

(19)



(11)

EP 2 238 278 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.2012 Patentblatt 2012/42

(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: **08872105.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/066809

(22) Anmeldetag: **04.12.2008**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/097931 (13.08.2009 Gazette 2009/33)

(54) **KERAMISCHE WÄRMEDÄMMSCHICHTEN MIT ERHÖHTER KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT
GEGEN VERUNREINIGTE BRENNSTOFFE**

CERAMIC HEAT-INSULATING LAYERS HAVING INCREASED CORROSION RESISTANCE TO
CONTAMINATED FUELS

COUCHES CALORIFUGES CÉRAMIQUES PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE ACCRUE À LA
CORROSION VIS-À-VIS DE COMBUSTIBLES IMPURS

(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**

(30) Priorität: **04.02.2008 EP 08002050**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.2010 Patentblatt 2010/41

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **BIRKNER, Jens**
46045 Oberhausen (DE)
- **HALBERSTADT, Knut**
45481 Mülheim an der Ruhr (DE)
- **SCHUMANN, Eckart**
45468 Mülheim an der Ruhr (DE)
- **STAMM, Werner**
45481 Mülheim an der Ruhr (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 494 389 DE-A1- 3 644 664
US-A- 4 255 495 US-A- 5 236 787
US-A- 5 667 898 US-A1- 2007 248 764

EP 2 238 278 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 US 4,255,495 offenbart Magnesiumsilikat als keramische Beschichtung.

[0006] 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.

[0007] Die Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst durch eine keramische Beschichtung, welche eine oder mehrere Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus ZrV_2O_7 und $Mg_3(VO_4)_2$.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] Die erfindungsgemäßen keramischen Beschichtungen können allgemein für Bauteile verwendet werden, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung enthält diese wenigstens 90 Gew.%, insbesondere wenigstens 95 Gew.%, besonders bevorzugt größer 99 Gew.% an ZrV_2O_7 und $Mg_3(VO_4)_2$. 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.

[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 μm , insbesondere von 200 bis 500 μm 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 ZrV_2O_7 und $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an ZrV_2O_7 und $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ in der Beschichtung wenigstens 90 Gew.-%, insbesondere wenigstens 95 Gew.-% beträgt.
3. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung keine Stabilisatoren aufweist.
4. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung weitestgehend frei von Yttrium ist.
5. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Dicke von 200 bis 1000 μm und insbesondere 200 bis 500 μm aufweist.
6. Schichtsystem enthaltend wenigstens eine Beschichtung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.
7. Schichtsystem nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung auf einer Schicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid aufgebracht ist.
8. Verwendung einer Beschichtung oder eines Schichtsystems nach einem der vorstehenden Ansprüche als Wärmedämmschicht für ein Bauteil, das hohen Temperaturen ausgesetzt ist.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil eine Turbinenschaufel, insbesondere einer Dampfturbine ist.
10. Turbinenschaufel, die eine Beschichtung oder ein Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 aufweist.

Claims

1. Ceramic coating for a component which is exposed to high temperatures, in particular for a turbine blade, which contains one or more compounds selected from among ZrV_2O_7 and $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$.
2. Coating according to Claim 1, **characterized in that** the content of ZrV_2O_7 and $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ in the coating is at least 90% by weight, in particular at least 95% by weight.

3. Coating according to any of the preceding claims, **characterized in that** the coating has no stabilizers.
 4. Coating according to any of the preceding claims, **characterized in that** the coating is very largely free of yttrium.
 5. Coating according to any of the preceding claims, **characterized in that** the coating has a thickness of from 200 to 1000 μm and in particular from 200 to 500 μm .
 6. Layer system containing at least one coating according to any of the preceding claims.
 7. Layer system according to Claim 6, **characterized in that** the coating has been applied to a layer of partially stabilized zirconium oxide.
 8. Use of a coating or of a layer system according to any of the preceding claims as thermal barrier layer for a component which is exposed to high temperatures.
 9. Use according to Claim 8, **characterized in that** the component is a turbine blade, in particular of a steam turbine.
 10. Turbine blade which has a coating or a layer system according to any of Claims 1 to 7.
- caractérisé en ce que**
le revêtement a une épaisseur allant de 200 à 1000 μm et notamment de 200 à 500 μm .
 6. Système stratifié contenant au moins un revêtement suivant l'une des revendications précédentes.
 7. Système stratifié suivant la revendication 6, **caractérisé en ce que** le revêtement est déposé sur une couche en oxyde de zirconium stabilisé partiellement.
 8. Utilisation d'un revêtement ou d'un système stratifié suivant l'une des revendications précédentes, comme couche calorifuge pour un élément constitutif soumis à des températures hautes.
 9. Utilisation suivant la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'élément constitutif est une aube de turbine, notamment d'une turbine à vapeur.
 10. Aube de turbine, qui a un revêtement ou un système stratifié, suivant l'une des revendications 1 à 7.

Revendications

1. Revêtement céramique pour un élément constitutif, qui est soumis à des températures hautes, notamment pour une aube de turbine, contenant un ou plusieurs composés, qui sont choisis parmi ZrV_2O_7 et $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$.
2. Revêtement suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la teneur en ZrV_2O_7 en $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ du revêtement est d'au moins 90% au poids, notamment d'au moins 95% en poids.
3. Revêtement suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement n'a pas d'agent stabilisant.
4. Revêtement suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement est sensiblement exempt d'yttrium.
5. Revêtement suivant l'une des revendications précédentes,

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]
- US 4255495 A [0005]