

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 382 707 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int CI.⁷: **C23C 4/04**, C23C 4/12 // B05D1/02

(21) Anmeldenummer: 02015955.4

(22) Anmeldetag: 17.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

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

(72) Erfinder:

 Birkner, Jens 45481 Mühlheim a.d. Ruhr (DE)

Stamm, Werner, Dr.
 45481 Mühlheim a.d. Ruhr (DE)

Bemerkungen:

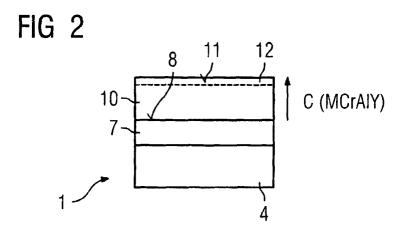
Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2) EPÜ.

(54) Schichtsystem

(57) Schichtsysteme nach dem Stand der Technik weisen oft eine schlechte Haftung zwischen den verschiedenen Schichten auf. Dies führt dazu, dass sich die Schichten voneinander lösen und das darunterlie-

gende Substrat geschädigt wird.

Ein erfindungsgemässes Schichtsystem (1) weist eine Wärmedämmschicht (10) auf, die zumindest teilweise Material der darunterliegenden Zwischenschicht (7) aufweist.



EP 1 382 707 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z.B. Gasturbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle, weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanlage reduziert wird. Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit die Betriebskosten zu reduzieren, besteht darin, die Einlasstemperaturen eines Verbrennungsgases innerhalb einer Gasturbine zu erhöhen.

[0003] Aus diesem Grund wurden keramische Wärmedämmschichten entwickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, beispielsweise aus Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr Stand halten können.

[0004] Die keramische Wärmedämmschicht bietet den Vorteil einer hohen Temperatur/Korrosionsresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigenschaften, und das metallische Substrat bietet den Vorteil der guten mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund oder Schichtsystem.

[0005] Typischerweise ist zwischen dem Substrat und der keramischen Wärmedämmschicht eine Haftvermittlungs- oder Korrosionsschutzschicht der Zusammensetzung MCrAIY als Hauptbestandteil aufgebracht, wobei M bedeutet, dass ein Metall aus der Gruppe Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

Die Zusammensetzung dieser MCrAIY-Schichten kann variieren.

[0006] Häufig kommt es dazu, dass die Wärmedämmschicht auf der Korrosionsschutzschicht oder MCrAlY-Schicht beim Aufbringen oder während des Betriebs nicht gut haftet und/oder abplatzt und durch nichtaufschmelzende Beschichtungsverfahren nachgespritzt werden muss.

[0007] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, dieses Problem zu überwinden.

[0008] Die Aufgabe wird durch ein Schichtsystem gemäss Anspruch 1 gelöst.

[0009] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Schichtsystems sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

[0010] In den Figuren sind Ausführungsbeispiele des erfindungsgemässen Schichtsystems dargestellt.

[0011] Es zeigen:

Figur 1 ein erstes erfindungsgemässes Schichtsystem,

Figur 2 ein zweites erfindungsgemässes Schichtsystem mit einem Konzentrationsgradienten,

Figur 3 ein weiteres erfindungsgemässes Schichtsystem und

Figur 4 ein Anwendungsbeispiel für ein erfindungsgemässes Schichtsystem.

[0012] Figur 1 zeigt ein erfindungsgemässes Schichtsystem 1.

Das Schichtsystem 1 weist ein Substrat 4 auf. Das Substrat 4 ist beispielsweise eine Nickel- oder Kobalt-basierte Superlegierung.

Auf dem Substrat 4 ist zumindest eine Zwischenschicht 7 vorhanden, die als Korrosions-, Oxidations- oder Haftvermittlungsschicht dient und aus einem Zwischenschichtmaterial besteht. Hier wird eine einzige Zwischenschicht 7 verwendet.

Dies ist beispielsweise eine sogenannte MCrA-IY-Schicht, wobei M ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel ist.

Auf die äusserste Grenzfläche der Zwischenschicht 7 ist eine Wärmedämmschicht 10 aufgebracht.

[0013] Die Wärmedämmschicht 10 ist beispielsweise keramisch und besteht bspw. aus teil- oder vollstabilisiertem Zirkonoxid mit bis zu 8% Yttriumoxid oder anderen Seltenerdoxiden.

Die Wärmdämmschicht 10 enthält insgesamt 5 - 60 vol% des Materials der Zwischenschicht 7, wodurch eine gute Anhaftung der Wärmedämmschicht 10 an die Zwischenschicht 7 gewährleistet ist. Die Wärmedämmschicht 10 beginnt an der Grenzfläche, an der das Material der Wärmedämmschicht 10 die Matrix bildet.

[0014] Die Schichten 7, 10 können durch verschiedene Arten des Plasmaspritzens, insbesondere durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), oder durch Kaltgasspritzen aufgebracht werden.

Beim Kaltgasspritzen weisen die Partikel des aufzubringenden Materials der Schichten 7, 10 ebenso wie das Substrat 4 während der Herstellung eine geringe Temperatur auf, d.h. sie bilden kein Plasma.

Um eine Verschweissung bzw. eine Verankerung der Teilchen miteinander zu erreichen, werden die aufgetragenen Partikel mit hohen Geschwindigkeiten bis zu 1000m/s auf das Substrat 4 aufgebracht, wodurch sie sich miteinander verbinden.

Um eine Verschweissung zu erreichen ist die Zugabe eines metallischen Bestandteils notwendig.

Diese so hergestellte Grünkörperschicht kann noch gesintert oder wärmebehandelt werden, um eine verbesserte Beständigkeit gegenüber einer äusseren mechanischen Belastung zu ermöglichen.

[5015] Anstatt des Zirkonoxids können auch andere keramische Materialien verwendet werden.

[0016] Figur 2 zeigt ein weiteres erfindungsgemässes Schichtsystem 1, bei dem die Konzentration des Zwischenschichtmaterials 7 in der Wärmedämmschicht 10 beginnend von einer Grenzfläche 8 zwischen der Zwischenschicht 7 und der Wärmedämmschicht 10 bis hin zu einer äusseren Oberfläche 11 der Wärmedämmschicht 10 bspw. kontinuierlich abnimmt. In einem Bereich 12 unterhalb der äusseren Oberfläche 11 innerhalb einer gewissen Schichtdicke kann der Anteil des Zwischenschichtmaterials 7 auch konstant bei 0vol% liegen.

Die Wärmedämmschicht 10 beginnt an der Grenzflä-

50

5

che, an der das Material der Wärmedämmschicht 10 die Matrix bildet.

[0017] Der Gradient der Materialzusammensetzung in der Wärmedämmschicht kann auf verschiedene Art und Weise erzeugt werden.

Beim Plasmaspritzen wird in den Plasmastrahl, der die Partikel auf das Substrat 4 lenkt, von einer Anfangsmischung der verschiedenen Materialien der Schichten 7, 10 kontinuierlich mehr und mehr Material der Wärmedämmschicht 10 hinzugefügt und/oder kontinuierlich oder diskontinuierlich weniger Material der Zwischenschicht 7 hinzugefügt.

Ebenso ist es möglich zwei Brenner, also zwei separate Plasmastrahlen oder ein Plasmastrahl und einen Kaltgasstrahl für die beiden unterschiedlichen Materialien zu verwenden.

[0018] Figur 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemässen Schichtsystems 1.

Das erfindungsgemässe Schichtsystem 1 ist beispielsweise gemäss Figur 1 oder 2 aufgebaut, wobei eine erste Teilschicht 13 der Wärmedämmschicht 10 durch Kaltgasspritzen aufgebracht worden ist.

Auf diese kaltgasgespritzte Teilschicht 13 der Wärmedämmschicht 10 wird noch eine zweite Teilschicht 16 der Wärmedämmschicht 10 des gleichen Materials oder mit veränderter Zusammensetzung mittels atmosphärischem Plasmaspritzen oder mittels anderer Plasmaspritzarten (im Vakuum,...) aufgebracht.

[0019] Es ist bspw. auch möglich, wenn die Konzentration des metallischen Materials nach aussen hin in der Wärmedämmschicht 10 abnehmen soll, während der Aufbringung mit der zunehmenden Beschichtungszeit, die Temperatur des Teilchenstrahls kontinuierlich zu erhöhen bis bspw. ein Plasma erzeugt wird.

[0020] Durch die Anordnung von Zwischenschichtmaterial 7 in der Wärmedämmschicht 10 werden die Ausdehnungkoeffizienten der Schichten 7, 10 aneinander angeglichen, so dass es bei Erwärmung gar nicht oder kaum zu thermischen Spannungen zwischen den Schichten 7, 10 kommt, wodurch ein Abplatzen verhindert wird.

Dies gilt insbesondere dann, wenn ein gradierter oder kontinuierlicher Übergang der Schichten 7, 10 vorliegt. Insbesondere werden auch noch poröse Schichten 7, 10 hergestellt, um eine Dehnungstoleranz zu erreichen, weil eine Porosität ab 5vol% den Ausdehungskoeffizienten und den E-Modul beeinflussen kann.

[0021] Figur 4 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel als Beispiel für ein Schichtsystem 1, die sich entlang einer Längsachse 19 erstreckt.

Die Laufschaufel 1 weist entlang der Längsachse 19 aufeinanderfolgend einen Befestigungsbereich 22, eine daran angrenzende Schaufelplattform 25 sowie einen Schaufelblattbereich 28 auf.

[0022] Im Befestigungsbereich 9 ist ein Schaufelfuss 31 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufel 1 an einer Welle einer ebenfalls nicht dargestellten Strömungsmaschine dient.

Die Turbinenschaufel 1 ist mit ihrem Schaufelblattbereich 28 innerhalb einer Gasturbine hohen Temperaturen ausgesetzt und ist daher gegen Oxidation und Wärme durch ein erfindungsgemässes Schichtsystem 1 geschützt.

Patentansprüche

 Schichtsystem, insbesondere Turbinenschaufel,

das ein Substrat,

zumindest eine darauf aufliegende Zwischenschicht aus einem Zwischenschichtmaterial und eine äußere Wärmedämmschicht aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Zwischenschichtmaterial (7) teilweise in der Wärmdämmschicht (10) vorhanden ist.

- Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (7) eine Korrosionsschutzschicht ist.
 - Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (10) aus Keramik ist.
 - 4. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht (7) eine Schicht der Zusammensetzung MCrAIY aufweist, wobei M für ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel steht.
 - Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (10) als Matrixmaterial Zirkonoxid aufweist.
 - Schichtsystem nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine Schicht (7, 10) durch Kaltgasspritzen aufgebracht worden ist.
 - Schichtsystem nach Anspruch 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (10) zumindest teilweise durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht worden ist.
 - Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

die Konzentration des Materials der Zwischenschicht (7) in der Wärmdämmschicht (10) kontinuierlich abnimmt.

3

40

45

50

5

9.	Schichtsystem nach Anspruch 1,
	dadurch gekennzeichnet, dass
	das Zwischenschichtmaterial (7) zumindest teilwei-
	se metallisch ist.

10. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des in der Wärmedämmschicht (10) vorhandenen Zwischenschichtmaterials (7) im Bereich von 5 - 60 vol % liegt.

11. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (10) oder die zumindest eine Zwischenschicht (7) eine Porosität von mehr als 5 vol% aufweisen.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86(2) EPÜ.

Schichtsystem,
 insbesondere Turbinenschaufel,
 das ein Substrat,
 zumindest eine darauf aufliegende Zwischenschicht aus einem Zwischenschichtmaterial und eine äußere Wärmedämmschicht aufweist,
 wobei das Zwischenschichtmaterial teilweise in der Wärmdäminschicht vorhanden ist,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 zumindest eine Schicht (7, 10) durch Kaltgasspritzen aufgebracht worden ist.

35

20

40

45

50

55

FIG 1

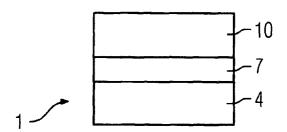


FIG 2

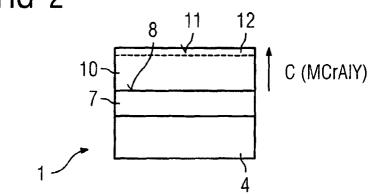
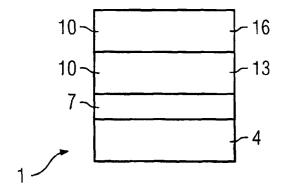
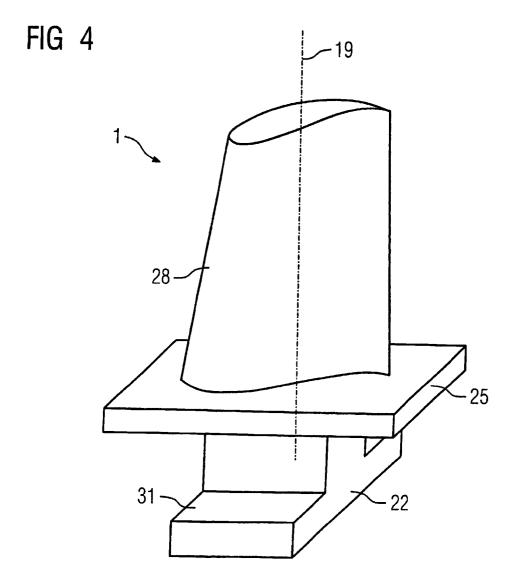


FIG 3







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 02 01 5955

/ - L	Kennzeichnung des Dokum	nents mit Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft	KLASSIFIKATION DER	
Kategorie	der maßgebliche	n Teile	Anspruch	ANMELDUNG (Int.CI.7)	
Χ	EP 0 217 991 A (REF	CO LIMITED)	1-3,5,	C23C4/04	
	15. April 1987 (198	37-04-15)	7-10	C23C4/12	
	* Ansprüche 1-8,10-		//B05D1/02		
Χ	EP 0 185 603 A (UNI	TED TECHNOLOGIES	1-4,7-11		
^	CORPORATION) 25. Ju	1 1			
	* Ansprüche 1,3,5,6	,8,10,12-15 *			
Α	US 4 751 099 A (NAT	TONAL AFROSPACE			
, ,		LABORATORIES OF SCIENCE AND TECHNOLOGY			
	AGENCY) 14. Juni 19				
Α	US 4 248 940 A (UNI	TED TECHNOLOGIES			
. •	CORPORATION) 3. Feb	ruar 1981 (1981-02-03)			
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)	
				C23C	
			,		
		d to all D to a second			
Der vo	Recherchenort	de für alle Patentansprüche erstellt Abschlußdatum der Recherche		Prūfer	
	DEN HAAG	3. Dezember 2002	Chel	oeleu, A	
K/	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKU			neorien oder Grundsätze	
	besonderer Bedeutung allein betracht	E : älteres Patentdok	E : älteres Patentdokument, das jedoch nach dem Anmeldedatum veröffentli		
Y:von	besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg	mit einer D : in der Anmeldung	angeführtes Doki	ument	
A:tech	nnologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung				

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 01 5955

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.

03-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0217991	A	15-04-1987	EP AU JP	0217991 A1 4054485 A 62093359 A	15-04-1987 03-10-1985 28-04-1987
EP 0185603	A	25-06-1986	DE EP JP JP JP	3574168 D1 0185603 A1 1676354 C 3040105 B 61153269 A	14-12-1989 25-06-1986 26-06-1992 17-06-1991 11-07-1986
US 4751099	Α	14-06-1988	JP JP JP DE EP	1830726 C 5036229 B 62156938 A 3679975 D1 0229522 A2	15-03-1994 28-05-1993 11-07-1987 01-08-1991 22-07-1987
US 4248940	A	03-02-1981	US	RE33876 E	07-04-1992

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

EPO FORM P0461