

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 029 101 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.2001 Patentblatt 2001/37

(21) Anmeldenummer: **98961067.0**

(22) Anmeldetag: **03.11.1998**

(51) Int Cl.7: **C23C 4/10**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE98/03205

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/23271 (14.05.1999 Gazette 1999/19)

(54) **ERZEUGNIS, INSBESONDERE BAUTEIL EINER GASTURBINE, MIT KERAMISCHER
WÄRMEDÄMMSCHICHT, UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

PRODUCT, ESPECIALLY A GAS TURBINE COMPONENT, WITH A CERAMIC HEAT INSULATING
LAYER, AND PROCESS FOR MAKING THE SAME

PRODUIT, EN PARTICULIER COMPOSANT D'UNE TURBINE A GAZ, A COUCHE
THERMO-ISOLANTE EN CERAMIQUE, ET PROCEDE POUR OBTENIR LADIT PRODUIT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **03.11.1997 DE 19748508**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.08.2000 Patentblatt 2000/34

(73) Patentinhaber:
• **SIEMENS AKTIENGESellschaft**
80333 München (DE)
• **Rolls-Royce Deutschland Ltd & Co KG**
15827 Dahlewitz (DE)

(72) Erfinder:
• **HEIMBERG, Beate**
D-45478 Mülheim (DE)
• **BEELE, Wolfram**
D-40883 Ratingen (DE)
• **KEMPTER, Karl**
D-81477 München (DE)
• **BAST, Ulrich**
D-81667 München (DE)
• **HAUBOLD, Thomas**
D-61273 Weinheim (DE)
• **HOFFMANN, Michael**
D-71032 Böblingen (DE)
• **ENDRISS, Axel**
D-76133 Karlsruhe (DE)
• **GREIL, Peter**
D-91085 Weisendorf (DE)
• **HONG, Chu-Wan**
D-91356 Kirchhehrenbach (DE)

• **ALDINGER, Fritz**
D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE)
• **SEIFERT, Hans-J.**
D-70197 Stuttgart (DE)

(74) Vertreter: **Zedlitz, Peter, Dipl.-Inf.**
Patentanwalt,
Postfach 22 13 17
80503 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 223 083 DE-A- 3 543 802
US-A- 5 032 557

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no.**
068 (C-1161), 4. Februar 1994 & JP 05 279832 A
(HITACHI LTD), 26. Oktober 1993
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no.**
512 (C-0898), 26. Dezember 1991 & JP 03 226553
A (NIPPON STEEL CORP), 7. Oktober 1991
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no.**
581 (C-1012), 21. Dezember 1992 & JP 04 231451
A (NIPPON STEEL CORP;OTHERS: 03), 20.
August 1992
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no.**
581 (C-1012), 21. Dezember 1992 & JP 04 231452
A (NIPPON STEEL CORP;OTHERS: 03), 20.
August 1992
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no.**
207 (C-0941), 18. Mai 1992 & JP 04 036453 A
(NIPPON STEEL CORP;OTHERS: 02), 6. Februar
1992

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 029 101 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis, welches einem heißen, aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper, der eine ein Anbin-

[0002] In der US-PS 4,585,481 ist eine Schutzschicht zum Schutz eines metallischen Substrats aus einer Superlegierung gegen Hochtemperatur-Oxidation und -Korrosion angegeben. Für die Schutzschichten findet eine MCrAlY-Legierung Anwendung. Diese Schutzschicht weist 5 bis 40% Chrom, 8 bis 35% Aluminium, 0,1 bis 2% eines sauerstoffaktiven Elements aus der Gruppe IIIB des Periodensystems einschließlich der Lanthanide und Actinide sowie Mischungen davon, 0,1 bis 7% Silizium, 0,1 bis 3% Hafnium sowie einen Rest umfassend Nickel und/oder Kobalt angegeben (Die prozentualen Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent). Die entsprechenden Schutzschichten aus MCrAlY-Legierungen werden gemäß der US-PS 4,585,481 mittels eines Plasmaspritzverfahrens aufgebracht.

[0003] In der US-PS 4,321,310 ist eine Gasturbinenkomponente beschrieben, die einen Grundkörper aus einer Nickel-Basis-Superlegierung MAR-M-200 aufweist. Auf den Grundwerkstoff ist eine Schicht aus einer MCrAlY-Legierung, insbesondere einer NiCoCrAlY-Legierung mit 18% Chrom, 23% Kobalt, 12,5% Aluminium, 0,3% Yttrium und einem Rest aus Nickel aufgebracht. Diese Schicht aus der MCrAlY-Legierung weist eine polierte Oberfläche auf, auf die eine Aluminiumoxidschicht aufgebracht ist. Auf diese Aluminiumoxidschicht ist eine keramische Wärmedämmschicht aufgebracht, welche eine stengelförmige Struktur aufweist. Durch diese kolumnare Mikrostruktur der Wärmedämmschicht stehen die Kristallsäulen senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers. Als keramischer Werkstoff wird stabilisiertes Zirkonoxid angegeben.

[0004] In der US-PS 5,236,787 ist angegeben, zwischen dem Grundkörper und einer keramischen Wärmedämmschicht eine Zwischenschicht einzubringen, die aus einer Metall-Keramik-Mischung besteht. Dadurch soll der metallische Anteil dieser Zwischenschicht zum Grundkörper hin zunehmen und zur Wärmedämmschicht abnehmen. Umgekehrt soll entsprechend der keramische Anteil in Nähe des Grundkörpers niedrig, in Nähe der Wärmedämmschicht hoch sein. Als Wärmedämmschicht wird ein durch Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid mit Anteilen von Ceroxid angegeben. Durch die Zwischenschicht soll eine Anpassung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen metallischem Grundkörper und keramischer Wärmedämmschicht erreicht werden.

[0005] In der US-PS 4,764,341 ist das Anbinden einer

dünnen Metallschicht auf einer Keramik für die Herstellung von elektrischen Schaltkreisen, sogenannten gedruckten Schaltungen, beschrieben. Für die Metallschicht werden Nickel, Kobalt, Kupfer sowie Legierungen dieser Metalle verwendet. Zur Anbindung der Metallschicht an ein keramisches Substrat wird auf das keramische Substrat ein Zwischenoxid, wie Aluminiumoxid, Chromoxid, Titanoxid oder Zirkonoxid, aufgebracht, welches bei einer hinreichend hohen Temperatur durch Oxidation ein ternäres Oxid unter Einbeziehung eines Elementes der metallischen Beschichtung bildet.

[0006] In der GB 2 286 977 A1 ist eine Zusammensetzung für eine anorganische Beschichtung beschrieben, wobei die Beschichtung auf einen niedrig legierten Stahl aufgebracht wird und eine Hochtemperaturbeständigkeit besitzt. Die Haupteigenschaft der Beschichtung ist ihre Korrosionsfestigkeit, die durch Einbindung von Eisen in die Beschichtung erreicht wird. Die Beschichtung weist vor einer chemischen Reaktion Metalloxide auf, die sich bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C in Spinelle umwandeln.

[0007] Aus der US-PS 4,971,839 ist eine Hochtemperaturschutzschicht umfassend ein metallisches Mischoxidsystem bekannt, welches eine Perowskitstruktur mit der chemischen Strukturformel $A_{1-x}B_xMO_3$ aufweist. Hierin ist A ein Metall der Gruppe IIIB des Periodensystems, B ein Metall der Hauptgruppe II (Erdalkalimetalle) des Periodensystems und M ein Metall aus einem der Gruppen VIb, VIIb und VIIIb des Periodensystems. Der Stöchiometriefaktor X liegt hierbei zwischen 0 und 0,8. Die Beschichtung wird hierbei auf einen temperaturbeständigen Stahl oder eine Legierung für den Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 600 °C verwendet, insbesondere für ein Bauteil einer Gasturbine. Vorzugsweise wird ein austenitisches Material basierend auf Nickel, Kobalt oder Eisen als Grundwerkstoff für das Bauteil der Gasturbine verwendet.

[0008] In dem Artikel "On the development of plasma-sprayed thermal barrier coatings" von R. Sivakumar und M.P.Srivastava in: Oxidation of metals, Vol. 20, Nos. 3/4, 1983, sind verschiedene Beschichtungen, die ein Zirkonat aufweisen, angegeben. Diese Beschichtungen sind auf Bauteilen aus Nimonic-75 und alternativ einer Haftschrift der Art CoCrAlY mittels Plasmaspritzens aufgebracht. Es sind Ergebnisse betreffend Calciumzirkonate und Magnesiumzirkonate bei einer zyklischen Temperaturbelastung angegeben.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Erzeugnis mit einem metallischen Grundkörper und einer darauf angebundenen Wärmedämmschicht, insbesondere mit einem metallischen Mischoxidsystem, anzugeben.

[0010] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bisher eingesetzte keramische Wärmedämmschichten trotz Einsatz von beispielsweise teilstabilisiertem Zirkonoxid einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, der nur etwa maximal 70% der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten

Grundkörper, insbesondere aus einer Superlegierung, besitzt. Durch den gegenüber dem metallischen Grundkörper geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizient resultieren bei Beaufschlagung mit einem heißen Gas thermische Spannungen. Um bei wechselnder thermischer Belastung solche resultierenden Spannungen entgegenzuwirken, ist eine dehnungstolerante Mikrostruktur der Wärmedämmschicht erforderlich, z.B. durch Einstellung einer entsprechenden Porosität oder einer stengelförmigen Struktur der Wärmedämmschicht. Zusätzlich können bei einer aus dem Stand der Technik bekannten Wärmedämmschicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid mit Stabilisatoren wie Yttriumoxid, Ceroxid und Lanthanoxid Spannungen auftreten, die aus einer thermisch bedingten Phasenumwandlung (tetragonal in monoklin und kubisch) resultieren. Auch bei einer damit verbundenen Volumenänderung ist eine maximale zulässige Oberflächentemperatur für Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid gegeben.

[0011] Erfindungsgemäß wird die auf ein Erzeugnis gerichtete Aufgabe dadurch gelöst, daß die keramische Wärmedämmschicht ein metallisches Mischoxidsystem umfassend Lanthanaluminat und/oder Kalziumzirkonat aufweist. Die Wärmedämmschicht ist unmittelbar oder mittelbar durch eine Haftvermittlerschicht an den Grundkörper angebunden. Die Anbindung erfolgt vorzugsweise über eine Oxidschicht, welche z.B. durch Oxidation des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht gebildet ist. Die Anbindung kann auch oder zusätzlich über eine mechanische Verklammerung, z.B. durch eine Rauigkeit des Grundkörpers oder der Haftvermittlerschicht, erfolgen.

[0012] Diese Wärmedämmschichten dienen der Verlängerung der Lebensdauer von heißgasbeaufschlagten Erzeugnissen, insbesondere Bauteilen in Gasturbinen, wie Schaufeln und Hitzeschilder. Die Wärmedämmschicht besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Schmelzpunkt sowie eine chemische Inertheit. Unter einem Lanthanaluminat wird hierbei auch ein Mischoxid, insbesondere mit Perowskitstruktur, verstanden, bei dem das Lanthan teilweise durch ein Substitutelement ersetzt ist. Gegebenenfalls ist es hierbei möglich, daß das Aluminium durch ein weiteres Substitutelement zumindest teilweise ersetzt ist. Für das betreffende Lanthanaluminat läßt sich eine chemische Strukturformel der Art $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Al}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_3$ angeben. M steht hierbei für ein Substituts-Element, welches vorzugsweise aus der Gruppe der Lanthaniden (seltene Erden) stammt. N steht z.B. für Chrom. Weiter bevorzugt ist das Substitutelement hierbei Gadolinium (Gd). Der Substitutsfaktor X kann hierbei bis zu 0,8 betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5. Im Bereich von 0,5 weist die Wärmeleitfähigkeit eines solchen Lanthanaluminats ein Minimum auf, so daß die Wärmedämmschicht hiermit eine besonders geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Der Substitutsfaktor y liegt vorzugsweise im Bereich von 0.

[0013] Zusätzlich oder alternativ weist das metalli-

sche Mischoxidsystem Kalziumzirkonat, vorzugsweise in einer Perowskitstruktur, auf, wobei das Kalzium teilweise durch zumindest ein Substitutelement, insbesondere Strontium (Sr) oder Barium (Ba) ersetzt ist. Für ein solches Kalziumzirkonat läßt sich eine chemische Strukturformel der Art $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{1-y}\text{MyO}_3$ angeben. Der Substitutsfaktor X ist hierbei größer als Null bis 1, insbesondere größer als 0,2, und kleiner als 0,8, und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5. In diesem Bereich hat ein solches Kalziumzirkonat ebenfalls ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit, so daß hierdurch auch die Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht besonders gering ist. Es ist ebenfalls möglich, ein Mischoxidsystem mit Bariumzirkonat oder Strontiumzirkonat zu verwenden. $(\text{Ba}_{1-x}\text{X}_x\text{Zr}_{1-y}\text{MyO}_3, \text{Sr}_{1-x}\text{X}_x\text{Zr}_{1-y}\text{MyO}_3)$, mit X; Ca, Sr bzw. Ba. M kann hierbei für Ti oder Hf stehen.

[0014] Im folgenden werden die Lanthanaluminate sowie die Kalzium-, Strontium oder Bariumzirkonat-Mischkristalle als ternäres Oxid bzw. pseudoternäres Oxid bezeichnet.

[0015] Ein ternäres Oxid bezeichnet hierbei ein Oxid, bei dem Sauerstoff (Anionen) mit zwei weiteren Elementen (Kationen) verbunden ist. Unter einem pseudoternären Oxid wird eine Substanz verstanden, die an sich Atome von mehr als zwei verschiedenen chemischen Elementen (Kationen) aufweist. Hierbei gehören diese Atome (Kationen) aber nur zu zwei unterschiedlichen Elementgruppen, wobei die Atome der einzelnen Elemente in jeweils einer der drei unterschiedlichen Elementgruppen in kristallographischer Hinsicht gleich wirkend sind.

[0016] Vorzugsweise basiert das ternäre Oxid auf Elementen, die Materialien der Stoffgruppe Perowskite bilden, wobei eine entsprechende Mischkristallbildung und Mikrostrukturmodifikation ermöglicht ist. Hierbei können die beiden unterschiedlichen valenzbedingten Formen der Perowskite, nämlich Perowskit A ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) und Perowskit B ($\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$), auftreten. Beschichtungswerkstoffe mit einer Perowskitstruktur haben die allgemeine chemische Strukturformel ABO_3 . Hierbei sind die Ionen, welche durch den Platzhalter A gekennzeichnet sind, gegenüber den Ionen, die durch den Platzhalter B bezeichnet sind, kleiner. Die Perowskitstruktur weist vier Atome in einer Elementarzelle auf. Die Perowskitstruktur läßt sich dadurch charakterisieren, daß die größeren B-Ionen und die O-Ionen zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, in der 1/4 der oktaedrischen Lücken mit A-Ionen besetzt sind. Die B-Ionen werden von jeweils 12 O-Ionen in Form eines Kubo-Oktaeders koordiniert, den O-Ionen sind jeweils vier B-Ionen und zwei A-Ionen benachbart.

[0017] Das ternäre Oxid ist vorzugsweise Lanthanaluminat (LaAlO_3) oder Kalziumzirkonat (CaZrO_3). Diese ternären Oxide haben eine geringe Sinterneigung, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Darüber hinaus verfügen sie über eine hohe Phasenstabilität und einen hohen Schmelzpunkt.

[0018] Der thermische Ausdehnungskoeffizient des ternären Oxides liegt vorzugsweise zwischen $7 \times 10^{-6}/K$ und $17 \times 10^{-6}/K$. Die Wärmeleitfähigkeit liegt vorzugsweise zwischen 1,0 und 4,0 W/mK. Die angegebenen Wertebereiche für Ausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit gelten für Körper aus einem ternären porenfreien Werkstoff. Durch gezielt eingebrachte Porositäten kann die Wärmeleitfähigkeit weiter verringert werden. Die Schmelztemperatur beträgt hierbei deutlich mehr als 1750 °C.

[0019] Kalziumzirkonat (CaZrO_3) hat einen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperatur zwischen 500 und 1500 °C von $15 \times 10^{-6}/K$ und eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 1,7 W/mK. Lanthanaluminat (LaAlO_3) hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $10 \times 10^{-6}/K$ bei einer Temperatur im Bereich von ca. 500 bis 1500 °C. Die Wärmeleitfähigkeit liegt bei etwa 4,0 W/mK. Lanthanaluminat sowie Kalziumzirkonat lassen sich als Perowskit durch konventionelle Methoden, wie beispielsweise die sogenannte Mixed-Oxide-Methode synthetisieren. Bereits nach etwa 3 Stunden Reaktionsglühen (1400 °C bei CaZrO_3 ; 1700 °C bei LaAlO_3) an Luft liegt das ternäre Oxid im wesentlichen phasenrein vor. Durch eine vollständige Umsetzung des bei der Herstellung eingesetzten Lanthanoxides (La_2O_3) wird sicher eine Zweiphasigkeit vermieden. Kalziumzirkonat eignet sich insbesondere durch seine leichte Herstellbarkeit, seine günstigen Phasen bzw. eine variable Kristallchemie, d.h. insbesondere einen Austausch von Zirkon durch Titan und Hafnium aus. Darüber hinaus ist es spritzfähig. Lanthanaluminat hat eine geringe Sinterneigung sowie günstige Haftbedingungen, die insbesondere durch das Aluminium hervorgerufen werden.

[0020] Das Mischoxidsystem kann ein weiteres Oxid aufweisen, wobei die keramische Wärmedämmschicht, die eine höhere Oberflächentemperatur und eine höhere Einsatzdauer als eine Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid zulässt. Das weitere Oxid kann Calciumoxid (CaO) oder Zirkonoxid (ZrO_2) oder eine Mischung daraus sein, insbesondere dann, wenn das ternäre Oxid Kalziumzirkonat ist.

[0021] Weiterhin kann das ternäre Oxid als zusätzliches Oxid Magnesiumoxid (MgO) oder Strontiumoxid (SrO) aufweisen. Es ist ebenfalls möglich, daß das ternäre Oxid als Oxid Yttriumoxid (Y_2O_3), Scandiumoxid (Sc_2O_3) oder ein Oxid der Seltenen Erden sowie eine Mischung aus diesen Oxiden aufweist.

[0022] Das Lanthanaluminat kann als weiteres Oxid Aluminiumoxid zusammen mit Zirkonoxid und gegebenenfalls weiterhin mit Yttriumoxid aufweisen. Alternativ kann das Mischoxidsystem mit dem ternären Oxid zusätzlich Hafniumoxid (HfO_2) und/oder Magnesiumoxid (MgO) aufweisen.

[0023] Die Haftvermittlerschicht ist vorzugsweise eine Legierung umfassend eines der Elemente des metallischen Mischoxidsystems, insbesondere ternären Oxids, beispielsweise Lanthan, Zirkon, Aluminium oder andere. Als Haftvermittlungsschicht eignet sich insbe-

sondere bei Verwendung eines Grundkörpers aus einer Nickelbasis-Kobaltbasis, oder Chrombasis-Superlegierung eine Legierung der Art MCrAlY . Hierbei steht M für eines der Elemente oder mehrere Elemente der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt oder Nickel, Cr für Chrom und Al für Aluminium. Y steht für Yttrium, Cer, Scandium oder ein Element der Gruppe IIIb des Periodensystems sowie der Aktiniden oder Lanthaniden. Die MCrAlY -Legierung kann weitere Elemente, z.B. Rhenium, aufweisen.

[0024] Das Erzeugnis ist vorzugsweise ein Bauteil einer thermischen Maschine, insbesondere einer Gasturbine. Es kann eine Turbinenlaufschaufel, eine Turbinenleitschaufel oder ein Hitzeschild einer Brennkammer sein. Mit einer erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht ist insbesondere bei Gasturbinenschaufeln bei Vollastbetrieb der Gasturbine auch bei einer Betriebstemperatur von 1250 °C an der Oberfläche der Wärmedämmschicht eine Standzeit größer als die konventioneller Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid erreichbar. Ein ternäres Oxid, insbesondere als Perowskit, erfährt keine Phasenumwandlung bei der Betriebstemperatur der Gastemperatur, die über 1250 °C, insbesondere bis etwa 1400 °C betragen kann.

[0025] Vorzugsweise erfolgt die Aufbringung der Wärmedämmschicht durch atmosphärisches Plasmaspritzen, insbesondere mit einer vorgebbaren Porosität. Es ist ebenfalls möglich, das metallische Mischoxidsystem mittels eines geeigneten Aufdampfverfahrens, eines geeigneten PVD-Verfahrens (Physical Vapour Deposition), insbesondere eines reaktiven PVD-Verfahrens, aufzubringen. Bei Aufbringen der Wärmedämmschicht mittels eines Aufdampfverfahrens, z.B. eines Elektronenstrahl-PVD-Verfahrens, wird, falls erforderlich, auch eine Stengelstruktur erreicht. Bei einem reaktiven PVD-Verfahren erfolgt eine Reaktion, insbesondere eine Umwandlung, der einzelnen Bestandteile eines ternären Oxids oder eines pseudoternären Oxids, erst während des Beschichtungsprozesses, insbesondere unmittelbar beim Auftreffen auf das Erzeugnis. Bei einem nicht reaktiven Aufdampfverfahren werden die bereits vorreagierten Produkte, insbesondere die ternären Oxide mit Perowskitstruktur, verdampft und scheiden sich wieder aus dem Dampf auf dem Erzeugnis ab. Die Verwendung vorreagerter Produkte ist insbesondere bei Anwendung eines Plasmaspritz-Verfahrens besonders vorteilhaft.

[0026] Anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele wird das Erzeugnis mit der Wärmedämmschicht näher erläutert. Es zeigen:

FIG 1 Eine perspektivische Darstellung einer Gasturbinenlaufschaufel,

FIG 2, 3 jeweils einen Ausschnitt eines Querschnitts durch die Turbinenschaufel analog Figur 1,

FIG 4 eine Darstellung des Phasendiagramms von Lanthanaluminat bei Zusatz von Lanthanoxid und Aluminiumoxid, und

FIG 5 das Phasendiagramm für Kalziumzirkonat bei Zusatz von Zirkonoxid und Kalziumoxid.

[0027] Die in Figur 1 dargestellte Gasturbinenlaufschaukel 3 weist einen metallischen Grundkörper 1 aus einer Nickelbasis-Kobaltbasis, oder Chrombasis-Superlegierung auf. Zwischen einem Schaukelfuß 10 und einem Dichtband 8 erstreckt sich ein beschichtetes Schaukelblatt 9. Auf den Grundkörper 1 ist gemäß Figur 2 eine Haftvermittlerschicht 2 aufgebracht. Die Haftvermittlerschicht 2 kann eine Legierung der Art MCrAlY sein umfassend Chrom, Aluminium, Yttrium, Lanthan und/oder Zirkon sowie einen Rest aus einem Element oder mehreren Elementen aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel. Auf der Haftvermittlungsschicht 2 ist eine Wärmedämmschicht 4 mit einem metallischen Mischoxidsystem aufgebracht. Das Mischoxidsystem weist hierbei vorzugsweise Lanthanaluminat (LaAlO_3) auf, wobei das Lanthan teilweise durch z. B. Gadolinium ersetzt sein kann. Das Mischoxidsystem kann auch alternativ Kalziumzirkonat mit einer Teils substituierung des Kalziums durch Strontium ($\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$) aufweisen. Dem ternären Oxid (LaAlO_3 , $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$) vorzugsweise ein weiteres Oxid, wie Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, beigemischt. Zwischen der Haftvermittlungsschicht 2 und der Wärmedämmschicht 4 ist die Oxidschicht 5 mit dem Anbindungsoxid gebildet. Das Anbindungsoxid entsteht vorzugsweise durch eine Oxidation der Haftvermittlungsschicht 2, welches bei Vorhandensein von Lanthan zu einem Anteil von Lanthanoxid, bei Zirkon zu einem Anteil von Zirkonoxid etc. führt. Durch die Oxidschicht 5 erfolgt eine gute Anbindung der Wärmedämmschicht 4 über die Haftvermittlungsschicht 2 an den metallischen Grundkörper 1. An einer äußeren Oberfläche 6 der Wärmedämmschicht 4 strömt bei einem Einsatz der Gasturbinenlaufschaukel 1 in einer nicht näher dargestellten Gasturbine ein heißes aggressives Gas 7 vorbei, welches durch die keramische Wärmedämmschicht 4 und die Haftvermittlungsschicht 2 wirksam von dem metallischen Grundkörper 1 ferngehalten wird. Hierdurch wird selbst bei wechselnden thermischen Belastungen der Gasturbinenlaufschaukel eine hohe Standzeit erreicht.

[0028] In Figur 3 ist ein Schichtsystem analog zu Figur 2 dargestellt, bei dem auf den Grundkörper 1 eine Haftvermittlerschicht 2 und darauf die Wärmedämmschicht 4 aufgebracht ist. Die Haftvermittlerschicht 2 weist hierbei eine so raue Oberfläche auf, daß die Wärmedämmschicht 4 im wesentlichen ohne eine chemische Anbindung durch eine mechanische Verklammerung an die Haftvermittlerschicht 2 und damit an den Grundkörper 1 angebunden ist. Eine solche Rauigkeit einer Oberfläche 11 der Haftvermittlerschicht 2 kann bereits durch

das Aufbringen der Haftvermittlerschicht 2, beispielsweise durch Vakuumspritzen (Plasma-Spritzen), erfolgen. Insbesondere beim Plasmaspritzen werden auf das Erzeugnis bereits vorreagierte Produkte (z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{AlO}_3$ oder $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$) aufgebracht. Das heißt, die Produkte werden in einem Arbeitsschritt vor der eigentlichen Beschichtung hergestellt und dann im wesentlichen ohne weitere chemische Reaktionen und Umwandlungen auf das Erzeugnis 3 aufgebracht. Eine unmittelbare Anbringung der Wärmedämmschicht 4 an den metallischen Grundkörper 1 kann hierbei auch durch eine entsprechende Rauigkeit des metallischen Grundkörpers 1 erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, zwischen der Haftvermittlerschicht 2 und der Wärmedämmschicht 4 eine zusätzliche Anbindungsschicht beispielsweise mit einem Aluminiumnitrid oder einem Chromnitrid aufzubringen.

[0029] Gemäß dem in Figur 4 dargestellten Phasendiagramm von Lanthanaluminat und dem in Figur 5 dargestellten Phasendiagramm von Calciumzirkonat ist erkennbar, daß bei geeigneter Wahl der Zusätze an Oxiden eine Schmelztemperatur von deutlich oberhalb 1750°C sowie eine hohe Phasenstabilität ohne Phasenübergang bei Betriebstemperaturen von über 1250°C gegeben ist.

Patentansprüche

1. Erzeugnis (3), welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (1), auf den eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufgebracht ist, die ein metallisches Mischoxidsystem umfassend ein Lanthanaluminat aufweist.
2. Erzeugnis (3) nach Anspruch 1, bei dem das Lanthan in dem Lanthanaluminat teilweise durch zumindest ein Substitutelement ersetzt ist.
3. Erzeugnis (3) nach Anspruch 2, bei dem das zumindest eine Substitutelement aus der Gruppe der Lanthanide stammt, insbesondere Gadolinium (Gd) ist.
4. Erzeugnis (3), welches einem heißen aggressiven Gas aussetzbar ist, mit einem metallischen Grundkörper (1), auf den eine keramische Wärmedämmschicht (4) aufgebracht ist, die ein metallisches Mischoxidsystem aufweist, umfassend ein Kalziumzirkonat, in dem Kalzium teilweise durch zumindest ein Element, insbesondere Strontium (Sr), ersetzt ist.
5. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Substitutelement bis 0,8, vorzugsweise 0,5, des Lanthans bzw. des Kalziums ersetzt.

6. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das metallische Mischoxidsystem ein weiteres Oxid aufweist.
7. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zwischen Grundkörper (1) und Wärmedämmschicht (4) eine ein Anbindungsoxid bildende Haftvermittlerschicht (2) angeordnet ist.
8. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Haftvermittlerschicht (2) eine Legierung umfassend eines der Elemente des metallischen Mischoxidsystems ist.
9. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der metallische Grundkörper (4) eine Superlegierung auf Basis von Nickel, Kobalt und/oder Chrom aufweist.
10. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** eine Ausgestaltung als Bauteil einer thermischen Maschine, insbesondere einer Gasturbine.
11. Erzeugnis (3) nach Anspruch 10, **gekennzeichnet**, durch eine Ausgestaltung als Turbinenlaufschaufel, Turbinenleitschaufel oder Hitzeschild eine Brennkammer.
12. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient α des ternären Oxides zwischen $7 \cdot 10^{-6}/K$ und $17 \cdot 10^{-6}/K$ beträgt.
13. Erzeugnis (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmeleitfähigkeit des ternären Oxides zwischen 1,0 W/mK und 4,0 W/mK beträgt.
14. Verfahren zur Herstellung eine Wärmedämmschicht auf einem Erzeugnis mit einem metallischen Grundkörper, wobei mittels Plasmaspritzens oder einem Aufdampfverfahren ein vorreagiertes metallisches Mischoxidsystem umfassend ein Lanthanaluminat und/oder ein Kalziumzirkonat, in dem Kalzium teilweise durch zumindest ein Element, insbesondere Strontium (Sr), ersetzt ist, aufgebracht wird.
2. Product (3) according to Claim 1, in which the lanthanum in the lanthanum aluminate is partially replaced by at least one substitute element.
3. Product (3) according to Claim 2, in which the at least one substitute element comes from the lanthanide group, and is in particular gadolinium (Gd).
4. Product (3) which can be exposed to a hot aggressive gas, having a metallic base body (1), applied to which there is a ceramic thermal barrier layer (4) which contains a mixed metal oxide system comprising a calcium zirconate, in which calcium is partially replaced by at least one element, in particular strontium (Sr).
5. Product (3) according to one of the preceding claims, in which the substitute element replaces up to 0.8, preferably 0.5, of the lanthanum or calcium, respectively.
6. Product (3) according to one of the preceding claims, in which the mixed metal oxide system contains a further oxide.
7. Product (3) according to one of the preceding claims, in which an adhesion promoter layer (2) forming a bonding oxide is arranged between the base body (1) and the thermal barrier layer (4).
8. Product (3) according to one of the preceding claims, in which the adhesion promoter layer (2) is an alloy comprising one of the elements of the mixed metal oxide system.
9. Product (3) according to one of the preceding claims, in which the metal base body (4) contains a superalloy based on nickel, cobalt and/or chromium.
10. Product (3) according to one of the preceding claims, **characterized by** configuration as a component of a heat engine, in particular a gas turbine.
11. Product (3) according to Claim 10, **characterized by** configuration as a turbine rotor blade, turbine guide vane or heat shield of a combustion chamber.
12. Product (3) according to one of the preceding Claims, **characterized in that** the coefficient of thermal expansion α of the ternary oxide is between $7 \cdot 10^{-6}/K$ and $17 \cdot 10^{-6}/K$.
13. Product (3) according to one of the preceding Claims, **characterized in that** the thermal conductivity of the ternary oxide is between 1.0 W/mK and 4.0 W/mK.

Claims

1. Product (3) which can be exposed to a hot aggressive gas, having a metallic base body (1), applied to which there is a ceramic thermal barrier layer (4) which contains a mixed metal oxide system comprising a lanthanum aluminate.

14. Process for the production of a thermal barrier layer on a product having a metallic base body, a prereacted mixed metal oxide system comprising a lanthanum aluminate and/or calcium zirconate, in which calcium is partially replaced by at least one element, in particular strontium (Sr), is applied by means of plasma spraying or an evaporation coating process.

Revendications

1. Produit (3) qui peut être soumis à un gaz agressif chaud comprenant un corps (1) de base métallique sur lequel est déposée une couche (4) calorifuge en céramique, qui comporte un système métallique d'oxyde mixte comprenant un aluminate de lanthane.

2. Produit (3) suivant la revendication 1, dans lequel le lanthane de l'aluminate de lanthane est remplacé partiellement par au moins un élément de remplacement.

3. Produit (3) suivant la revendication 2, dans lequel le au moins un élément de remplacement provient du groupe des lanthanides et est notamment le gadolinium (Gd).

4. Produit (3) qui peut être soumis à un gaz agressif chaud, comprenant un corps (1) de base métallique sur lequel est déposée une couche (4) calorifuge en céramique, qui comporte un système métallique d'oxyde mixte comprenant un zirconate de calcium, dans lequel le calcium est remplacé en partie par au moins un élément, notamment par du strontium (Sr).

5. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel l'élément de remplacement remplace jusqu'à 0,8, et de préférence 0,5, du lanthane ou du calcium.

6. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel le système métallique d'oxyde mixte comporte un oxyde supplémentaire.

7. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel il est prévu entre le corps (1) de base et la couche (4) calorifuge une couche (2) d'accrochage formant un oxyde de liaison.

8. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche (2) d'accrochage est un alliage comprenant l'un des éléments du système métallique d'oxyde mixte.

9. Produit (3) suivant l'une des revendications précé-

dentes, dans lequel le corps (4) de base métallique comporte un superalliage à base de nickel, de cobalt et/ou de chrome.

- 5 10. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** une conformation en élément d'une machine thermique, notamment d'une turbine à gaz.

- 10 11. Produit (3) suivant la revendication 10, **caractérisé par** une conformation en aube mobile de turbine, en aube directrice de turbine ou en bouclier thermique d'une chambre de combustion.

- 15 12. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le coefficient α de dilatation thermique de l'oxyde ternaire est compris entre $7 \cdot 10^{-6}/K$ et $17 \cdot 10^{-6}/K$.

- 20 13. Produit (3) suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conductivité calorifique de l'oxyde ternaire est comprise entre 1,0 W/mK et 4,0 W/mK.

- 25 14. Procédé de fabrication d'une couche calorifuge sur un produit comportant un corps de base métallique qui consiste à déposer, au moyen d'une pulvérisation par plasma ou par un procédé de dépôt en phase vapeur, un système métallique d'oxyde mixte ayant prééagi et comprenant un aluminate de lanthane et/ou un zirconate de calcium, dans lequel du calcium est remplacé partiellement par au moins un élément, notamment par du strontium (Sr).

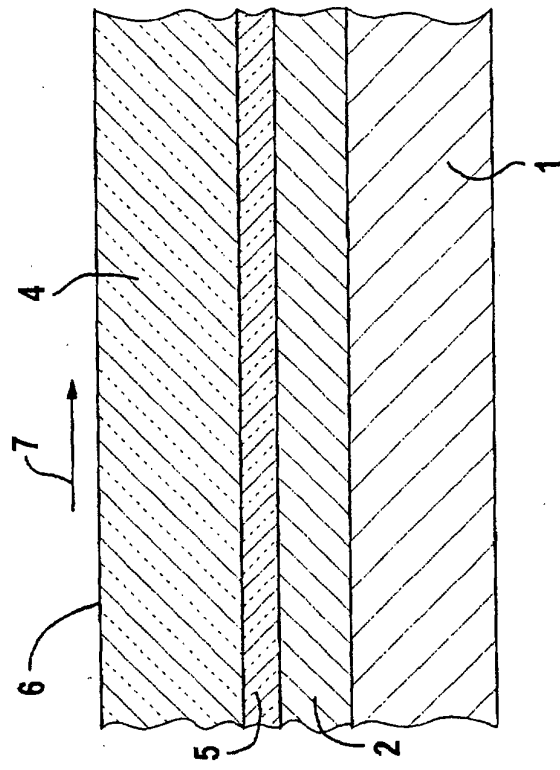
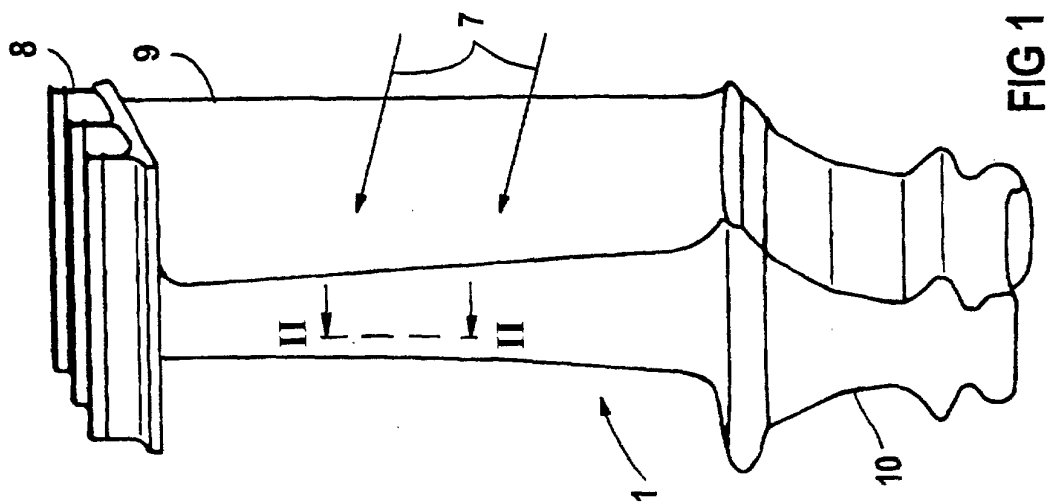
35

40

45

50

55



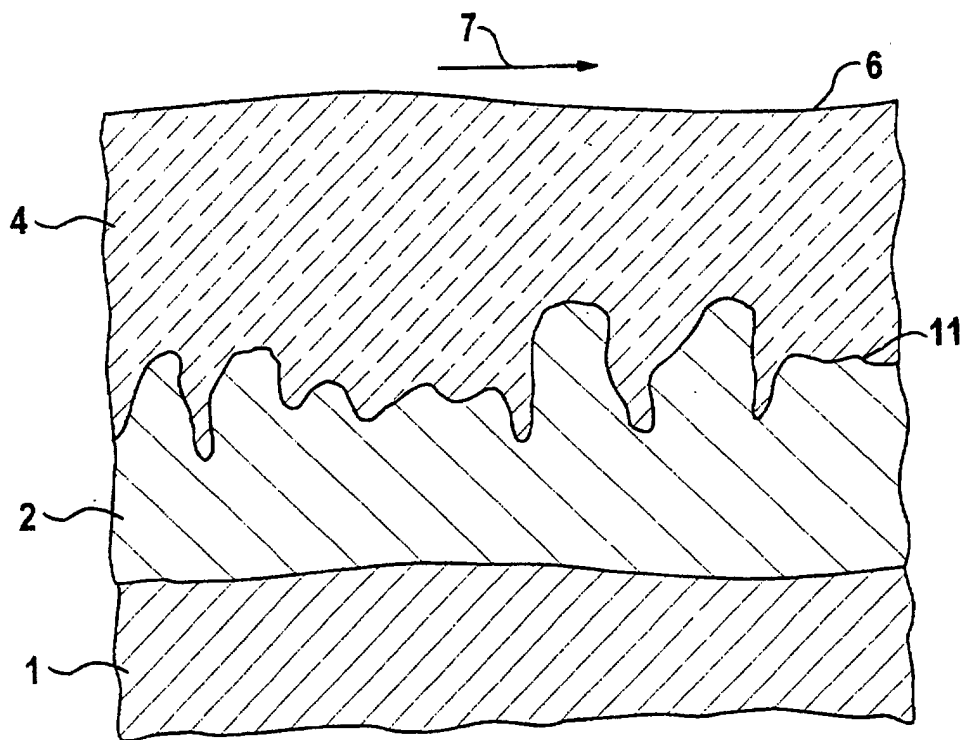


FIG 3

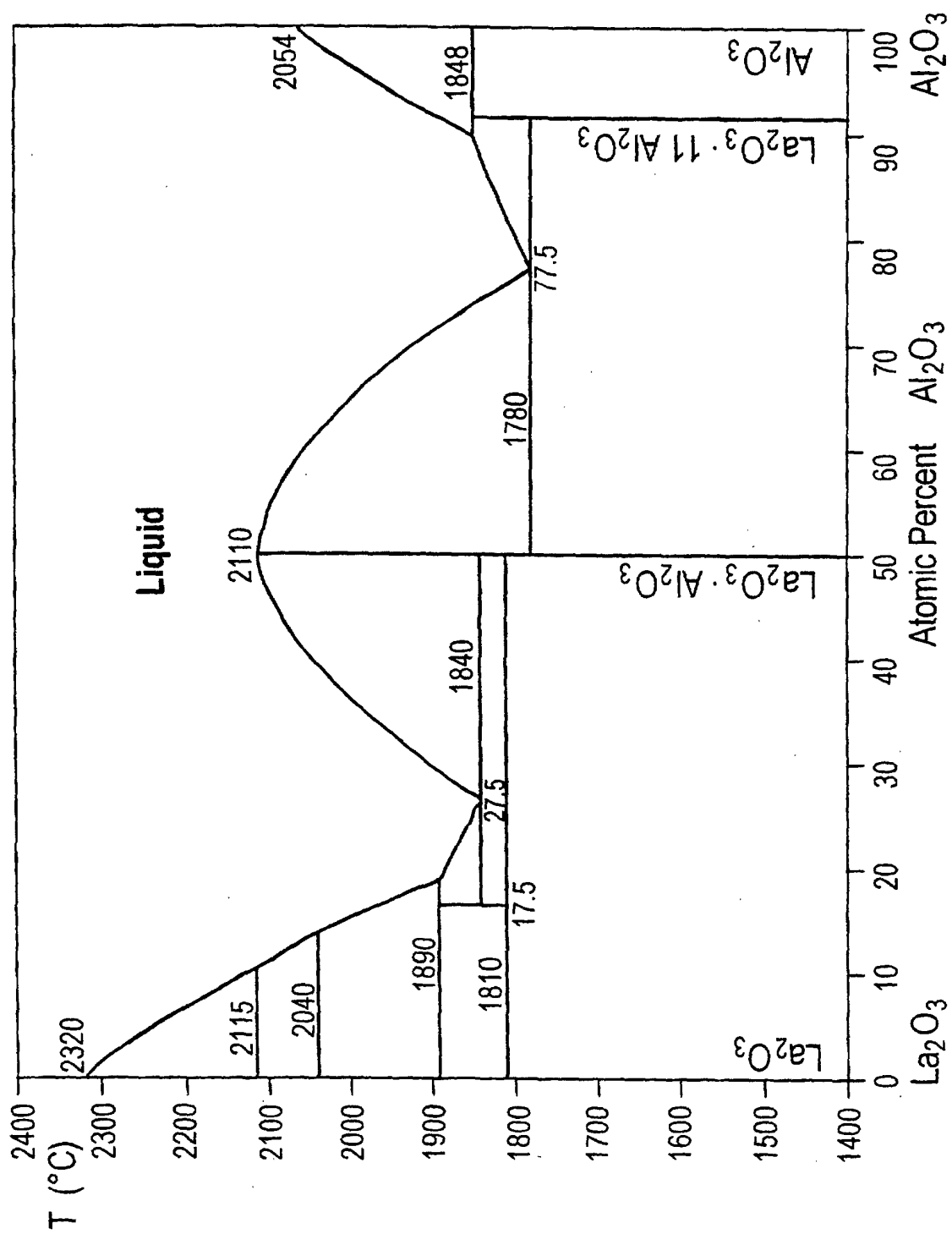


FIG 4

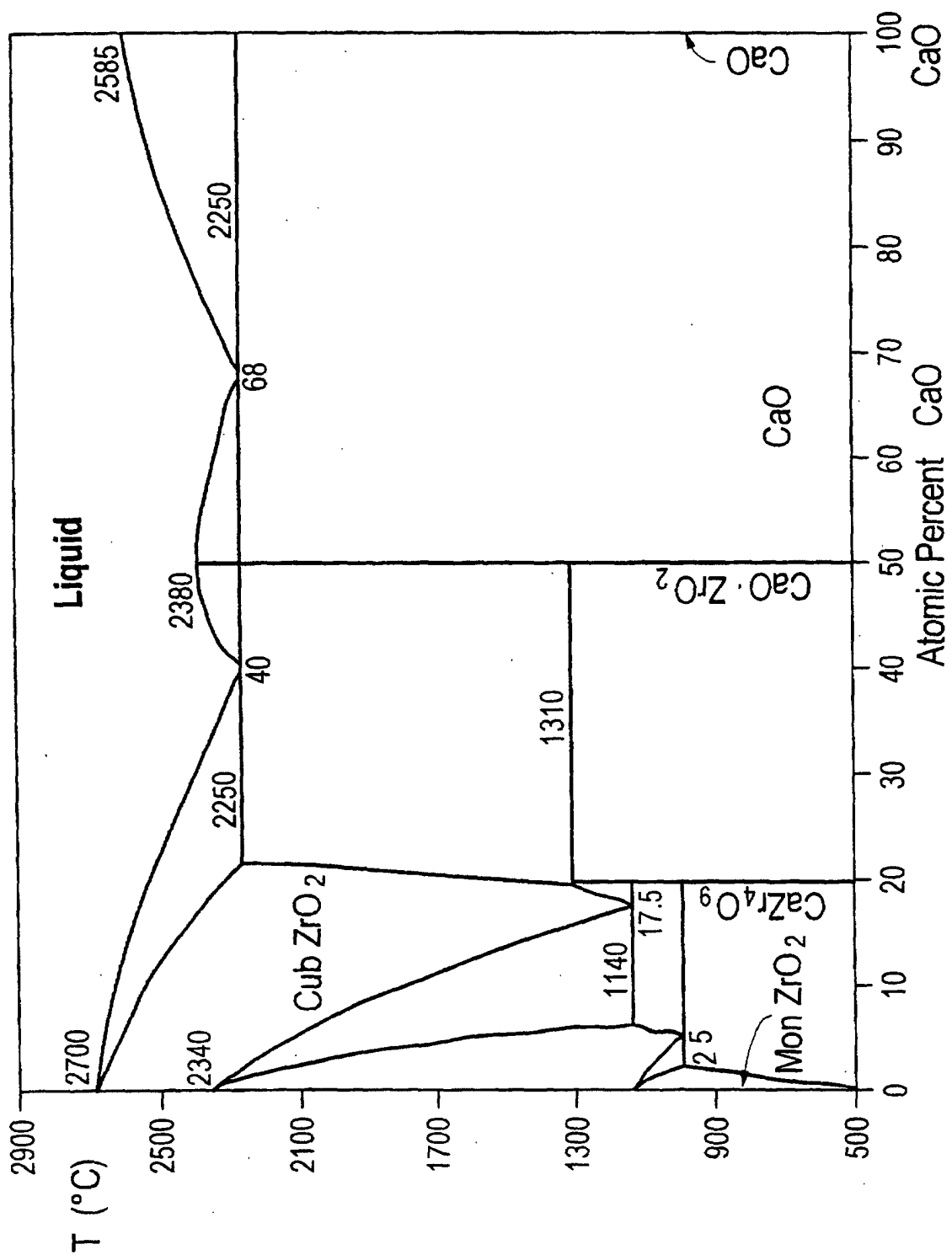


FIG 5