



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 362 933 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

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

(21) Anmeldenummer: **02010837.9**

(22) Anmeldetag: **15.05.2002**

(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

(72) Erfinder:
• **Birkner, Jens**
45139 Essen (DE)
• **Stamm, Wernert, Dr.**
45481 Muelheim A. D. Ruhr (DE)

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

(54) **Wärmedämmschicht**

(57) Wärmedämmschicht nach dem Stand der Technik auf der Basis von Zirkonoxid versintern bei hohen Temperaturen und verlieren dabei ihre Dehnungstoleranz.

Eine erfindungsgemäße Wärmedämmschicht auf

der Basis von Zirkonoxid weist Beimischungen auf, die die sich reduzierende Dehnungstoleranz des Zirkonoxids kompensieren.

EP 1 362 933 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht gemäß Anspruch 1.

[0002] Wärmedämmschichten werden auf wärmebelastete Bauteile, wie z.B. Turbinenschaufeln in Gasturbinen aufgebracht, um ein wärmeempfindliches, bspw. metallisches Substrat dieser Bauteile vor Wärme zu schützen. Die Wärmedämmschicht besteht bspw. dabei aus Zirkonoxid oder teilstabilisiertem Zirkonoxid mit Yttriumoxid.

[0003] Zwischen der Wärmedämmschicht und dem Substrat ist oft noch eine Haftvermittlerschicht MCrAlY oder Diffusionsschicht aufgebracht.

[0004] Die EP 1 029 101 B1 zeigt eine Wärmedämmschicht, die die Zusammensetzung LaAlO_3 , also ein Perowskit, aufweist.

[0005] Die US-PS 5,310,575 zeigt ein Material bei dem Zirkonoxid in einer Matrix aus einem Spinell beigemischt ist.

[0006] Die GB 745,257 offenbart eine Wärmedämmschicht, wobei die Wärmedämmschicht ein Spinell, ein Pyrochlor oder Zirkonoxid ist.

[0007] Die US 5,914,189 offenbart eine Wärmedämmschicht, die eine Mischung eines Spinells und Calciumzirconat (CaZrO_3) ist.

[0008] Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Wärmedämmschicht und Substrat während des Betriebes kommt es zu Spannungen, die jedoch nicht zum Versagen der Schicht führen, da eine gewisse Dehnungstoleranz durch eine gezielt eingestellte Mikroporosität der Wärmedämmschicht beim Plasmaspritzen gegeben ist. Bei PVD-Schichten (Physical vapour deposition) mittels Elektronenstrahlen (EB-PVD) gibt es eine dehnungstolerante Stängelstruktur. Jedoch verlieren diese Schichten aufgrund der Sinterung bei den hohen Einsatztemperaturen um bzw. über 1000°C ihre Dehnungstoleranz, wodurch die Gefahr des Versagens steigt.

[0009] Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Wärmedämmschicht aufzuzeigen, die das oben genannte Problem überwindet.

[0010] Die Aufgabe wird durch eine Wärmedämmschicht gemäß Anspruch 1 gelöst.

[0011] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Wärmedämmschicht sind in den Unteransprüchen aufgelistet.

[0012] Die erfindungsgemäße Wärmedämmschicht ist eine Mischung aus einem Matrixmaterial wie z.B. Zirkonoxid oder Aluminiumoxid und zumindest einem beigemischten Material, dass ein reduziertes Sinterpotential bei den Einsatztemperaturen der Wärmedämmschicht aufweist.

Solche beigemischten Materialien sind vorzugsweise Keramiken aus den Systemen der Pyrochlore, wie z.B. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ und Perowskite, wie z.B. CaZrO_3 , LaAlO_3 sowie Spinelle, wie z.B. MgCr_2O_4 , MgAl_2O_4 , NiAl_2O_4 mit einem Volumenanteil von 10% und 50%.

[0013] Das Matrixmaterial besteht bspw. aus Zirkonoxid (ZrO_2) oder teilstabilisiertem Zirkonoxid (ZrO_2 und 7% - 8% Yttriumoxid(Y_2O_3) oder einer anderen Keramik.

5 Durch die Beimischung zu Zirkonoxid wird eine Selbsteinstellung der Dehnungstoleranz im Hochtemperaturbereich erreicht. Die Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Beimischung liegen bspw. aber nicht notwendigerweise ober- oder unterhalb des Ausdehnungskoeffizienten der Zirkonoxidschicht. Bei einer Versinterung des Zirkonoxidmatrix, also einer Schrumpfung der Matrix, reduziert sich lokal die Dehnungstoleranz im vorwiegend aus Zirkonoxid bestehenden Teilbereich. Zwischen den Teilchen aus den Beimischungen und dem Zirkonoxid werden während des Einsatzes bei hohen Temperaturen jedoch zusätzlich Risse und Hohlräume erzeugt, die die in der Zirkonoxidmatrix verlorene Dehnungstoleranz kompensieren, da die Beimischungen nicht versintern, also nicht oder nur in einem geringeren
10
15
20 Maße schrumpfen, auch wenn der thermischen Ausdehnungskoeffizient gleich ist.

[0014] Der Einfluss des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beigemischten Materialien ist wie folgt:

[0015] Dehnt sich das Matrixmaterial bei hohen Temperaturen stärker aus als die Beimischung, so entstehen kurzzeitig Druckspannungen, die jedoch relaxieren. Durch die einsetzende Versinterung werden wiederum Porositäten und Risse erzeugt, die eine zunehmende Porosität erzeugen.

[0016] Dehnt sich das Matrixmaterial bei hohen Temperaturen geringer aus als die Beimischung, so entstehen durch die Versinterung der Matrix zusätzlich Risse und Porositäten zwischen Matrix und Beimischung, die eine Kompensation der verlorenen Duktilität durch Rissbildung oder Porosität bewirken.

[0017] Die Mikroporosität/Mikrorisse in der Wärmedämmschicht wird also durch die Beimischung mit reduziertem Sinterpotential und/oder unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Beimischung erhalten.

[0018] Durch eine gezielt gewählte Mischung kann die Mikrostruktur so eingestellt werden, dass eine für die Dehnungstoleranz des Wärmedämmschichtsystems notwendige Porosität und Reduzierung der Verhakung der Stängelstrukturen bei EBPVD-Schichten erzielt wird.

[0019] Außerdem kann die Sauerstoffleitfähigkeit reduziert werden, so dass auch eine Oxidation der MCrAlY-Schicht reduziert wird.

Patentansprüche

1. Wärmedämmschicht,
55 insbesondere für den Einsatz in einer Gasturbine, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmedämmschicht ein Matrixmaterial aufweist, dass dem Matrixmaterial Materialien bei-

gemischt sind, die gegenüber dem Matrixmaterial bei den Einsatztemperaturen ein reduziertes Sinterpotential aufweisen.

11. Bauteil mit einer Wärmedämmschicht nach den Ansprüchen 1 bis 12.

2. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1, 5
dadurch gekennzeichnet, dass
dem Matrixmaterial ein Pyrochlor beigemischt ist.
3. Wärmedämmschicht nach Anspruch 2, 10
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pyrochlor die Zusammensetzung La_2ZrO_7 oder $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ aufweist.
4. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1, 15
dadurch gekennzeichnet, dass
dem Matrixmaterial ein Perowskit beigemischt ist.
5. Wärmedämmschicht nach Anspruch 4, 20
dadurch gekennzeichnet, dass
das Perowskit die Zusammensetzung CaZrO_3 oder LaAlO_3 aufweist.
6. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1, 25
dadurch gekennzeichnet, dass
dem Matrixmaterial ein Spinell beigemischt ist.
7. Wärmedämmschicht nach Anspruch 6, 30
dadurch gekennzeichnet, dass
das Spinell die Zusammensetzung MgZr_2O_4 oder MgAl_2O_4 oder $\text{Ni-Al}_2\text{O}_4$ aufweist.
8. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1, 35
dadurch gekennzeichnet, dass
die Beimischungen einen Volumenanteil von 10% - 50% aufweisen.
10. Wärmedämmschicht, insbesondere nach Anspruch 1, insbesondere für den Einsatz in einer Gasturbine, 40
dadurch gekennzeichnet,
dass die Wärmedämmschicht ein Matrixmaterial aufweist,
dass dem Matrixmaterial Materialien beigemischt sind, die gegenüber dem Matrixmaterial bei den Einsatztemperaturen einen so unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, 45
dass Mikrorisse oder eine Mikroporosität gebildet werden.
11. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1 oder 10, 50
dadurch gekennzeichnet, dass
das Matrixmaterial vollstabilisiertes oder teilstabilisiertes Zirkonoxid ist.
12. Wärmedämmschicht nach Anspruch 1 oder 10, 55
dadurch gekennzeichnet, dass
das Matrixmaterial Aluminiumoxid ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 0837

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	GB 745 257 A (NORTON GRINDING WHEEL CO LTD) 22. Februar 1956 (1956-02-22) * Anspruch 1 * ---	1,11	C23C30/00
D,A	US 5 310 575 A (FRIESE KARL-HERMANN ET AL) 10. Mai 1994 (1994-05-10) * Anspruch 1 * ---	1,6	
A	WO 99 42630 A (GADOW RAINER ;SCHAEFER GUENTER WILHELM (DE)) 26. August 1999 (1999-08-26) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Dezember 2002	Prüfer Gregg, N
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 Patentdokument, 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 01 0837

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.

11-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 745257 A	22-02-1956	BE 547937 A	
		FR 1086520 A	14-02-1955
		US 2707691 A	03-05-1955
US 5310575 A	10-05-1994	DE 3737215 A1	24-05-1989
		DE 3852764 D1	23-02-1995
		WO 8904480 A1	18-05-1989
		EP 0386027 A1	12-09-1990
		JP 2795660 B2	10-09-1998
		JP 3505915 T	19-12-1991
		KR 9703283 B1	17-03-1997
WO 9942630 A	26-08-1999	DE 19807163 C1	28-10-1999
		AT 218626 T	15-06-2002
		DE 59901628 D1	11-07-2002
		WO 9942630 A1	26-08-1999
		EP 1060281 A1	20-12-2000
		JP 2002504627 T	12-02-2002

EPO FORM P0461

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