

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 1 837 484 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.09.2007 Patentblatt 2007/39

(51) Int Cl.:

F01D 5/28 (2006.01)**C23C 4/08** (2006.01)**C23C 28/00** (2006.01)**C23C 28/02** (2006.01)**C23C 30/00** (2006.01)**C22C 21/00** (2006.01)(21) Anmeldenummer: **06006053.0**(22) Anmeldetag: **23.03.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

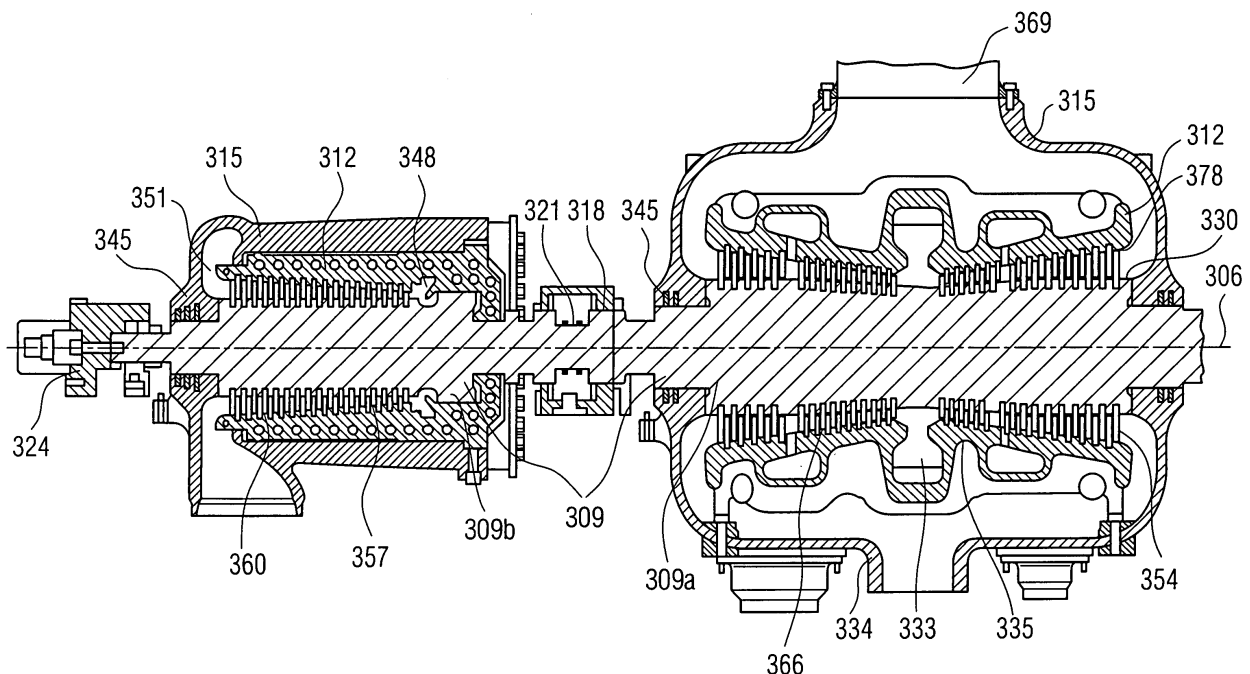
(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)**

(72) Erfinder: **Stamm, Werner, Dr.****45481 Mülheim an der Ruhr (DE)**(54) **Quasikristalline Verbindung und deren Verwendung als Wärmedämmschicht**

(57) Die Erfindung betrifft eine Verbindung der nominalen atomaren Zusammensetzung:



wobei M wenigstens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cr ist und wenigstens 30 Massenprozent der Verbindung als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass $70 \leq w \leq 76$ und $w + x + y = 100$ ist.

**EP 1 837 484 A2**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung der nominalen atomaren Zusammensetzung $Al_wCo_xM_y$, wobei M wenigstens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cr ist und wenigstens 30 Massenprozent der Verbindung als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegen, eine Beschichtung die aus der Verbindung besteht oder sie enthält, ein Schichtsystem das die Beschichtung und eine metallische Schicht aufweist und die Verwendung der Verbindung als Wärmedämmschicht für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

[0002] Wenn Bauteile bei hohen Temperaturen und unter korrosiven Bedingungen verwendet werden, ist es in vielen Fällen nötig, sie mit Schutzschichten zu versehen. So kann durch den Einsatz von Wärmedämmschichten nicht nur die Lebensdauer der Bauteile erhöht werden, sondern teilweise auch die Betriebstemperatur angehoben werden, was zu einer Effizienzsteigerung führt. Dies trifft besonders auf Bauteile zu, die in Gas- oder Dampfturbinen verwendet werden.

[0003] Normalerweise werden für derartige Wärmedämmschichten Zirkonoxide verwendet, die beispielsweise durch Yttriumoxide stabilisiert sind. Derartige keramische Wärmedämmschichten können unter Verwendung von Verfahren wie dem Plasmaspritzen auf ein metallisches Substrat aufgebracht werden. Da die keramischen Schichten jedoch nicht ausreichend gut auf dem metallischen Substrat haften, ist es nötig, zuerst einen Haftgrund $MCrAlY$ auf das Bauteil aufzubringen, wobei M wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel und Y ein Aktivelement ist und für Yttrium und/oder Silizium und/oder ein Element der Seltenen Erden bzw. Hafnium steht.

[0004] Es ist aufwendig, zwei Schichten auf das zu schützende Bauteil aufzubringen, und deshalb sind Anstrengungen unternommen worden, alternative Materialien zu den keramischen Verbindungen zu finden. Dabei haben sich quasikristalline Materialien als geeignet erwiesen, da sie eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation und Korrosion, eine geringe thermische Ausdehnung, eine gute Verarbeitbarkeit zu Beschichtungen und vor allem eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

[0005] Quasikristalle im engeren Sinne des Wortes sind Phasen, die eine 5, 10 oder 12-zählige Rotationssymmetrie aufweisen, welche mit der Symmetrie des Translationsgitters von klassischen Kristallphasen nicht vereinbar sind. Als Approximate von Quasikristallen bezeichnet man translationsperiodische intermetallische Verbindungen, welche Diffraktionsmuster mit 5, 8, 10 oder 12-facher Absordesymmetrie aufweisen.

[0006] Quasikristalline Legierungen sind etwa in der US 5,432,011 beschrieben. Die hier genannten Legierungen werden u. a. für Beschichtungen verwendet, wobei diese wiederum als Wärmedämmschichten eingesetzt werden. Allerdings wird in dem Patent eine Vielzahl von möglichen Legierungen offenbart, die verschiedenste Elemente in unterschiedlichsten Zusammensetzungen enthalten können.

[0007] Auch in der DE 103 58 813 A1 werden quasikristalline Legierungen und deren Verwendung als Beschichtung genannt. Hier ist der Stand der Technik zu quasikristallinen Legierungen umfassend referiert.

[0008] Die beschriebenen quasikristallinen Legierungen enthalten seltene und vor allem auch teure Metalle wie Ruthenium, Platin oder Palladium. Für die Herstellung der Legierungen ist es weiterhin problematisch, dass teilweise mehr als sechs verschiedene Metalle enthalten sind, was die genaue Einwaage der Komponenten erschwert und insgesamt den Aufwand erhöht. Nicht in allen Fällen liegt außerdem ein ausreichend großer Anteil der Legierung in quasikristalliner Form oder als Approximat vor, und auch die Wärmeleitfähigkeit ist teilweise für eine Verwendung als Wärmedämmschicht noch zu hoch.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Verbindung bereitzustellen, die aus wenigen günstigen metallischen Bestandteilen besteht und zu mindestens 30 Massenprozent als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Beschichtung oder ein Schichtsystem unter Verwendung der Verbindung zu entwickeln und die Verbindung als Wärmedämmschicht für ein Bauteil einzusetzen.

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer Verbindung der nominalen atomaren Zusammensetzung $Al_wCo_xM_y$, bei der $70 \leq w \leq 76$ und $w + x + y = 100$ ist und M ein oder zwei Metalle darstellt, gelöst.

[0011] Grundgedanke der Erfindung ist es also, eine Verbindung bereitzustellen, die maximal aus drei oder vier metallischen Elementen besteht, welche alle relativ kostengünstig zu erwerben sind und in der Aluminium als Hauptbestandteil in einem Bereich zwischen 70 und 76 Atomprozent enthalten ist.

Drei metallische Elemente

[0012] In einer Ausbildung der Erfindung ist $M = Ni$, $10 < x \leq 15$ und $10 < y \leq 20$. Diese Verbindung besteht nur aus drei Elementen und weist zusätzlich eine sehr gute Wärmebeständigkeit auf.

[0013] Versuche haben außerdem gezeigt, dass eine Verbindung mit besonders niedriger Wärmeleitfähigkeit erhalten wird, wenn $M = Cr$ und $70 \leq w \leq 75$, $10 \leq x \leq 15$ und $10 \leq y \leq 20$ ist.

Vier metallische Elemente

[0014] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht eine Verbindung neben Aluminium und Kobalt noch

sowohl aus Chrom als auch aus Nickel ($M = \text{Ni, Cr}$), wobei $70 \leq w < 75$ ist.

Beschichtung und Schichtsysteme

- 5 **[0015]** Die Verbindung kann als Beschichtung auf ein Substrat aufgetragen werden. Sie kann auch als einer von mehreren Bestandteilen in einer Beschichtung enthalten sein.
- [0016]** Außerdem ist es möglich, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtung ein Schichtsystem auszubilden. Vorzugsweise ist unter der Beschichtung aus der erfindungsgemäßen Verbindung eine metallische Schicht angeordnet. Hier hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die metallische Schicht Nickel und Aluminium enthält und dies bevorzugt
- 10 in einem atomaren Verhältnis von 95 : 5.
- [0017]** Die metallische Schicht kann auch als dünne Anbindungsschicht ausgebildet sein, was die Haftung der Beschichtung verbessert.
- [0018]** Wenn das Schichtsystem aus Beschichtung und metallischer Schicht mehrmals übereinander angebracht wird, erhält man ein Vielfachschichtsystem, das besonders gute Korrosionsbeständigkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit
- 15 aufweist.
- [0019]** Die erfindungsgemäße Verbindung kann auch als Wärmedämmschicht für ein Bauteil 333, 357 (Fig. 1), das hohen Temperaturen ausgesetzt ist, verwendet werden.
- [0020]** In gleicher Weise kann auch eine Verbindung eingesetzt werden, die Aluminium und Mangan enthält, und die zu wenigstens 30 Massenprozent als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegt.
- 20 Die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere für Teile von Turbinen, insbesondere einer Dampfturbine 300, 303 wie Turbinenschaufeln 357 (Fig. 1).
- [0021]** In Figur 1 ist eine Dampfturbine 300, 303 mit einer sich entlang einer Rotationsachse 306 erstreckenden Turbinenwelle 309 dargestellt.
- [0022]** Die Dampfturbine weist eine Hochdruck-Teilturbine 300 und eine Mitteldruck-Teilturbine 303 mit jeweils einem
- 25 Innengehäuse 312 und einem dieses umschließende Außengehäuse 315 auf. Die Hochdruck-Teilturbine 300 ist beispielsweise in Topfbauart ausgeführt. Die Mitteldruck-Teilturbine 303 ist beispielsweise zweiflutig ausgeführt. Es ist ebenfalls möglich, dass die Mitteldruck-Teilturbine 303 einflutig ausgeführt ist.
- [0023]** Entlang der Rotationsachse 306 ist zwischen der Hochdruck-Teilturbine 300 und der Mitteldruck-Teilturbine 303 ein Lager 318 angeordnet, wobei die Turbinenwelle 309 in dem Lager 318 einen Lagerbereich 321 aufweist. Die
- 30 Turbinenwelle 309 ist auf einem weiteren Lager 324 neben der Hochdruck-Teilturbine 300 aufgelagert. Im Bereich dieses Lagers 324 weist die Hochdruck-Teilturbine 300 eine Wellendichtung 345 auf. Die Turbinenwelle 309 ist gegenüber dem Außengehäuse 315 der Mitteldruck-Teilturbine 303 durch zwei weitere Wellendichtungen 345 abgedichtet. Zwischen einem Hochdruck-Dampfeintrömbereich 348 und einem Dampfaustrittsbereich 351 weist die Turbinenwelle 309 in der Hochdruck-Teilturbine 300 die Hochdruck-Laufbeschaufelung 357 auf, die vorzugsweise die erfindungsgemäße Ver-
- 35 bindung als Beschichtung aufweist. Diese Hochdruck-Laufbeschaufelung 357 stellt mit den zugehörigen, nicht näher dargestellten Laufschaufeln einen ersten Beschaufelungsbereich 360 dar.
- [0024]** Die Mitteldruck-Teilturbine 303 weist einen zentralen Dampfeintrömbereich 333 auf, der vorzugsweise eine erfindungsgemäße Verbindung als Beschichtung aufweist. Dem Dampfeintrömbereich 333 zugeordnet weist die Turbinenwelle 309 eine radialsymmetrische Wellenabschirmung 363, eine Abdeckplatte, einerseits zur Teilung des Dampf-
- 40 stromes in die beiden Fluten der Mitteldruck-Teilturbine 303 sowie zur Verhinderung eines direkten Kontaktes des heißen Dampfes mit der Turbinenwelle 309 auf. Die Turbinenwelle 309 weist in der Mitteldruck-Teilturbine 303 einen zweiten Beschaufelungsbereich 366 mit den Mitteldruck-Laufschaufeln 354 auf. Der durch den zweiten Beschaufelungsbereich 366 strömende heiße Dampf strömt aus der Mitteldruck-Teilturbine 303 aus einem Abströmstutzen 369 zu einer strömungstechnisch nachgeschalteten, nicht dargestellten Niederdruck-Teilturbine.
- 45 **[0025]** Die Turbinenwelle 309 ist beispielsweise aus zwei Teilturbinenwellen 309a und 309b zusammengesetzt, die im Bereich des Lagers 318 fest miteinander verbunden sind. Jede Teilturbinenwelle 309a, 309b weist eine als zentrale Bohrung 372a entlang der Rotationsachse 306 ausgebildete Kühlleitung 372 auf. Die Kühlleitung 372 ist mit dem Dampfaustrittsbereich 351 über eine eine radiale Bohrung 375a aufweisende Zuströmleitung 375 verbunden. In der Mitteldruck-Teilturbine 303 ist die Kühlmittelleitung 372 mit einem nicht näher dargestellten Hohlraum unterhalb der
- 50 Wellenabschirmung verbunden. Die Zuströmleitungen 375 sind als radiale Bohrung 375a ausgeführt, wodurch "kalter" Dampf aus der Hochdruck-Teilturbine 300 in die zentrale Bohrung 372a einströmen kann. Über die insbesondere auch als radial gerichtete Bohrung 375a ausgebildete Abströmleitung 372 gelangt der Dampf durch den Lagerbereich 321 hindurch in die Mitteldruck-Teilturbine 303 und dort an die Manteloberfläche 330 der Turbinenwelle 309 im Dampfeintrömbereich 333. Der durch die Kühlleitung strömende Dampf hat eine deutlich niedrigere Temperatur als der in den Dampfeintrömbereich 333 einströmende zwischenüberhitzte Dampf, so dass eine wirksame Kühlung der ersten Lauf-
- 55 schaufelreihen 342 der Mitteldruck-Teilturbine 303 sowie der Manteloberfläche 330 im Bereich dieser Laufschaufelreihen 342 gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Verbindung der nominalen atomaren Zusammensetzung:



wobei M wenigstens eines der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cr ist und wenigstens 30 Massenprozent der Verbindung als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegen,
dadurch gekennzeichnet, dass

10

$$70 \leq w \leq 76 \text{ und } w + x + y = 100 \text{ ist.}$$

- 15 2. Verbindung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
M = Ni und $10 < x \leq 15$ und $10 < y \leq 20$ ist,
insbesondere $11 \leq x \leq 14$ und $12 \leq y \leq 18$.

- 20 3. Verbindung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
M = Cr und $70 \leq w \leq 75$, $10 \leq x \leq 15$ und $10 \leq y \leq 20$ ist,
insbesondere $71 \leq w \leq 74$, $11 \leq x \leq 14$ und $12 \leq y \leq 18$.

- 25 4. Verbindung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
M = Cr und Ni und $70 \leq w < 75$ ist,
insbesondere $71 \leq w \leq 74$.

- 30 5. Beschichtung,
die aus einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 besteht oder sie enthält.

6. Schichtsystem
mit einer Beschichtung nach Anspruch 5.

35

7. Schichtsystem nach Anspruch 6,
mit einer weiteren metallischen Schicht.

8. Schichtsystem nach Anspruch 7,
bei dem die metallische Schicht unter der Beschichtung nach Anspruch 5 angeordnet ist.

40

9. Schichtsystem nach Anspruch 7,
bei der die metallische Schicht über der Beschichtung nach Anspruch 5 angeordnet ist.

- 45 10. Schichtsystem nach Anspruch 7, 8 oder 9,
bei dem die metallische Schicht Ni und Al enthält, bevorzugt in einem atomaren Verhältnis von Ni = 95 und Al = 5.

11. Schichtsystem nach Anspruch 7, 8 oder 9,
bei dem die metallische Schicht als dünne Anbindungsschicht ausgebildet ist.

50

12. Vielschichtsystem,
das aus zwei oder mehr aufeinander angebrachten Schichtsystemen nach einem der Ansprüche 6 bis 11 besteht.

13. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4
als Wärmedämmschicht für ein Bauteil (333, 357),
das hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

55

14. Verwendung einer Verbindung,

EP 1 837 484 A2

die Al und Mn enthält und von der wenigstens 30 Massenprozent als quasikristalline Struktur oder als Approximat vorliegen
als Wärmedämmschicht für ein Bauteil (333, 357), das hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

- 5 **15.** Verwendung nach Anspruch 13 oder 14,
 dadurch gekennzeichnet, dass
 das Bauteil eine Turbinenschaufel (357) insbesondere einer Dampfturbine (300 ,303) ist.

10

15

20

25

30

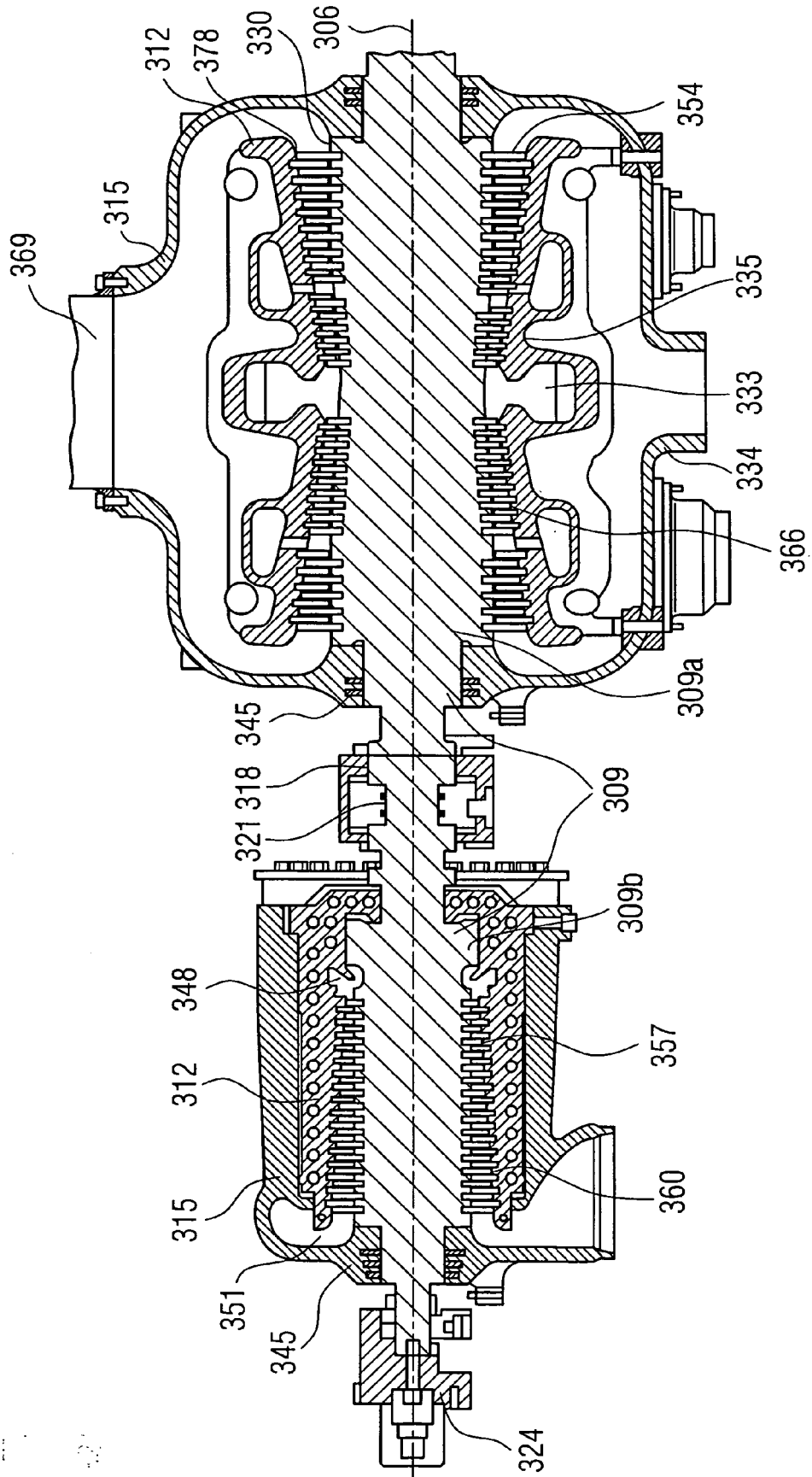
35

40

45

50

55



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5432011 A [0006]
- DE 10358813 A1 [0007]