



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 265 A5

⑤① Int. Cl.4: C 23 F 17/00
C 23 C 8/16
C 23 C 8/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 42/82

㉔ Anmeldungsdatum: 06.01.1982

㉓ Priorität(en): 06.02.1981 DE 3104112

㉒ Patent erteilt: 15.01.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1985

㉑ Inhaber:
M.A.N. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg
Aktiengesellschaft, München 50 (DE)

㉒ Erfinder:
Mühlratzer, August, Dr., Gilching (DE)
Zeilinger, Hans, Dr., Puchheim-Bahnhof (DE)
Stemmler, Bruno, Dr., Karlsfeld (DE)

㉒ Vertreter:
Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zollikerberg

⑤④ **Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen. Das Werkstück wird mechanisch und chemisch, mit Wasserstoff, vorbehandelt. Nach der Vorbehandlung schliesst sich ein Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 900 und 1000°C an. Als Oxidationsmittel dient vorzugsweise Wasserdampf mit einem Partialdruck von etwa 20 mbar. Die auf diese Weise erhaltene Oxidschicht bildet eine dichte Barrierschicht, die die Permeation von Wasserstoff und Tritium durch das Werkstück hemmt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten auf Gegenständen, bei dem der Gegenstand nach einer Vorbehandlung einem Oxidationsprozess unter erhöhter Temperatur unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Anwendung des Verfahrens für Gegenstände aus Hochtemperaturlegierungen der Gegenstand einer mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlung unterworfen wird und dass der anschliessende Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 900 und 1000°C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung in einer mechanischen und einer anschliessenden Glühbehandlung unter Wasserstoff besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Oberflächenbehandlung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die der Temperatur für den nachfolgenden Oxidationsprozess annähernd gleich ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel CO_2 ist und der CO_2 -Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar, ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel Wasserdampf ist und der Wasserdampf-Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 100 mbar, vorzugsweise etwa 20 mbar, ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise Edelgas, wie Argon oder Helium, über den zu beschichtenden Gegenstand geleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsdauer je nach gewünschter Schichtdicke zwischen 2 und 8 Stunden beträgt und die Oxidschichtdicke unter 4 μm , vorzugsweise 3 μm , liegt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, unter Anwendung eines Gegenstandes aus Nickelbasislegierung, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung etwa 3 Stunden mit H_2 bei 1000°C reduziert wird und anschliessend einem 4- bis 8stündigen Oxidationsprozess bei 1000°C mit etwa 20 mbar Wasserdampf in Edelgas unterworfen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und unter Anwendung eines Gegenstandes aus hochlegiertem Stahl, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung etwa 3 Stunden mit H_2 bei 1000°C reduziert wird und anschliessend einer 4- bis 8stündigen Oxidationsbehandlung bei etwa 1000°C unterworfen wird und dass die Oxidationsatmosphäre aus Wasserdampf, Wasserstoff und Argon besteht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und unter Anwendung eines Gegenstandes aus hochlegiertem Stahl, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung etwa 3 Stunden mit H_2 bei 1000°C reduziert wird und anschliessend einem 4- bis 8stündigen Oxidationsprozess bei 900 bis 950°C mit Wasserdampf in Edelgas unterworfen wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten auf einem metallischen Gegenstand, bei dem der Gegenstand nach einer Vorbehandlung einem Oxidationsprozess unter erhöhter Temperatur unterzogen wird.

Bei den Prozessen der nuklearen Kohlevergasung spielt die

Permeation eine wichtige Rolle. Aus Sicherheitsgründen ist es notwendig, die mit den Wasserstoff bzw. Tritium enthaltenden Arbeitsgasen in Verbindung kommenden Bauteile mit Schutzschichten zu versehen, die einen Durchtritt dieser Elemente verhindert sollen.

Eine bekannte Methode, Werkstoffe bzw. Gegenstände gegen den Eintritt von Fremdelementen zu schützen, besteht darin, die Oberfläche des entsprechenden Gegenstandes mit einer Oxidschicht zu versehen.

Bei dem bekannten Verfahren wird die Oxidschicht auf den Gegenstand einfach dadurch erhalten, dass der Gegenstand der Atmosphäre des betreffenden Vergasungsprozesses unter den dem Prozess zugrundeliegenden physikalischen Bedingungen ausgesetzt wird.

Ein derartiges Verfahren eignet sich jedoch nicht zur Anwendung auf Fälle, bei denen der Gegenstand extremen Bedingungen, insbesondere Wasserstoff bei hohen Temperaturen, ausgesetzt wird, wie es z.B. bei der nuklearen Kohlevergasung der Fall ist.

Die mit dem bekannten Verfahren hergestellten Schichten weisen keine ausreichende Dichtheit und ausserdem keine genügende mechanische Stabilität auf. Unter relativ geringen Beanspruchungen bilden sich nämlich bereits Risse in der Schutzschicht, oder die Schicht platzt sogar ab.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend zu verbessern, das die Oxidschicht einen wirkungsvollen Schutz gegen die Permeation von Fremdelementen, insbesondere Wasserstoff oder Tritium, auch bei hohen Temperaturen bietet.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass unter Anwendung eines Gegenstandes aus Hochtemperaturlegierungen der Gegenstand einer mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlung unterzogen wird und dass der anschliessende Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen etwa 900 und 1000°C durchgeführt wird.

Durch das niedrige Oxidationspotential ist eine selektive Oxidation möglich, mit der bei entsprechender Wahl des Partialdruckes des Oxidationsmittels erreicht werden kann, dass nur einzelne Elemente, vorzugsweise nur ein Element aus dem zu behandelnden Werkstoff, in den Oxidationsprozess eingeht.

Bei hochlegierten Stählen sowie Nickelbasislegierungen konnte durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens beobachtet werden, dass eine Oxidation desjenigen Bestandteiles stattfindet, der das Oxid mit dem niedrigsten Zersetzungsdruck bildet, nämlich Chrom. Durch das langsame Wachstum des Chromoxids wird eine gleichmässige Bildung der Oxidschicht erreicht. Diese Schichtbildung wurde auch dadurch begünstigt, dass in diesen Legierungen eine relativ gute Chrombeweglichkeit gegeben ist. Durch diese Chrombeweglichkeit erfolgt ein gewisser Nachschub von Chrom aus dem inneren Bereich an die Oberfläche, der zur Bildung einer weitaus kompakten Cr_2O_3 -Schutzschicht beiträgt.

Untersuchungen haben ergeben, dass diese Cr_2O_3 -Schicht einen gleichmässig dichten Überzug ergibt, der eine Permeation von Wasserstoff oder Tritium sowie von anderen Elementen in den Werkstoff in befriedigender Weise hemmt, und zwar auch bei sehr hohen Temperaturen. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass diese Oxidschicht gleichzeitig einen guten Schutz gegen Hochtemperaturoxidation, gegen Aufkohlung sowie gegen Schwefelwasserstoff-, Schwefeloxid- und Halogenkorrosion gibt. Die Cr_2O_3 -Schicht zeigt auch eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische Stabilität auf.

Die Qualität der Schutzschicht lässt sich weiterhin verbessern, indem der Gegenstand einer mechanischen Vorbehand-

lung, wie z.B. einer Kaltverformung, und anschliessend einer Glühbehandlung unter Wasserstoff unterworfen wird.

Die mechanische Behandlung, die Schleifen, Honen, Drehen oder Kugelstrahlen sein kann, bewirkt im Zusammenhang mit der nachfolgenden Temperaturbehandlung eine Verfeinerung der Korngrössen an der Gegenstandsfläche und damit eine Erhöhung der Chrombeweglichkeit. Diese wird in der anschliessenden chemischen Vorbehandlung dahingehend ausgenutzt, dass die durch den Wasserstoff im Glühvorgang hervorgerufene Cr-Segregation der Legierung eine bemerkenswerte Anreicherung von Chrom im Oberflächenbereich bewirkt. Auf einer derart vorbehandelten, für den Oxidationsvorgang direkt zugänglich gemachten chromangereicherten Oberfläche läuft eine über die Fläche annähernd homogen verteilte Oxidation ab, die zu einer sehr dichten und gut haftenden und damit mechanisch sehr stabilen Barrierschicht führt.

Der Glühvorgang wird vorzugsweise bei einer Temperatur durchgeführt, die der Temperatur für den nachfolgenden Oxidationsprozess annähernd gleich ist. Dieses hat den Vorteil, dass die beiden temperaturabhängigen Verfahrensschritte zügig hintereinander durchgeführt werden können.

Für den Oxidationsprozess kann CO_2 als Oxidationsmittel verwendet werden. Dadurch kann das Hilfsgleichgewicht $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ zur Herabsetzung des Sauerstoffpartialdruckes ausgenutzt werden.

Ein bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserdampf. Mit Wasserdampf kann unter dem Hilfsgleichgewicht $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ein noch niedrigeres Oxidationspotential als im Falle von CO_2 erreicht werden. Die Verwendung dieses Oxidationsmittels hat in Verbindung mit der Wasserstoffreduktion als Vorbehandlung den weiteren Vorteil, dass zwischen der chemischen Vorbehandlung und dem Oxidationsprozess kein Spülvorgang eingesetzt werden muss. Der hierbei während der Oxidation vorhandene Überschuss von Wasserstoff wirkt sich sogar noch positiv auf den Prozess aus, indem dieser Wasserstoff eine weitere Herabsetzung des Sauerstoff-Partialdruckes hervorruft.

Um eine Durchführung des Oxidationsprozesses unter vermindertem Druck und damit die Verwendung von Vakuumapparaten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, das Oxidationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise einem Edelgas, insbesondere Helium oder Argon, über den zu beschichtenden Gegenstand zu leiten. Das Oxidationsmittel kann dabei vorzugsweise in einem geschlossenen Kreislauf, aber auch in einer teilgeschlossenen oder offenen Betriebsweise geführt werden.

Bei der Verwendung von CO_2 als Oxidationsmittel wird ein Oxidationspotential von unter 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar, verwendet, während der Wasserdampfpartialdruck niedriger als 100 mbar ist, wobei diese Werte auf Normalbedingungen bezogen sind. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des Oxidationsprozesses mit Wasserdampf unter einem Partialdruck von etwa 20 mbar. Diese Bedingungen

lassen sich direkt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur erreichen.

Es ist vorteilhaft, wenn die Oxidschichtdicke unter $4\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $2\text{ }\mu\text{m}$, liegt. Eine derartige Schicht ist gegenüber Spannungen und anderweitigen Beanspruchungen resistent und demzufolge stabil.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Zur Beschichtung einer unter dem Warenzeichen «Hasteloy X» bzw. «Inconel 625» bekannten Nickelbasislegierung mit der Zusammensetzung: 22% Cr, 9% Mo, 19% Fe, Si, Mn, Rest Nickel, bzw. mit der Bezeichnung NiCr22Mo9Nb, wurden folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

- a) Zunächst wurde die Oberfläche mechanisch durch Schleifen (Körnung 320), Honen oder Kugelstrahlen vorbehandelt.
- b) Danach wurde der Gegenstand bei 1000°C 5 Stunden lang mit H_2 reduziert, und anschliessend mit Argon gespült.
- c) Hierauf wurde der Oxidationsprozess bei der gleichen Temperatur, also 1000°C , mit 20 mbar Wasserstoff in Argon eingeleitet.
- d) Nach einem 4stündigen Oxidationsprozess wurde eine dichte Cr_2O_3 -Schicht von 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$ erhalten.

Beispiel 2

Ein Gegenstand aus hochlegiertem Stahl mit 32% Ni, 20% Cr, 0,1% C, Al, Ti, Rest Fe wurde einer Vorbehandlung wie im Beispiel 1 [Verfahrensschritte a) und b)] unterzogen.

- c) Danach wurde die Oberfläche bei 900 bis 950°C mit 10 bis 20 mbar Wasserdampf in Argon oxidiert.
- d) Auch in diesem Fall konnte in 4 Stunden eine kompakte Chromoxidschicht von 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden.

Beispiel 3

Es wurde ein Gegenstand aus hochlegiertem Stahl wie im Beispiel 2 mit der gleichen Vorbehandlung verwendet, wobei jedoch nach der Glühbehandlung der Wasserstoff nicht entfernt, sondern für den Oxidationsprozess beibehalten wurde. Die Oxidation wurde bei 1000°C durch Hinzufügung von Wasserdampf in Argon eingeleitet.

Der Wasserdampf-Partialdruck betrug zwischen 10 bis 20 mbar und der des H_2 0,1 bis 0,8 bar. Die Schichtdicke nach 4 Oxidationsstunden betrug ebenfalls 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$.

Bei diesem Verfahren konnte gegenüber dem Beispiel 2 eine höhere Haftfestigkeit der Oxidschicht festgestellt werden. Das Beispiel 2 lässt sich dagegen bei niedrigeren Temperaturen durchführen.

In allen Fällen konnte festgestellt werden, dass die Oxidschicht eine hohe Stabilität hatte und einen bemerkenswerten Schutz gegen Wasserstoff- bzw. Tritiumpermeation bewirkte.