

(19)



(11)

**EP 2 085 498 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**05.08.2009 Patentblatt 2009/32**

(51) Int Cl.:  
**C23C 28/00** (2006.01) **C23C 28/04** (2006.01)  
**C04B 35/00** (2006.01) **C04B 41/00** (2006.01)  
**F01D 5/28** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08002050.6**

(22) Anmeldetag: **04.02.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA MK RS**

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

(72) Erfinder:  
• **Birkner, Jens**  
**46045 Oberhausen (DE)**  
• **Halberstadt, Knut**  
**45481 Mülheim an der Ruhr (DE)**  
• **Schumann, Eckart, Dr.**  
**45468 Mülheim an der Ruhr (DE)**  
• **Stamm, Werner, Dr.**  
**45481 Mülheim an der Ruhr (DE)**

(54) **Keramische Wärmedämmschichten mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit gegen verunreinigte Brennstoffe**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft keramische Beschichtungen für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist, insbesondere für eine Turbinenschaufel, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen, die aus-

gewählt sind aus  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Erdalkalisilikaten, Magnesiumtitanaten,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ .

**EP 2 085 498 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine keramische Beschichtung für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist, insbesondere keramische Beschichtungen für eine Turbinenschaufel.

**[0002]** Keramische Beschichtungen für Turbinenschaufeln sind beispielsweise aus der DE 198 01 424 bekannt. Die in dieser Anmeldung beschriebenen keramischen Beschichtungen betreffen Zusammensetzungen bestehend im Wesentlichen aus Bariumzirkonat und/oder Lanthanzirkonat und/oder Strontiumzirkonat.

**[0003]** Weiterhin sind Beschichtungen für Turbinenschaufeln bekannt, die auf Zirkondioxid oder durch Zusatz von Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkondioxid bestehen.

**[0004]** Nachteilig bei Yttrium-stabilisierten Zirkon-Keramiken ist, dass diese, wenn sie als Beschichtung für Turbinenschaufeln verwendet werden, die unter Schwerölbedingungen betrieben werden, Zersetzungserscheinungen unterliegen können.

**[0005]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine keramische Beschichtung für Bauteile der eingangs genannten Art zu schaffen, welche gute Wärmedämmeigenschaften bei gleichzeitig hoher Stabilität auch in aggressiven Umgebungen aufweisen.

**[0006]** Die Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst durch eine keramische Beschichtung, welche eine oder mehrere Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Erdalkalisilikaten, Magnesiumtitanaten,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ .

**[0007]** Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die üblicherweise für Turbinenschaufeln eingesetzten Keramikbeschichtungen auf Basis von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid durch den Angriff von Natrium, Kalium, Vanadium oder Magnesium zersetzt werden. Diese Elemente treten vornehmlich beim Betrieb einer Gasturbine unter Schwerölbedingungen oder bei Kontakt mit gering gereinigten Synthesegasen auf. Dabei führt der Kontakt der Yttriumoxidstabilisierten Zirkonkeramik mit den oben genannten Elementen im Detail zu einer Destabilisierung des Yttriumoxids, wodurch die Zerstörung der Keramik hervorgerufen wird.

**[0008]** Mit Hilfe der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen keramischen Beschichtungen ist es nunmehr möglich, Gasturbinenschaufeln mit Wärmedämmschichten auszurüsten, die auch unter den oben genannten aggressiven Bedingungen betrieben werden können, ohne dass die keramischen Beschichtungen angegriffen werden.

**[0009]** Die erfindungsgemäßen keramischen Beschichtungen können allgemein für Bauteile verwendet werden, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

**[0010]** Ein mögliches Verfahren zur Herstellung einer derartigen Beschichtung besteht darin, dass auf ein die Grundform des Bauteils vorgebendes Substrat eine Beschichtung der erfindungsgemäßen Art aufgebracht wird.

**[0011]** Die Beschichtung kann dabei durch physikalisches Aufdampfen, das auch als PVD-Verfahren (physical vapour deposition) bezeichnet wird, insbesondere auch durch physikalisches Elektronenstrahl-Aufdampfen (EB-PVD-Verfahren; electron beam physical vapour deposition) erfolgen. Die Beschichtung kann darüber hinaus auch durch Plasmaspritzen, insbesondere durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht werden.

**[0012]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung enthält diese wenigstens 90 Gew.%, insbesondere wenigstens 95 Gew.%, besonders bevorzugt größer 99 Gew.% an  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Erdalkalisilikaten, Magnesiumtitanaten,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ . Dies ist besonders vorteilhaft, da Keramiken aus diesen Verbindungen bereits ohne weitere Zusätze gute Wärmedämmeigenschaften bei gleichzeitig hoher Beständigkeit gegenüber aggressiven Umgebungen aufweisen. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung ausschließlich aus den oben genannten Verbindungen besteht, insbesondere aus einer einzigen der oben genannten Verbindungen. Hierbei ist das Vorhandensein geringer Mengen Verunreinigungen insbesondere in der Größenordnung kleiner als 1 Gew.%, insbesondere kleiner als 0,1 Gew.% möglich.

**[0013]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung werden die Erdalkalisilikate aus Steatit, Cordierit, Bariumsilikat und Calciumsilikat ausgewählt. Es ist ebenso bevorzugt, dass die Magnesiumtitanate ausgewählt sind aus  $\text{MgTiO}_3$  und  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  ausgewählt werden. Dies ist besonders vorteilhaft, da Beschichtungen aus keramischen Materialien dieser Art eine besonders hohe Resistenz gegenüber einem Angriff von Natrium, Kalium, Vanadium oder Magnesium aufweisen.

**[0014]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Beschichtung keinen Zusatz von Stabilisatoren auf. Dies ist besonders vorteilhaft, da die erfindungsgemäßen Beschichtungen somit als einphasiges System aufgebracht werden können. Mögliche Fehler beim Einwiegen von stabilisierenden Zusatzstoffen lassen sich dadurch von vornherein ausschließen. Die Möglichkeit auf den Zusatz von Stabilisatoren zu verzichten ist in der hohen Beständigkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungen selbst in aggressiven Umgebungen begründet.

**[0015]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen weitestgehend frei von Yttriumoxid. Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungen kein Yttriumoxid. Dies ist besonders vorteilhaft, da dieser üblicherweise in Beschichtungskeramiken für Turbinenschaufeln eingesetzte Stabilisator für die Zerstörung der keramischen Werkstoffe unter den oben beschriebenen aggressiven Bedingungen verantwortlich ist. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen kommen hingegen ohne den Zusatz von Yttrium oder Yttriumoxid aus.

**[0016]** Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Beschichtung eine Dicke von 200 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 200 bis 500  $\mu\text{m}$  auf. Beschichtungen, welche mit diesen Dicken auf die zu beschichtenden Bauteile aufgebracht werden, weisen den besonderen Vorteil auf, dass bereits bei Beschichtungen dieser Stärke eine ausreichende Wärmedämmung des darunterliegenden Materials bei gleichzeitig guter Stabilität gegenüber aggressiven Umgebungen gewährleistet ist.

**[0017]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Schichtsystem, welches wenigstens eine Beschichtung der erfindungsgemäßen Art enthält.

**[0018]** Ein besonders bevorzugtes Schichtsystem wird dadurch gebildet, dass eine erfindungsgemäße Beschichtung auf eine bereits auf dem Bauteil befindliche Schicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid aufgebracht wird. Zwischen die Schicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid und der Bauteiloberfläche können gegebenenfalls weitere Schichten, insbesondere Haftvermittlerschichten eingebracht sein. Ein mehrlagiges Schichtsystem dieser Art ist besonders vorteilhaft, da durch die Zwischenschicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid mögliche Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der erfindungsgemäßen Beschichtungen und dem Grundwerkstoff kompensiert werden können, wodurch sich die thermische Stabilität der Beschichtung steigern lässt. Mit den erfindungsgemäßen Schichtsystemen beschichtete Turbinen können deshalb bei höheren Temperaturen betrieben werden. Dies ist insbesondere deshalb relevant, da die Betriebseffizienz von Turbinen mit deren Betriebstemperatur steigt.

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Beschichtung oder eines Schichtsystems, welches eine erfindungsgemäße Beschichtung enthält, als Wärmedämmschicht für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Schichtsysteme gute Wärmedämmeigenschaften bei gleichzeitig hoher Beständigkeit auch in aggressiven Umgebungen besitzen. Diese Eigenschaften sind insbesondere vorteilhaft bei einer Verwendung einer solchen Beschichtung oder eines solchen Schichtsystems als Beschichtung für eine Turbinenschaufel, insbesondere einer Turbinenschaufel für eine Dampfturbine.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Turbinenschaufel, die eine erfindungsgemäße Beschichtung oder ein Schichtsystem der oben genannten Art aufweist. Dies ist besonders vorteilhaft, da Turbinenschaufeln mit solchen keramischen Beschichtungen insbesondere beim Einsatz in einer Dampfturbine eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen und aufgrund der guten Stabilität der Beschichtung oder der Schichtsysteme gegenüber aggressiven Umgebungen bei hohen Temperaturen auch unter Schwerölbedingungen oder unter Kontakt mit gering gereinigten Synthesegasen betrieben werden können.

## Patentansprüche

1. Keramische Beschichtung für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist, insbesondere für eine Turbinenschaufel, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen, die ausgewählt sind aus  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Erdalkalisilikaten, Magnesiumtitanaten,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ .
2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Erdalkalisilikaten, Magnesiumtitanaten,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  und  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$  in der Beschichtung wenigstens 90 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% beträgt.
3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erdalkalisilikate ausgewählt sind aus Steatit, Cordierit, Bariumsilikat und Calciumsilikat.
4. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Magnesiumtitanate ausgewählt sind aus  $\text{MgTiO}_3$  und  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .
5. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung keine Stabilisatoren aufweist.
6. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung weitestgehend frei von Yttrium ist.
7. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Dicke von 200 bis 1000  $\mu\text{m}$  und insbesondere 200 bis 500  $\mu\text{m}$  aufweist.
8. Schichtsystem enthaltend wenigstens eine Beschichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.
9. Schichtsystem nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung auf einer Schicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid aufgebracht ist.
10. Verwendung einer Beschichtung oder eines Schichtsystems nach einem der vorstehenden Ansprüche als Wärmedämmschicht für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist.
11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil eine Turbinenschaufel, insbesondere ei-

ner Dampfturbine ist.

12. Turbinenschaufel, die eine Beschichtung oder ein Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 08 00 2050

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                   | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)                                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | EP 0 494 389 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP [US]) 15. Juli 1992 (1992-07-15)<br>* Seite 2, Zeile 51 - Seite 3, Zeile 13 *<br>* Ansprüche 1-4 *         | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | INV.<br>C23C28/00<br>C23C28/04<br>C04B35/00<br>C04B41/00<br>F01D5/28 |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | US 5 667 898 A (ANDERSON EDWARD MACNALLY [US] ET AL) 16. September 1997 (1997-09-16)<br>* Spalte 8, Zeile 13 - Zeile 64 *<br>* Ansprüche 1-6 *        | 1,2,6-8, 10-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | DE 36 44 664 A1 (DIDIER WERKE AG [DE]) 14. Juli 1988 (1988-07-14)<br>* Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 58 *<br>* Spalte 5, Zeile 59 - Zeile 65 * | 1,2,6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | US 5 236 787 A (GRASSI JOHN A [US]) 17. August 1993 (1993-08-17)<br>* Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 21 *<br>* Ansprüche 1-22 *                 | 9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | US 2007/248764 A1 (FRIEDRICH CHRISTIAN [DE] ET AL) 25. Oktober 2007 (2007-10-25)<br>* Seite 1, Absatz 2 *<br>* Seite 1, Absatz 13 - Absatz 14 *       | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | C23C<br>C04B<br>F01D                                                 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)                                      |
| Recherchenort                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                       | Abschlußdatum der Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Prüfer                                                               |
| Den Haag                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                       | 4. Juli 2008                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Ovejero, Elena                                                       |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                      |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                       | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                      |

3  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 08 00 2050

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.

04-07-2008

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0494389 A                                       | 15-07-1992                    | CA 2058781 A1                     | 08-07-1992                    |
|                                                    |                               | JP 2601964 B2                     | 23-04-1997                    |
|                                                    |                               | JP 4295102 A                      | 20-10-1992                    |
|                                                    |                               | MX 9102816 A1                     | 01-07-1992                    |
|                                                    |                               | US 5180285 A                      | 19-01-1993                    |
| US 5667898 A                                       | 16-09-1997                    | KEINE                             |                               |
| DE 3644664 A1                                      | 14-07-1988                    | FR 2609021 A1                     | 01-07-1988                    |
|                                                    |                               | JP 2520275 B2                     | 31-07-1996                    |
|                                                    |                               | JP 63170260 A                     | 14-07-1988                    |
|                                                    |                               | SE 465084 B                       | 22-07-1991                    |
|                                                    |                               | SE 8705063 A                      | 01-07-1988                    |
| US 5236787 A                                       | 17-08-1993                    | KEINE                             |                               |
| US 2007248764 A1                                   | 25-10-2007                    | WO 2005116295 A1                  | 08-12-2005                    |
|                                                    |                               | DE 102004025798 A1                | 22-12-2005                    |
|                                                    |                               | EP 1784525 A1                     | 16-05-2007                    |

EPO FORM P0461

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

**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**

- DE 19801424 [0002]