



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 327 703 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.07.2003 Patentblatt 2003/29

(51) Int Cl.7: **C23C 30/00**

(21) Anmeldenummer: **02000874.4**

(22) Anmeldetag: **15.01.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder: **Paul, Uwe, Dr.
40882 Ratingen (DE)**

(54) **Schichtsystem mit einer porösen Schicht**

(57) Schichtsystem nach dem Stand der Technik, bei dem eine keramische Schicht auf einer metallischen Schicht des Schichtsystems aufgebracht ist, weisen oft eine schlechte Verbindung zwischen Metall und Keramik auf.

Ein erfindungsgemäßes Schichtsystem (20) weist eine poröse Schicht (4) auf, in der zumindest teilweise eine Keramik (7) angeordnet ist, so dass die Verbindung zwischen Keramik (7) und dem Metall der porösen Schicht (4) verbessert ist.

FIG 1A

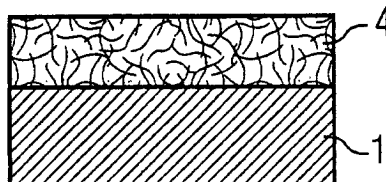
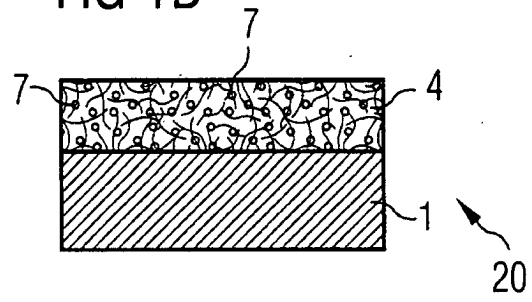


FIG 1B



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem mit einem keramischen Anteil in der Schicht.

[0002] Schichtsysteme bestehen aus einem Substrat und zumindest einer auf dem Substrat liegenden Schicht. Substrate müssen beispielsweise im Gasturbinenbau vor zu hohen Temperaturen und/oder korrosiven Attacken geschützt werden. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass auf dem Substrat ein Blech mit einer Honigwabenstruktur aufgebracht ist, wobei die Waben mit einer Keramik gefüllt sind. Die Keramik übernimmt dabei im wesentlichen die Schutzfunktion. Das Blech der Honigwabenstruktur dient zur mechanischen Stabilisierung der Keramik. Jedoch ist die mechanische Verbindung zwischen der Keramik und den inneren Oberflächen der Honigwabenstruktur nicht gut, so dass es immer wieder zu Ablösungen der Keramik kommt.

[0003] Aus der US-PS 5,634,189 ist eine Vorrichtung bekannt, die im Inneren eine poröse Struktur aufweist, die durch Kügelchen verschiedenen Durchmessers gebildet ist, wobei dieses poröse Innere von einer äußeren dichten Hülle umgeben ist. Die äußere Hülle dient nicht zum Schutz. Das poröse Innere dient zum Auffüllen des Hohlraums, um eine gewisse mechanische Stabilität zu erreichen, wobei die Dichte des porösen Inneren jedoch geringer ist als die der Hülle, um dadurch Gewicht zu sparen.

[0004] Die US-PS 5,720,597 zeigt eine Schaufel für eine Gasturbine, die im Inneren zumindest teilweise einen schaumartigen Bereich aufweist.

[0005] Die US-PS 6,299,935 offenbart eine Methode zur Herstellung einer Schicht, bei dem auf die Oberfläche eines Substrats eine Suspension aus Schaum und einem metallischen Pulver aufgebracht wird.

[0006] Alle bekannten Vorrichtungen oder Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass die mechanische Verbindung zwischen Metall und Keramik nicht ausreichend ist.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Schichtsystem aufzuzeigen, das die mechanische Festigkeit zwischen Metall und Keramik verbessert.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Schichtsystem gelöst, das aus einem Substrat besteht, auf dem eine poröse Schicht mit einem Porenanteil von mindestens 30 Volumenprozent folgt, wobei eine Keramik in Form einer Beschichtung oder als keramische Teilchen zumindest teilweise in die poröse Schicht eingebracht ist.

Gegenüber einer glattflächigen Kontaktfläche bei der Wabenstruktur mit der metallischen Oberfläche und der darauf aufgetragenen Keramik sind hier viele kleine gekrümmte Oberflächen vorhanden, die den mechanischen Verbund zwischen Metall und Keramik durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und mechanisches Verhaken verbessern.

[0009] Es ist vorteilhaft, eine offene Porenstruktur zu

verwenden, weil dadurch die Eindringtiefe von Keramik in die poröse Schicht verbessert wird, so dass die Haftung der Schicht noch weiter erhöht wird.

[0010] Die Keramik, die auf die poröse Schicht aufgebracht und in diese zumindest teilweise eingebracht wird, kann auch eine Mischung aus verschiedenen keramischen Materialien bilden, um gewünschte Eigenschaften gezielt einzustellen.

[0011] Die poröse Schicht kann zumindest bereichsweise so mit Keramik ausgefüllt sein, dass sie in diesen Bereichen nahezu dicht ist, so dass eine nahezu dichte Keramikschicht in der porösen Schicht erreicht wird, um die Vorteile der Keramik bzgl. Hitzebeständigkeit auszunutzen.

[0012] Auf die Keramik in der porösen Schicht oder oberhalb der porösen Schicht kann beispielsweise eine weitere keramische Schutzschicht, wie sie bspw. von den Wärmedämmschichten von Gasturbinenschaufeln bekannt ist, aufgebracht sein, um durch eine weitere Beschichtung die Keramik in der porösen Schicht vor Oxidation zu schützen.

[0013] Ausführungsbeispiele sind in den Figuren 1 bis 7 näher erläutert.

[0014] Es zeigen

Figur 1a, b ein Substrat mit einer porösen Schicht und einer Keramik in der porösen Schicht,

Figur 2a ein Substrat mit einer porösen Schicht, wobei die poröse Schicht an ihren inneren Oberflächen mit einer keramischen Schicht beschichtet ist (Fig. 2b),

Figur 3 ein Substrat mit einer porösen Schicht, die durch die Keramik nahezu dicht geworden ist,

Figur 4 ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung,

Figur 5 ein Anwendungsbeispiel eines solchen Schichtsystems,

Figur 6a, b Herstellungsschritte zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems,

Figur 7, 8, 9a, b weitere Ausführungsbeispiele zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems, und

Figur 10a, b weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung.

[0015] Figur 1a zeigt ein Substrat 1, beispielsweise aus Metall, insbesondere aus einer Superlegierung für eine Gasturbinenschaufel, auf dem eine poröse Schicht 4 aufgebracht ist. Die poröse Schicht 4 kann aus Metall oder Keramik sein.

Die poröse Struktur ist schematisch dargestellt durch die Striche, die die einzelnen Wände darstellen sollen, die die Poren in der porösen Schicht 4 umgeben. Der Porenanteil beträgt mindestens dreissig (30) Volumenprozent. Insbesondere ist eine offene Porenstruktur von Vorteil, d.h. es bestehen Verbindungswege von der äußeren Oberfläche der porösen Schicht 4 zu seiner Unterseite, die dem Substrat 1 zugewandt ist, wie sie z. B.

bei der Anwendung von Filtersystemen bekannt ist. Dabei kann eine Keramik besonders gut in die poröse Schicht eingebracht werden.

[0016] Figur 1b zeigt ein erfindungsgemäßes Schichtsystem, bei dem in der porösen Schicht 4 eine Keramik 7 vorhanden ist. Die Keramik 7 kann aus einem einzigen keramischen Material oder aus einer Mischung von verschiedenen keramischen Materialien bspw. in Form von keramischen Teilchen bestehen. Metallische Beimischungen oder Beschichtungen sind ebenfalls möglich.

[0017] Figur 2a zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Schichtsystems 20, bei dem keine einzelnen keramischen Teilchen 7 zu erkennen sind (Fig. 2a), weil die Porenwände 13 der porösen Schicht 4 mit einer keramischen Schicht 16 beschichtet sind (Fig. 2b). So sind die Innenoberflächen der Poren der porösen Schicht 4 bspw. ganz mit einer Keramik 16 bedeckt.

[0018] Figur 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäß ausgebildeten Schichtsystems 20. Auf dem Substrat 1 ist eine poröse Schicht 4 aufgebracht, deren Poren mit der Keramik 7 aufgefüllt sind, so dass eine dichte Schicht erreicht wird.

[0019] Figur 4 zeigt, dass zwischen Substrat 1 und der porösen Schicht 4 zumindest eine weitere Zwischenschicht 10 vorhanden sein kann.

[0020] Figur 5 zeigt ein weiteres Anwendungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Schichtsystem 20. Das Schichtsystem 20 bildet einen Teil eines Gasturbinengehäuses 23, das beispielsweise Turbinenschaufeln 26 umgibt, die in einer Gasturbine einem Brenner nachgeschaltet sind. Die Drehachse der Turbinenschaufel 26 ist mit 29 angezeigt. Das erfindungsgemäße Schichtsystem 20 bildet eine Dichtung zwischen Gasturbinegehäuse 23 und Turbinenschaufel 26 und ersetzt die oben beschriebene Honigwabenstruktur. Weitere Anwendungsbeispiele finden sich für Gasturbinenschaufeln und Hitzeschildelemente.

[0021] Figur 6a, b zeigt die Fertigungsschritte zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems 20. Das Substrat 1 wird mit einem bereits vorgefertigten porösen Bauteil 4 durch eine Verbindungstechnik miteinander verbunden (Fig. 6b). Dies kann beispielsweise durch Schweißen, Diffusionsschweißen oder Diffusionslöten erfolgen. Weitere Verbindungstechniken sind möglich.

[0022] Figur 7 zeigt eine weitere Methode zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems 20. Auf das Substrat 1 wird eine Suspension 32 aufgebracht, die sich beispielsweise durch eine Behandlung bei einer Temperatur T in eine poröse Schicht 4 umwandelt. Dies kann bekanntermassen dadurch erfolgen, dass die Suspension 32 ein Metallpulver enthält und einen Aktivator, der bei der Wärmebehandlung vergast und die Suspension mit dem Metall aufschäumt, wobei dann bei erhöhter Temperatur die Metallteilchen beispielsweise miteinander versintern und so die poröse Schicht 4 bilden, wobei gleichzeitig eine gute Anbindung an das Substrat 1

erfolgt. Weitere Herstellungsmethoden zur Herstellung von porösen, insbesondere schaumartigen Strukturen, können hier angewendet werden, wie z.B. das Feingussverfahren.

[0023] Figur 8 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems 20. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass in einem Gießprozess zuerst das Material für das Substrat 1 gegossen wird und dann kontinuierlich ohne Unterbrechung ein Metall oder eine Legierung gegossen wird, die eine poröse Struktur aufweisen oder eine Mischung aus Metall und Keramik, so dass sich auf dem Substrat 1 eine poröse metallische Schicht 4 bildet, die ggf. dicht mit Keramik ausgefüllt ist. Aus einem Rohling 38 kann sich auch durch eine Zwischenbehandlung ein Substrat 1 und eine poröse Schicht 4 ausbilden.

[0024] Um das erfindungsgemäße Schichtsystem 20 letztendlich herzustellen, ist es oft noch notwendig, die Keramik 7 in die poröse Schicht 4 einzubringen. Dies kann durch eine Beschichtungsvorrichtung 35 (Fig. 9a) erfolgen, beispielsweise durch das Plasmaspritzen, so dass eine keramische Beschichtung 16 in der porösen Schicht 4 erzeugt wird. Das Beschichtungsverfahren kann so fortgeführt werden, dass nicht nur die Wände 13 der porösen Schicht beschichtet werden, sondern auch noch die Porenstruktur zumindest teilweise geschlossen wird, um eine dichte Schicht zu erreichen.

[0025] Durch eine Spritzdüse 35 (Fig. 9a) kann auch eine keramische Suspension mit keramischen Partikeln in die poröse Schicht 4 eingebracht, insbesondere eingespritzt, werden. In einem weiteren Herstellungsschritt wird das Trägermittel der Suspension verdampft, so dass die keramischen Partikel 7 zurückbleiben und sich nach einer Wärmebehandlung mit den metallischen Wänden 13 der porösen Schicht 4 verbinden.

[0026] Die poröse Schicht 4 kann auch nur in einem oberen Bereich 11 die Poren vollständig mit der Keramik 7 ausgefüllt sein (Fig. 9b).

[0027] Die poröse Schicht 4 ist vorteilhafterweise mit einer Keramik 7 aufgefüllt, die gute mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen aufweist und als thermische Barriere dient. Um jedoch diese Keramik und auch die metallischen Wände der porösen Schicht 4 vor Oxidation und/oder Korrosion und/oder Wärme zu schützen, kann auf die poröse Schicht 4 (Fig. 10a) oder über den keramischen Teilchen 7 oder der keramischen Schicht 16 innerhalb der porösen Schicht 7 (Fig. 10b) noch eine weitere keramische Schutzschicht 41 aufgebracht werden.

Patentansprüche

1. Schichtsystem (20), bestehend aus einem Substrat (1), einer äusseren porösen Schicht (4) mit einem Porenanteil von mindestens 30 Volumenprozent,

die auf dem Substrat (1) angeordnet ist, und einer Keramik (7, 16), die zumindest teilweise in der porösen Schicht (4) angeordnet ist.

2. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) eine offene Porenstruktur aufweist. 5
3. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Keramik (7) eine Mischung aus verschiedenen keramischen Materialien ist. 10
4. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) zumindest bereichsweise nahezu ganz ausgefüllt ist mit der Keramik (7). 15
5. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass auf der Keramik (7) in der porösen Schicht (4) eine weitere keramische Schicht (41) aufgebracht ist. 20
6. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) schaumartig ist. 25
7. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1) metallisch ist, insbesondere eine Cobalt/Nickelsuperlegierung. 30
8. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) aus Metall ist. 35
1. Schichtsystem (20), bestehend aus einem Substrat (1),
einer äusseren porösen Schicht (4) mit einem Porenanteil von mindestens 30 Volumenprozent,
die auf dem Substrat (1) angeordnet ist, und einer Keramik (7, 16),
wobei die poröse Schicht (4) zumindest bereichsweise nahezu ganz ausgefüllt ist mit der Keramik (7). 40 45
2. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) eine offene Porenstruktur aufweist. 50
3. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Keramik (7) eine Mischung aus verschiedenen keramischen Materialien ist. 55

4. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass auf der Keramik (7) in der porösen Schicht (4) eine weitere keramische Schicht (41) aufgebracht ist.
5. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) schaumartig ist.
6. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1) metallisch ist, insbesondere eine Cobalt/Nickelsuperlegierung.
7. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (4) aus Metall ist.

FIG 1A

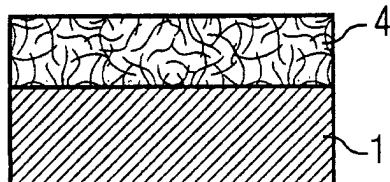


FIG 1B

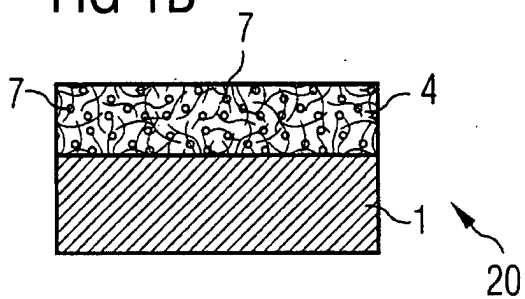


FIG 2A

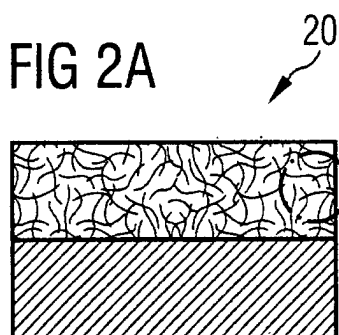


FIG 2B

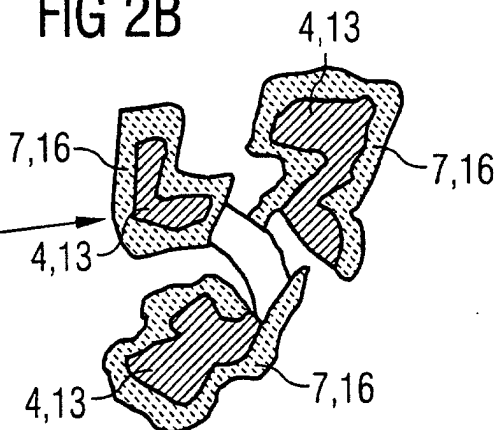


FIG 3

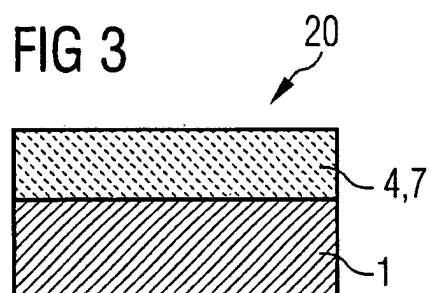


FIG 4

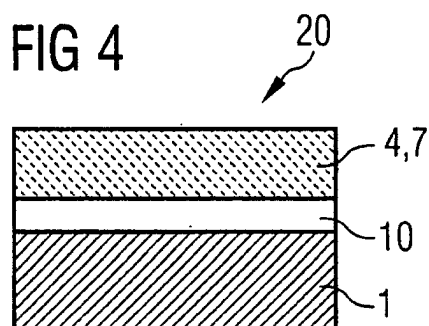


FIG 5

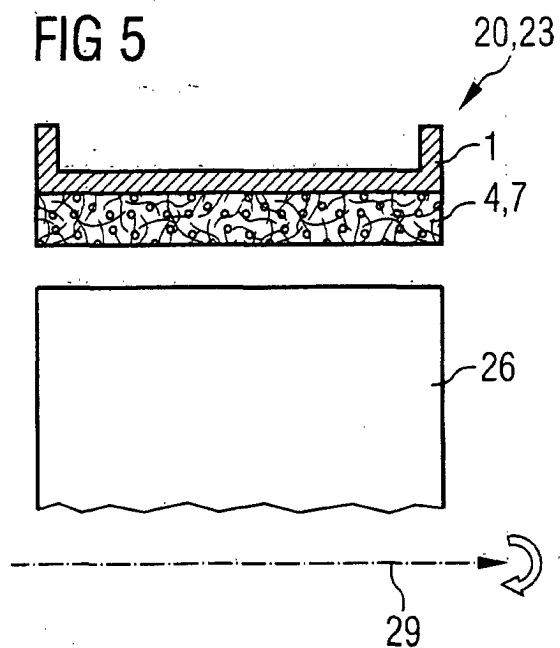


FIG 6A

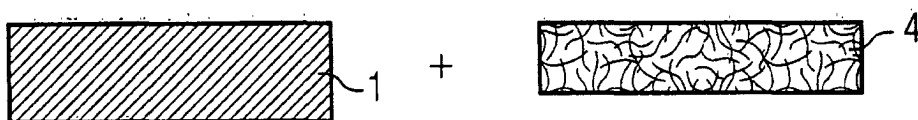


FIG 6B

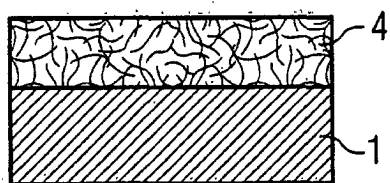


FIG 7

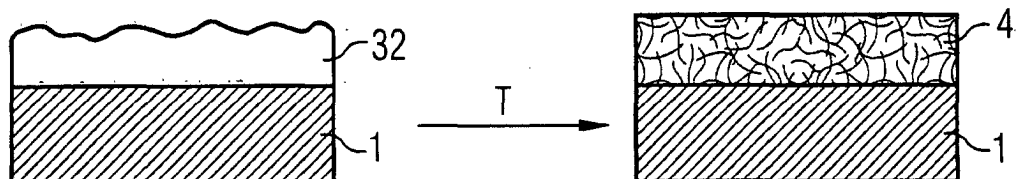


FIG 8

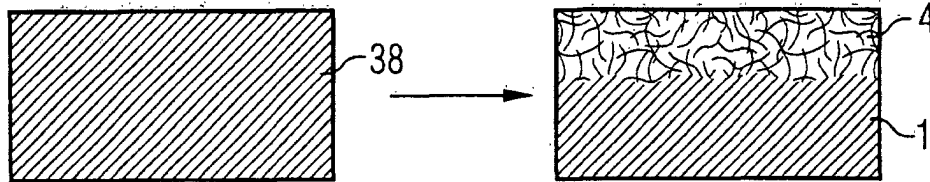


FIG 9A

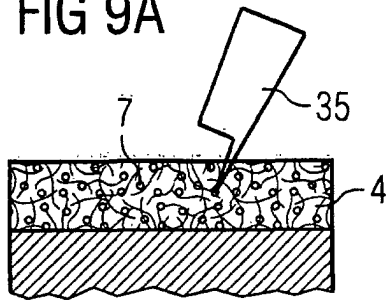


FIG 9B

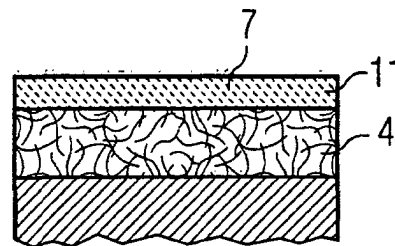


FIG 10A

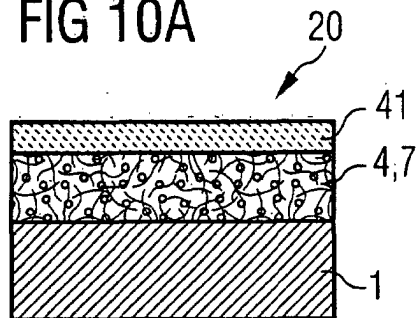
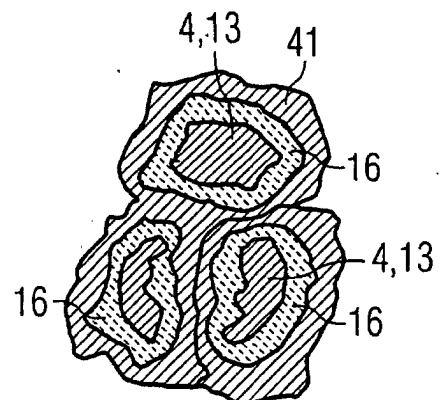


FIG 10B





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 0874

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GUO-ZHONG CAO ET AL: "Pore narrowing and formation of ultrathin yttria-stabilized zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapor deposition/electrochemical vapor deposition" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, SEPT. 1993, USA, Bd. 76, Nr. 9, Seiten 2201-2208, XP001073836 ISSN: 0002-7820 * Seite 2202, linke Spalte, Absatz 2 - Seite 2206, linke Spalte, Absatz 1 *	1-3	C23C30/00
X	US 5 024 884 A (OTFINOSKI WILLIAM F) 18. Juni 1991 (1991-06-18) * Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 52; Ansprüche 1-5 * * Spalte 5, Zeile 29 - Spalte 6, Zeile 62 *	1,3,7,8	
A	EP 0 609 795 A (MOTOREN TURBINEN UNION) 10. August 1994 (1994-08-10) * Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 33 * * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 3, Zeile 7; Beispiel 1 *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. Juni 2002	Prüfer Patterson, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 0874

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-06-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5024884 A	18-06-1991	BR 8506472 A	02-09-1986
		DE 3579684 D1	18-10-1990
		EP 0187612 A2	16-07-1986
		JP 61171969 A	02-08-1986
		KR 9401311 B1	19-02-1994
EP 0609795 A	10-08-1994	DE 4303135 A1	11-08-1994
		DE 59401217 D1	23-01-1997
		EP 0609795 A1	10-08-1994
		US 5534308 A	09-07-1996
		US 5721057 A	24-02-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82