



(10) **DE 10 2010 015 470 A1 2011.10.20**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 015 470.9**

(51) Int Cl.: **C23C 16/455 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: **16.04.2010**

C23C 8/06 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: **20.10.2011**

(71) Anmelder:

**Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428, Jülich,
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	102 00 803	A1
US	2007/01 41 255	A1
US	2005/01 58 590	A1
US	2003/00 59 633	A1
EP	852 223	A1
WO	2010/1 39 855	A1
WO	2006/1 02 568	A2

(72) Erfinder:

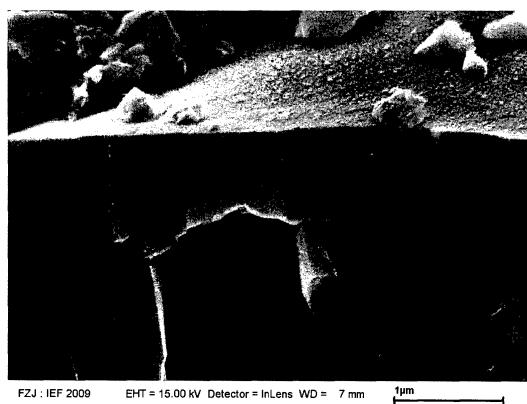
**Vaßen, Robert, Prof.Dr., 52134, Herzogenrath,
DE; Vondahlen, Frank, 41849, Wassenberg, DE;
Sebold, Doris, Dr., 52457, Aldenhoven, DE; Mack,
Daniel E., Dr., 52353, Düren, DE; Mauer, Georg,
Dr., 47918, Tönisvorst, DE; Stöver, Detlev, Prof.
Dr., 52382, Niederzier, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Innenbeschichtung von Funktionsschichten mit einem Vergütungsmaterial**

(57) Zusammenfassung: Im Rahmen der Erfindung wurde ein Verfahren zur Innenbeschichtung der Poren einer porösen Funktionsschicht aus einem Basismaterial mit einem Vergütungsmaterial, das die Diffusion des Basismaterials und/oder die Reaktivität des Basismaterials mit seiner Umgebung herabsetzt, entwickelt. Erfindungsgemäß wird das Vergütungsmaterial aus der Gasphase auf den inneren Oberflächen der Poren abgeschieden. Es wurde erkannt, dass durch das Abscheiden aus der Gasphase das Vergütungsmaterial deutlich tiefer in das Poresystem der Funktionsschicht eingebracht werden kann, als dies nach dem bisherigen Stand der Technik möglich war. Dies gilt insbesondere, wenn nicht das Vergütungsmaterial selbst in das Poresystem eingebracht wird, sondern ein oder zwei Precursoren desselben, aus denen erst an den inneren Oberflächen der Poren das eigentliche Vergütungsmaterial entsteht.



Beschreibung**Aufgabe und Lösung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Funktionsschichten mit einem Vergütungsmaterial.

Stand der Technik

[0002] Bauteile für den Hochtemperatureinsatz, wie beispielsweise Turbinenschaufeln für Gasturbinen, bestehen aus Grundwerkstoffen, die entsprechend der an das Bauteil zu stellenden mechanischen Anforderungen ausgewählt werden. Dies können beispielsweise warmfeste Stähle sein. Da der Wirkungsgrad etwa einer Gasturbine gemäß den Grundgesetzen der Thermodynamik mit zunehmender Betriebstemperatur deutlich ansteigt, besteht ein Bedürfnis, die Betriebstemperatur über die Temperatur hinaus zu steigern, bis zu der der Grundwerkstoff stabil bleibt. Hierfür wird das Bauteil mit einer porösen Wärmedämmsschicht versehen.

[0003] Nachteilig unterliegt eine solche Wärmedämmsschicht im fortwährenden Hochtemperatureinsatz in der Regel einem irreversiblen Alterungsprozess, bis sie schließlich vom Bauteil abplatzt. Das Bauteil muss dann aufwändig ausgebaut und neu beschichtet werden, wenn es auf Grund der lokal fehlenden Wärmedämmsschicht nicht gleich endgültig versagt.

[0004] Aus der DE 102 00 803 A1 ist bekannt, dem Basismaterial der Wärmedämmsschicht eine Fremdphase aus einem Vergütungsmaterial zuzugeben. Es werden Verfahren offenbart, mit denen ein solches Vergütungsmaterial bereits bei der Herstellung der Wärmedämmsschicht zugegeben werden kann. Es besteht aber auch ein Bedürfnis, das Vergütungsmaterial erst nachträglich in das bereits vorhandene Poresystem des Basismaterials einbringen zu können. Das Aufbringen von Basismaterial und Vergütungsmaterial soll unabhängig voneinander optimierbar sein, und es ist gewünscht, im Hochtemperatureinsatz abgenutztes Vergütungsmaterial erneuern zu können. Die DE 102 00 803 A1 offenbart hierzu ein Verfahren, bei dem das Vergütungsmaterial als sehr feines Pulver in einer Flüssigphase unter Ausnutzung der Kapillarkräfte in das Poresystem des Basismaterials infiltriert wird.

[0005] Die damit erzielbare Eindringtiefe des Vergütungsmaterials in das Poresystem des Basismaterials und die mit dem Vergütungsmaterial erzielbare Verbesserung der Dauerhaltbarkeit von Wärmedämmsschichten ist spürbar, jedoch ist ohne Zweifel auch Verbesserungspotential erkennbar.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem das Vergütungsmaterial tiefer in das Poresystem des Basismaterials eingebracht werden kann und mit dem es in einer Weise eingebracht werden kann, dass es eine größere Wirkung auf die Dauerhaltbarkeit der Schicht hat.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0008] Im Rahmen der Erfindung wurde ein Verfahren zur Innenbeschichtung der Poren einer porösen Funktionsschicht aus einem Basismaterial mit einem Vergütungsmaterial, das die Diffusion des Basismaterials und/oder die Reaktivität des Basismaterials mit seiner Umgebung herabsetzt, entwickelt. Erfindungsgemäß wird das Vergütungsmaterial aus der Gasphase auf den inneren Oberflächen der Poren abgeschieden.

[0009] Es wurde erkannt, dass durch das Abscheiden aus der Gasphase das Vergütungsmaterial deutlich tiefer in das Poresystem der Funktionsschicht eingebracht werden kann, als dies nach dem bisherigen Stand der Technik möglich war.

[0010] Wärmedämmsschichten, Schutzschichten, Einlaufschichten und andere Funktionsschichten für den Hochtemperatureinsatz werden porös ausgestaltet, damit sie einerseits gut auf dem beschichteten Bauteil haften und andererseits dehnungstolerant auf Temperaturänderungen reagieren können. Bei Betriebstemperaturen von 1000°C oder mehr, häufig sogar von 1300°C oder mehr, kommt es zu einer Relaxation der Spannungen in der Funktionsschicht. Vorteilhaft wird daher ein Basismaterial mit einer Schmelztemperatur oberhalb von 1000°C, bevorzugt oberhalb von 2000°C, gewählt. Kühlst das Bauteil von der Betriebstemperatur ab, zieht sich das Bauteil schneller zusammen als die Funktionsschicht, weil es in der Regel einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat als die Funktionsschicht. Es wurde erkannt, dass die Porosität sowie die Mikrorisse in der Funktionsschicht den Spielraum zur Verfügung stellt, innerhalb dessen die beim Abkühlen entstehende mechanische Spannung innerhalb der Funktionsschicht sowie zwischen der Funktionsschicht und dem Bauteil zumindest teilweise kompensiert werden kann.

[0011] Vorteilhaft wird daher ein Basismaterial mit einer Porosität von 5 Vol.-% oder mehr, bevorzugt zwischen 15 und 20 Vol.-%, für die erfindungsgemäß

ße Beschichtung ausgewählt. Besonders Basismaterialien mit einer Porenverteilung mit Porendurchmessern von unter 1 Mikrometer und hohen Aspektverhältnissen (Tiefe der Pore) sind vorteilhaft mit diesem Verfahren zu beschichten. Solche Porenverteilungen liegen häufig bei thermisch gespritzten Schichten vor.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet für ein poröses Basismaterial mit einer derartigen Porenverteilung, bei der die Poren mit einem Porendurchmesser von weniger als 1 Mikrometer, typischerweise zu mehr als 40%, zur Porosität beitragen, insbesondere zu mehr als 60%. Das bedeutet, ein Großteil der Porosität liegt im Bereich unter 1 Mikrometer. Ähnliche Porengrößenverteilung findet man auch in EB-PVD-Schichten, das bedeutet Basisschichten, die mit Hilfe des Electron-Beam Physical Vapor Deposition-Verfahrens aufgebracht wurden. Allgemein können als Basisschichten alle Wärmedämmsschichten in Betracht gezogen werden.

[0013] Mit zunehmender Betriebsdauer neigt das Basismaterial der Funktionsschicht in der Regel zur Sinterung. Die Körner des Basismaterials berühren sich über Kontaktflächen, die Bereiche mit starker Krümmung, also engen Krümmungsradien, aufweisen. Bei Betriebstemperatur ist nun die Diffusion von Atomen oder Molekülen des Basismaterials erleichtert. Das Basismaterial neigt dazu, aus der Kontaktfläche in die Krümmungszone zu diffundieren, um die Krümmung einzuebnen und somit die potentielle Energie dieser Krümmungszone zu minimieren. Dadurch wird die Kontaktfläche vergrößert. Dieser Effekt wird verstärkt durch einen Materialtransport entlang der Oberfläche der Krümmungszone hin zu dem Ort, wo die Krümmung am größten ist und durch das verlagerte Material am meisten potentielle Energie abgebaut werden kann. Dies führt zu einer beständigen Vergrößerung der Kontaktflächen zwischen den Körnern sowie teilweise zu einem Verschließen der Poren des Materials. Damit steigt das E-Modul des Materials in der Schicht und damit die Spannungen und gleichzeitig verschwindet die Möglichkeit des Spannungsabbaus durch Mikrorisse. Das Material der Funktionsschicht wird immer weniger widerstandsfähig gegen diese Belastung und platzt schließlich ab, wenn die gespeicherte elastische Energie die Energiefreisetzungsraten des Systems übersteigt. Weil das Basismaterial durch das zunehmende Verschließen der Poren verdichtet wird, ist der Alterungsprozess als progressive Schrumpfung (Sinterschrumpfung) des Basismaterials makroskopisch beobachtbar.

[0014] An dieser Stelle setzt die Wirkung der Erfindung an. Das besonders tief in das Poresystem der Funktionsschicht eingebrachte Vergütungsmaterial bildet in den Krümmungszonen zwischen den Körnern eine Barriere gegen eine Diffusion der Atome oder Moleküle des Basismaterials und schützt

das Basismaterial zugleich vor aggressiven Betriebsatmosphären. Dazu weist es vorteilhaft eine langsame Diffusionskonstante für die Atome oder Moleküle des Basismaterials auf. Diese sollte vorteilhaft kleiner als $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ sein.

[0015] In thermisch gespritzten Basisschichten kann eine Beschichtung beispielsweise ohne weiteres bis in Tiefen von 50 Mikrometern erfolgen. Besonders vorteilhaft hat sich dabei eine Beschichtung über das ALD-Verfahren (Atomic Layer Deposition) herausgestellt. Vorteilhaft weist das Vergütungsmaterial auch einen niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten auf. Da dieser häufig mit dem Schmelzpunkt korreliert, sind hier Materialien mit hohen Schmelzpunkten, vorzugsweise oberhalb 2000°C, auszuwählen.

[0016] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn das Vergütungsmaterial weitgehend inert bezüglich des Basismaterials – hier ist eine geringe Löslichkeit günstig – und bezüglich der Umgebung insbesondere inert bezüglich der im Betrieb an der Funktionsschicht vorgelegten Atmosphäre ist. Daher sind beispielsweise bei einer geplanten Luftatmosphäre im Betrieb oxidische Werkstoffe als Vergütungsmaterialien vorteilhaft.

[0017] Das Vergütungsmaterial dringt in der Regel nicht nur tiefer in das Poresystem ein, sondern entfaltet dort auch eine bessere Wirkung, als das nach dem Stand der Technik in Pulverform aus der Flüssigphase eingebrachte Vergütungsmaterial.

[0018] Die über das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Funktionsschichten weisen in der Regel eine hohe Dichte (Porositäten von weniger als 2 Vol.-%), eine hohe Schichtdickenhomogenität und je nach Beschichtungstemperatur ein globulares bis kolumnares Gefüge auf. Speziell die ersten beiden Schichtmerkmale sind mit Flüssigphaseninfiltration (z. B. Sol-Gel) aus dem Stand der Technik aufgrund der unterschiedlichen Krümmungsradien der Oberflächen und der damit verbundenen unterschiedlichen Kapillarkräfte regelmäßig nicht zu erreichen. Im Rahmen der Erfindung wird unter einer homogenen Schichtdicke der Effekt verstanden, dass der Unterschied zwischen der Schichtdicke am Poreneingang und der in Tiefe von einem Mehrfachen des Porendurchmessers sehr gering ist, insbesondere kleiner als 10%, und zwar auch für Poren mit einem Porendurchmesser von weniger als 1 µm (Submikrometerbereich). Auch die hohe Dichte ist rissfrei schwer erzielbar und würde typischerweise bei alternativen Aufbringungsverfahren hohe Sintertemperaturen erfordern.

[0019] Erfindungsgemäß ist es möglich, Innenbeschichtungen von porösen Wärmedämmsschichtsystemen umfassend oxidkeramische Werkstoffe (Zirkondioxid mit verschiedenen Stabilisatoren (z. B. YSZ), Pyrochlore, Perowskite, Aluminat, Spinelle,

Silikate u. a.) mit stabilen Werkstoffen (Oxide, Aluminiumoxide, Zirkoniumoxide, Pyrochlore, Perowskite, Aluminate, Spinelle u. a.) herzustellen.

[0020] Ferner sind auch Innenbeschichtungen von porösen Schutzschichtsystemen von keramischen (Faserverbund-) Werkstoffen (Environmental Barrier Coatings (EBCs) möglich. Die oxidkeramischen Schutzschichtwerkstoffe können sein: Zirkondioxid mit verschiedenen Stabilisatoren (z. B. YSZ), Pyrochlore, Perowskite, Aluminate, Spinelle, Silikate u. a.. Die Infiltrationswerkstoffe sind vorteilhaft aus der Gruppe der Oxide, speziell Aluminiumoxide, Zirkoniumoxide, Pyrochlore, Perowskite, Aluminate, Spinelle u. a. gewählt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht darüber hinaus eine Innenbeschichtung von auf komplexen Bauteilen (Turbinenschaufeln, Brennkammerelementen oder Übergangsstücken von Gasturbinen) aufgebrachten Beschichtungen, wie z. B. eine Wärmedämmeschicht, derart, dass die Innenbeschichtung vorteilhaft an der Stelle die größte Schichtdicke aufweist, an der in der Regel die heißesten Regionen auftreten.

[0022] Die Wirkung der hergestellten Funktionschicht als Diffusionsbarriere hängt entscheidend davon ab, wie gut gerade die stark gekrümmten Bereiche an den Kontaktflächen, über die sich die Körner des Basismaterials berühren, mit dem Vergütungsmaterial benetzt werden. Die aus der Gasphase zuführbaren kleinsten Einheiten an Vergütungsmaterial sind beispielsweise Cluster, Moleküle oder gar einzelne Atome. Mit diesen kleinsten Einheiten lassen sich die gekrümmten Bereiche der Kontaktflächen deutlich dichter gegen Diffusion und Korrosion abschließen, als mit noch so fein gemahlenen Pulverkörnern.

[0023] In einer einfachen Ausführungsform kann das Vergütungsmaterial durch PVD (Physical Vapour Deposition) in die Poren eingebracht werden. In diesem Fall können im Wesentlichen diejenigen inneren Oberflächenbereiche der Poren mit dem Vergütungsmaterial beschichtet werden, die von der Quelle des Vergütungsmaterials aus in direkter Sichtlinie einsehbar sind (line-of-sight Beschichtung).

[0024] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das Vergütungsmaterial in einem Inertgasstrom in die Poren eingebracht. Auf diese Weise kann der Bereich des Poresystems, der mit PVD beschichtet werden kann, vorteilhaft über die direkte Sichtlinie hinaus erweitert werden (Hochfluss-PVD).

[0025] In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird ein Precursor in die Poren eingebracht, der an den inneren Oberflächen der Poren mit dem Basismaterial zum Vergütungsmaterial

reagiert und/oder sich zum Vergütungsmaterial zerstellt. Ein geeigneter Precursor ist dabei ausreichend flüchtig, ist in der Gasphase stabil und reagiert nur mit dem Substrat bzw. der wachsenden Oberfläche zu einem inerten Zwischenprodukt. Dann kann das Vergütungsmaterial jenseits der direkten Sichtlinie zu seiner Quelle weite Strecken innerhalb des Poresystems zurücklegen, ehe es an einer Stelle auf das Basismaterial auftrifft und sich dort anlagert. Die Reaktion bzw. das Zersetzen kann beispielsweise dadurch ausgelöst werden, dass das Basismaterial sich auf erhöhter Temperatur befindet und dem auftreffenden Vergütungsmaterial so die Aktivierungsenergie für die Reaktion bzw. Zersetzung liefert. Diese Ausgestaltung ist eine Variante des CVD-Verfahrens (Chemical Vapour Deposition). Es lassen sich Innenbeschichtungen von Poren im Submillimeterbereich erzielen. Submillimeterbereich bedeutet hier, Poredurchmesser kleiner als 1 mm, jedoch größer als ein Mikrometer ($> 1 \mu\text{m}$).

[0026] In einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird zunächst ein erster Precursor PA in die Poren eingebracht, welcher sich an den inneren Oberflächen der Poren an das Basismaterial anlagert und/oder mit diesem reagiert, so dass eine Schicht A ausgebildet wird. Dabei lagert sich der Precursor PA auf der Schicht A nicht an und reagiert auch nicht mit dieser. Anschließend wird ein zweiter Precursor PB in die Poren eingebracht, welcher sich an der Schicht A anlagert und/oder mit dieser reagiert, so dass eine Schicht AB ausgebildet wird. Dabei lagert sich der Precursor PB auf der Schicht AB nicht an und reagiert auch nicht mit dieser. Diese Ausgestaltung ist eine Variante des ALD-Verfahrens (Atomic Layer Deposition).

[0027] Mit Hilfe eines ALD-Verfahrens ist es vorteilhaft möglich, auch ein Basismaterial mit Poredurchmessern im Bereich von kleiner als 1 μm (Submikrometerbereich) bis in die Tiefe zu beschichten

[0028] Es wurde erkannt, dass bei Beschichtungen nach dem Stand der Technik mit nur einem Precursor eine Tendenz dahingehend besteht, dass die der Quelle des Precursors am nächsten gelegenen Teile des Poresystems besonders dick innenbeschichtet werden. Poren mit Durchmessern im Submikrometerbereich werden auf diese Weise schnell verschlossen, so dass die tieferen Bereiche des Poresystems für den Precursor nicht mehr erreichbar sind. Poren mit Durchmessern in dieser Größenordnung treten typischerweise z. B. in plasmagespritzten Keramikschichten, wie Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), auf.

[0029] Die Ausgestaltung mit zwei Precursoren, wie vorab beschrieben, kann auch Poren im Submikrometerbereich innenbeschichten. Unabhängig von der Konzentration, mit der der Precursor PA am Basis-

material vorgelegt wird, wächst nur eine Lage der Schicht A auf. Ebenso entsteht unabhängig von der Konzentration, mit der der zweite Precursor PB an der Schicht A vorgelegt wird, nur eine Lage der Schicht AB. Somit können die beiden Precursoren in genügend hohen Konzentrationen vorgelegt werden, so dass sie in bislang unerreichte Tiefen des Poresystems vordringen und dort eine Innenbeschichtung der Poren bewirken.

[0030] Der Precursor PA kann beispielsweise auf inneren Oberflächen der Poren chemisorbieren, oder er kann dort mit Oberflächengruppen, beispielsweise Hydroxylgruppen, reagieren. Ist die Oberfläche vollständig mit einer Lage des Precursors PA bzw. seinem Reaktionsprodukt belegt und somit gesättigt, verändert sie sich nicht weiter, auch wenn weiterhin Precursor PA vorgelegt wird. Analog ändert sich die Oberfläche nicht mehr, wenn die Schicht A durch Vorlegen des Precursors PB vollständig in die Schicht AB umgewandelt wurde. Wird nach dem Vorlegen der Precursoren PA und PB nur hinreichend lange abgewartet, bis diese an alle inneren Oberflächen des Poresystems vorgedrungen sind, ist somit die Menge des abgeschiedenen Materials idealerweise unabhängig von der genauen Zeitdauer und Konzentration, mit der die Precursoren PA und PB vorgelegt werden. Das Schichtwachstum auf den inneren Oberflächen ist dann selbstkontrollierend.

[0031] Als Precursoren PA und PB kommen grundsätzlich Gase sowie flüchtige Flüssigkeiten und Feststoffe in Frage. Der Dampfdruck sollte genügend hoch sein, um einen effektiven Transport der Precursoren über die Gasphase in das Poresystem zu gewährleisten.

[0032] Als metallische Precursoren sind beispielsweise Halogene, Alkylverbindungen oder Alkoxide geeignet. Metallorganische Verbindungen als Precursoren reagieren vorteilhaft bei niedrigeren Temperaturen, so dass das Basismaterial weniger stark aufgeheizt werden muss, um die Reaktion thermisch zu aktivieren. Die vorgenannten Materialien können bevorzugt als Precursoren PA vorgelegt werden.

[0033] Beispiele für nichtmetallische Precursoren, wie sie in der Regel als Precursor PB eingesetzt werden, sind Wasser, molekularer Sauerstoff, Ozon und Ammoniak.

[0034] Soll mehr als eine Lage an Vergütungsmaterial aufgebracht werden, so wird in einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung nach der Bildung der Schicht AB erneut der Precursor PA in die Poren eingebracht wird, so dass er sich an der Schicht AB anlagert und/oder mit dieser reagiert. Es wird dann eine Schicht ABA ausgebildet. Der Precursor PA lagert sich auf dieser Schicht ABA nicht an und reagiert auch nicht mit ihr.

[0035] Anschließend kann der Precursor PB erneut in die Poren eingebracht werden, so dass er sich an der Schicht ABA anlagert und/oder mit dieser reagiert. Dabei wird eine Schicht ABAB ausgebildet. Der Precursor PB lagert sich auf der Schicht ABAB nicht an und reagiert auch nicht mit ihr.

[0036] Das wechselweise Einbringen der Precursoren PA und PB in die Poren kann zyklisch wiederholt werden, so dass sich Schichten mit einer maßgeschneiderten Dicke herstellen lassen, die nur von der Anzahl der Zyklen abhängt. Ein Zyklus kann in der Regel zwischen 0,5 und einigen Sekunden dauern, wobei pro Zyklus etwa 0,1 bis 3 Å an Vergütungsmaterial abgeschieden werden.

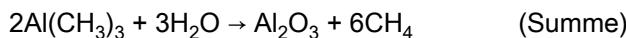
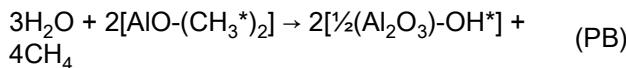
[0037] Die in praktikabler Zeit realisierbare Schichtdicke nimmt tendenziell mit zunehmender Tiefe innerhalb des Poresystems ab, weil die Zeit, die die Precursoren für die Diffusion an einen Ort im Poresystem benötigen, quadratisch mit der Tiefe zunimmt. Auf der anderen Seite nimmt in vielen Anwendungen auch die Temperaturbelastung mit zunehmender Tiefe ab, weil das Bauteil nur von einer Seite mit Hitze beaufschlagt wird. Die Funktionsschicht ist somit in der Regel einem Temperaturgradienten ausgesetzt.

[0038] Für diesen Fall kann in dem Teil der Funktionsschicht, der beim Hochtemperatureinsatz am heißesten wird, eine besonders dicke Innenbeschichtung realisiert werden. Durch die lagenweise Dosierung der Schichtdicke ist dabei gleichzeitig sichergestellt, dass die Poren nicht ganz verschlossen werden. Dies wiederum hat zur Folge, dass auch tiefe Poren mit hohen Aspektverhältnissen sehr gleichmäßig innenbeschichtet werden können.

[0039] Al_2O_3 ist ein Beispiel für ein Vergütungsmaterial, das sich aus zwei Precursoren PA und PB abscheiden lässt. Als erster Precursor PA wird hierfür die metallorganische Verbindung Trimethylaluminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) eingesetzt, dessen Moleküle mit den Hydroxylgruppen auf den inneren Oberflächen von Poren im oxidischen Basismaterial reagieren, bis diese Oberflächen gesättigt sind. Nach dem Spülen der Reaktionskammer mit dem Inertgas Argon wird Wasserdampf als zweiter Precursor PB eingesetzt. Die Wassermoleküle wiederum reagieren mit den zuvor entstandenen Methyl-Oberflächengruppen zum Vergütungsmaterial Al_2O_3 und bilden an dessen Oberfläche gleichzeitig neue Hydroxylgruppen, mit denen nun wiederum der Precursor PA reagieren und den nächsten Zyklus einleiten kann.

[0040] Die Reaktionen laufen nach folgenden Gleichungen ab:





[0041] Hierin kennzeichnet der Stern (*) jeweils funktionelle Hydroxyl-(OH-) bzw. Methylgruppen (CH_3) auf der Oberfläche. Das Methan wird jeweils durch Spülen mit Inertgas und Abpumpen entfernt.

[0042] Somit wird allgemein in einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ein Basismaterial gewählt, das funktionelle Hydroxylgruppen an den inneren Oberflächen der Poren ausbildet. Es können dann derartige Precursoren PA und PB gewählt werden, dass die Schichten A bzw. ABA jeweils funktionelle Methylgruppen an ihrer Oberfläche ausbilden und/oder dass die Schichten AB bzw. ABAB jeweils funktionelle Hydroxylgruppen an ihrer Oberfläche ausbilden.

[0043] Im Beispiel des Al_2O_3 wurde das Basismaterial auf einer Temperatur von 350°C gehalten. Vorteilhaft wird das Basismaterial auf einer Temperatur zwischen 200 und 500°C gehalten. Zur Einbringung der Precursoren TMA (PA) und H_2O (PB) wurden zwei Flüssigkeitsreservoirs bei einer Temperatur von jeweils 19°C verwendet. Der Dampfdruck bei der Precursoren erwies sich in diesem Fall als ausreichend. Für andere Precursoren kann es vorteilhaft sein, wenn sie mit einer höheren Temperatur zwischen 19 und 80°C vorgelegt werden. Auch kann es notwendig werden, sie aus dem Flüssigkeitsreservoir auszutreiben und in die Gasphase zu überführen, indem das Reservoir von einem geeigneten, beispielsweise inertem Spülgas durchströmt wird.

[0044] Jeder Einlass eines Precursors PA oder PB dauerte ca. 3 s. Typische Werte für dieses Materialsystem liegen zwischen 1 und 20 s. Inklusive Spülen mit Argon dauerte jeder Zyklus 30 s. Nach insgesamt 150 Zyklen war im Eingangsbereich des Porensystems eine 50 nm dicke Al_2O_3 -Schicht aufgebracht. Allgemein wird das Vergütungsmaterial vorteilhaft mit einer Schichtdicke zwischen 1 und 200 nm abgeschieden.

[0045] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung läuft das Anlagern bzw. die Reaktion des Precursors PB an der Schicht A bzw. ABA gegenüber der Reaktion des Precursors PB mit dem Precursor PA bevorzugt ab. Idealerweise reagiert der Precursor PB überhaupt nicht mit dem Precursor PA. Dann können die beiden Precursoren PA und PB beispielsweise im Wechsel in das Porensystem eingebracht werden, indem in ein und derselben Vakuumkammer der zu vergütende Bereich der Funktionsschicht zwischen den Quellen der Precursoren PA und PB hin- und herbewegt wird. Üblicherweise werden die Vakuumkammer und/oder das Porensystem

zwischen dem Einbringen des Precursors PA und dem Einbringen des Precursors PB mit einem Inertgas gespült, um Gasphasenreaktionen zwischen den Precursoren PA und PB zu vermeiden. Dies kann entfallen, wenn die Precursoren PA und PB entweder überhaupt nicht miteinander reagieren oder dabei nur Reaktionsprodukte entstehen, die die Innenbeschichtung des Porensystems nicht stören.

[0046] Das Basismaterial der Funktionsschicht kann beispielsweise durch thermische Spritzverfahren (etwa atmosphärisches Plasmaspritzen, APS), PVD (Physical Vapour Deposition, besonders Elektronenstrahl-PVD), CVD (Chemical Vapour Deposition) oder Sinterverfahren auf das zu beschichtende Bauteil aufgebracht werden.

[0047] Da sich die durch die unterschiedlichen Verfahren hergestellten porösen Strukturen des Basismaterials in der Regel unterscheiden, muss auch die Innenbeschichtung angepasst werden. So lässt sich bei der säulenförmigen Struktur von PVD-Schichten beispielsweise eine relativ kurze Beschichtungszeit wählen.

[0048] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird ein kristallisationsförderndes Material als Vergütungsmaterial gewählt. In Beschichtungssystemen in Gasturbinen treten vielfach Schädigungen dadurch auf, dass Ablagerungen (typischerweise Alkali- und Erdalkali-reiche Aluminosilikate sowie zum Teil Eisenoxid, im Englischen CMAS nach CaMgAlSi) auf der Außenseite der Funktionsschicht schmelzflüssig werden und in die Poren der Funktionsschicht eindringen. Gelingt es, diese schmelzflüssigen Stoffe frühzeitig zu kristallisieren, so kann das Ausmaß der durch sie bewirkten Schädigung der Funktionsschicht reduziert werden. Als kristallisationsfördernde Materialien sind insbesondere Ti-, Al-, Seltenerd-Oxide und Pyrochlore geeignet. Hier ist es wiederum vorteilhaft, wenn die Schicht aus dem Vergütungsmaterial an der den Ablagerungen zugewandten Oberfläche der Funktionsschicht am dicksten ist, weil dort auch der durch die Ablagerungen bewirkte Angriff am stärksten ist. Beispielsweise kann eine YSZ-Wärmedämmsschicht auf einer Turbinenschaufel mit einer 50 nm dicken TiO_2 -Innenbeschichtung versehen werden. Al_2O_3 eignet sich ebenfalls als kristallisationsförderndes Material.

[0049] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird ein Schutzschichtsystem (Environmental Barrier Coating – EBC) für einen keramischen Werkstoff, insbesondere Faserverbundwerkstoff, als Basismaterial gewählt. Sowohl oxidische (z. B. mit Aluminiumoxidfasern verstärkte Systeme) als auch nichtoxidische Faserverbundmaterialien (z. B. Si/SiC) sowie auch monolithische Keramikmaterialien (etwa Si_3N_4) benötigen zum dauerhaften Betrieb in Gasturbinenatmosphären Schutzschichtsysteme.

Diese werden mit ähnlichen thermischen Spritzverfahren aufgebracht wie Wärmedämmsschichtsysteme und weisen daher eine ähnliche poröse Struktur auf. Daher verdichten sie sich analog zu Wärmedämmsschichtsystemen beim Hochtemperaturereinsatz; sie verlieren ihre Dehnungstoleranz und damit ihre guten mechanischen Eigenschaften. Durch die erfindungsgemäße Innenbeschichtung mit dem Vergütungsmaterial kann ihre Lebensdauer vorteilhaft verlängert werden.

[0050] Wenn ein neues Material als Vergütungsmaterial verwendet werden soll, so wird in der Regel vorgegeben sein, welches Endprodukt, also welches Vergütungsmaterial auf Grund seiner vorteilhaften Eigenschaften letzten Endes auf den inneren Oberflächen der Poren abgeschieden werden soll. Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dann die Hauptaufgabe, einen oder zwei geeignete Precursoren zu finden, über die das Vergütungsmaterial gebildet und abgeschieden werden kann.

[0051] Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Innenbeschichtung sind unter anderem eine ALD Al_2O_3 Beschichtung von YSZ beschichteten Turbinenschaufeln und eine ALD Innenbeschichtung mit ((teil)stabilisiertem) Zirkondioxid von Doppellagen-Wärmedämmsschichtsystemen bestehend aus einer YSZ Lage am Bondcoat und einer Pyrochlorphase obenauf.

Spezieller Beschreibungsteil

[0052] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren und detaillierten Herstellungsbedingungen für unterschiedliche Innenbeschichtungen näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

[0053] **Fig. 1** zeigt elektronenmikroskopische Bruchflächen plasmagespritzter Wärmedämmsschichten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ). Teilbild a zeigt eine herkömmliche Schicht. Die Teilbilder b bis d zeigen eine Schicht, die durch das erfindungsgemäße Verfahren in der Ausgestaltung mit zwei Precursoren mit Al_2O_3 als Vergütungsmaterial innenbeschichtet wurde. In Temperaturbelastungsversuchen zeigte sich, dass durch die im Verhältnis zum Basismaterial winzige Menge an Vergütungsmaterial bereits eine drastische Verbesserung der Temperaturstabilität erzielt werden konnte.

[0054] Ein Maß für die Temperaturbeständigkeit ist die Sinterschrumpfung. Je konstanter die Abmessungen einer Funktionsschicht bei einem gegebenen Temperaturprofil bleiben, je geringer also die durch das Verschließen der Poren erlittene Schrumpfung ist, desto beständiger ist die Funktionsschicht.

[0055] **Fig. 2** zeigt die mit einem Dilatometer gemessene Längenänderung einer herkömmlichen freisteckenden Wärmedämmsschicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) (Kurve a) und die Längenänderung einer baugleichen, aber nachträglich durch das erfindungsgemäße Verfahren mit Al_2O_3 innenbeschichteten Wärmedämmsschicht (Kurve b). Beide Wärmedämmsschichten wurden dem gleichen Temperatur-Zeit-Profil (Kurve c) ausgesetzt. Beim Aufheizen auf 1400°C nahm die Länge beider Schichten zunächst auf Grund der thermischen Ausdehnung zu. Während der zehnständigen Haltezeit gingen dann beide Schichten in die Sinterschrumpfung über. Diese Schrumpfung ist bei der erfindungsgemäß vergüteten Wärmedämmsschicht gegenüber der herkömmlichen Schicht vorteilhaft vermindert.

[0056] **Fig. 3** zeigt Bruchflächen von bei 1400°C für 10 h ausgelagerten Schichten. Teilbild a zeigt die herkömmliche Schicht, Teilbild b die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vergütete Schicht. In der vergüteten Schicht sind Einschlüsse aus dem Vergütungsmaterial Al_2O_3 zu sehen. Diese Einschlüsse konnten nur entstehen, weil das Al_2O_3 in größeren Mengen und gleichzeitig auch deutlich tiefer in das Poren-System des Basismaterials YSZ eingebracht werden konnte, als dies nach dem Stand der Technik möglich war. Sie wirken einerseits hemmend auf die Verdichtung des Basismaterials sowie auf die Bewegung seiner Körner gegeneinander, was die Temperaturstabilität weiter erhöht.

[0057] Auf der anderen Seite ist zu erwarten, dass mit Vergütungsmaterialien, die noch weniger zur Diffusion durch das Basismaterial neigen als Al_2O_3 , eine noch höhere Temperaturstabilität erzielt werden kann. Beispielsweise können Vergütungsmaterialien auf der Basis von Zirkonoxid als Pyrochlore, Spinelle, Granate oder Perowskite abgeschieden werden. Für andere Funktionsschichten, etwa Doppellagen aus YSZ am Bondcoat und obenauf eine Pyrochlorphase ($\text{G}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oder andere), kann auch (teil-)stabilisiertes Zirkondioxid als Vergütungsmaterial verwendet werden.

[0058] **Fig. 4** zeigt Schichten, die analog zu den in **Fig. 2** untersuchten Schichten hergestellt sind, nach einem zyklischen Gradiententest, in dem die Wärmedämmsschichten mit einem Gasbrenner aufgeheizt wurden, während gleichzeitig das Substrat, auf dem sie aufgebracht waren, gekühlt wurde. Dieser Test simuliert die Bedingungen in einer Gasturbine. Teilbild a zeigt die herkömmliche Wärmedämmsschicht, Teilbild b die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vergütete Wärmedämmsschicht. Der Vergleich der beiden Teilbilder zeigt, dass die erfindungsgemäß vergütete Wärmedämmsschicht noch zu einem erheblich größeren Teil intakt ist als die herkömmliche Wärmedämmsschicht.

[0059] Das Substrat war IN738 mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 3 mm und wurde zunächst mit 150 μm vakuumplasmagespritztem NiCoCrAlY-Bondcoat versehen. Sodann wurden 300 μm YSZ atmosphärisch plasmagespritzt. Die in Teilbild a gezeigte Schicht blieb unbehandelt. Die in Teilbild b gezeigte Schicht wurde erfindungsgemäß vergütet. Dabei wurde Al_2O_3 als Vergütungsmaterial eingesetzt und es wurden 150 Beschichtungszyklen durchlaufen.

[0060] Die Schichten wurden jeweils mittleren Oberflächentemperaturen von 1370°C ausgesetzt. Das Substrat unter der in Teilbild a gezeigten Schicht hatte eine mittlere Temperatur von 1044°C; das Substrat unter der in Teilbild b gezeigten Schicht hatte eine mittlere Temperatur von 1049°C.

[0061] Zur Überprüfung der Haltbarkeit wurden die Schichten in einem Thermozyklierversuch pro Zyklus jeweils 5 min aufgeheizt und 2 min gekühlt. Die in Teilbild a gezeigte Schicht durchlief 264 Zyklen, die in Teilbild b gezeigte Schicht durchlief 271 Zyklen bevor es zum Versagen der Schichten kam.

[0062] Einige Details zu den Herstellungsbedingungen verschiedenartiger Schichten über CVD Verfahren sind im Folgenden dargestellt. Auch andere Beschichtungswerkstoffe können über die Wahl geeigneter Precursoren genutzt werden.

A. YSZ mit ALD

[0063] Hier wird meist vollstabilisiertes YSZ für SOFCs für verschiedene Anwendungen in der Elektronik (z. B. Barriereschichten, Speicherelemente) eingesetzt. Auch reines ZrO_2 lässt sich bei Herstellung nur mit Zr Precursoren herstellen.

Geeignete Precursoren:

PA: ZrCl_4
und Yttrium tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)
 $\text{Y}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$
PB: H_2O
PA: Zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)
 $\text{Zr}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_4$
oder Zirconium acetylacetonat $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_4$
oder Zirconium bis(cyclopentadienyl)dimethyl ($\text{C}_5\text{H}_5\text{}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$)
und Yttrium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)
 $\text{Y}(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_3)_3$
PB: O_3
PA: Zirconium tetrakis(dimethylamino) $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$
und Yttrium tris(butylcyclopentadienyl)Y
 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$

PB: H_2O
PA: ZrCl_4
und Yttrium tris(butylcyclopentadienyl)Y
 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$
PB: H_2O

B: Perowskite ABO_3 mit MOCVD (engl.: metal organic chemical vapour deposition)

Zum Beispiel Manganite (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), Ferrate (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Co},\text{Ni})_y\text{O}_3$), Gallate (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}(\text{Co},\text{Ni},\text{Fe})_y\text{O}_3$), Cobaltite (z. B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) oder Titanate (z. B. PbTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3)

geeignete Precursoren:

Metal β -diketonate, z. B. $\text{Zr}(\text{TMHD})_4$, $\text{Y}(\text{TMHD})_3$, TMHD = $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ (Tetramethyl heptandionat) und Titan(IV)isopropoxid $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$

C: Pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ mit MOCVD (engl.: metal organic chemical vapour deposition)

zum Beispiel $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

geeignete Precursoren:

Metal β -diketonate: Lanthanum Acetylacetonat Hydrat $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ und Zirconium(IV) Acetylacetonat $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_4$ in Propansäure ($\text{CN}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$)

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (z. B. für Hochfrequenz-Kondensatoren)

geeignete Precursoren:

Trimethyl Bismuth $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ und Titan(IV)isopropoxid $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ mit O_2

[0064] Damit sich diese Precursoren für Perowskite und Pyrochlore auch für einen ALD Prozess nutzbar machen lassen, ist es erforderlich, dass sich die Schichtbildungsreaktionen in eine Folge von zwei Teilstufen aufspalten lassen, so dass jeweils eine vollständige Oberflächensättigung durch je einen Precursor sowie die Bildung geeigneter Oberflächengruppen zur Chemisorption des anderen Precursors erreicht werden.

[0065] [Fig. 5](#) zeigt typische Temperaturverläufe beim Test in Zyklierständen (oben). Außerdem erkennt man den Spannungsverlauf (unten). Besonders beim Abkühlen entstehen hohe Zugspannungen in der Schicht.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 10200803 A1 [[0004](#), [0004](#)]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Innenbeschichtung der Poren einer porösen Funktionsschicht aus einem Basismaterial mit einem Vergütungsmaterial, das die Diffusion des Basismaterials und/oder die Reaktivität des Basismaterials mit seiner Umgebung herabsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Vergütungsmaterial aus der Gasphase auf den inneren Oberflächen der Poren abgeschieden wird.

2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Vergütungsmaterial in einem Inertgasstrom in die Poren eingebracht wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Precursor in die Poren eingebracht wird, der an den inneren Oberflächen der Poren mit dem Basismaterial zum Vergütungsmaterial reagiert und/oder sich zum Vergütungsmaterial zersetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- ein erster Precursor PA in die Poren eingebracht wird, welcher sich an den inneren Oberflächen der Poren an das Basismaterial anlagert und/oder mit diesem reagiert, so dass eine Schicht A ausgebildet wird, wobei sich der Precursor PA auf der Schicht A nicht anlagert und auch nicht mit dieser reagiert, und anschließend
- ein zweiter Precursor PB in die Poren eingebracht wird, welcher sich an der Schicht A anlagert und/oder mit dieser reagiert, so dass eine Schicht AB ausgebildet wird, wobei sich der Precursor PB auf der Schicht AB nicht anlagert und auch nicht mit dieser reagiert.

5. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend der Precursor PA in die Poren eingebracht wird und sich an der Schicht AB anlagert und/oder mit dieser reagiert, so dass eine Schicht ABA ausgebildet wird, wobei der Precursor PA sich auf der Schicht ABA nicht anlagert und auch nicht mit dieser reagiert.

6. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend der Precursor PB in die Poren eingebracht wird und sich an der Schicht ABA anlagert und/oder mit dieser reagiert, so dass eine Schicht ABAB ausgebildet wird, wobei sich der Precursor PB auf der Schicht ABAB nicht anlagert und auch nicht mit dieser reagiert.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden 2 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wechselweise Einbringen der Precursoren PA und PB in die Poren zyklisch wiederholt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden 4 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Basis-

material gewählt wird, das funktionelle Hydroxylgruppen an den inneren Oberflächen der Poren ausbildet.

9. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass derartige Precursoren PA und PB gewählt werden, dass die Schichten A bzw. ABA jeweils funktionelle Methylgruppen an ihrer Oberfläche ausbilden.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden 2 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass derartige Precursoren PA und PB gewählt werden, dass die Schichten AB bzw. ABAB jeweils funktionelle Hydroxylgruppen an ihrer Oberfläche ausbilden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden 7 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Anlagern bzw. die Reaktion des Precursors PB an der Schicht A bzw. ABA gegenüber der Reaktion des Precursors PB mit dem Precursor PA bevorzugt abläuft.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Basismaterial mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 1000°C eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Basismaterial mit einer Porosität von mindestens 5 Vol.-% eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Wärmedämmsschicht, eine Schutzschicht oder eine Einlaufschicht als Funktionsschicht gewählt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein kristallisierungsförderndes Material als Vergütungsmaterial gewählt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schutzschichtsystem für einen keramischen Werkstoff, insbesondere Faserverbundwerkstoff, als Basismaterial gewählt wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Vergütungsmaterial Al_2O_3 , TiO_2 , Seltenerdioxide oder Pyrochlor verwendet werden.

18. Poröse Funktionsschicht aus einem Basismaterial mit einer Innenbeschichtung aus einem Vergütungsmaterial, das die Diffusion des Basismaterials und/oder die Reaktivität des Basismaterials mit seiner Umgebung herabsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenbeschichtung aus wenigstens einer Monolage des Vergütungsmaterials besteht.

19. Poröse Funktionsschicht nach Anspruch 18, mit einem Basismaterial mit einer Porosität von mindestens 5 Vol.-% und einer derartigen Porenverteilung, dass die Poren mit einem Porendurchmesser von weniger als 1 Mikrometer typischerweise zu mehr als 40% zur Porosität betragen, insbesondere zu mehr als 60%.

20. Poröse Funktionsschicht nach Anspruch 18 bis 19, mit einer Wärmedämmsschicht als Funktionsschicht, umfassend ein oxidkermisches Basismaterial.

21. Poröse Funktionsschicht nach Anspruch 18 bis 19, umfassend ganz- oder teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid als Basismaterial.

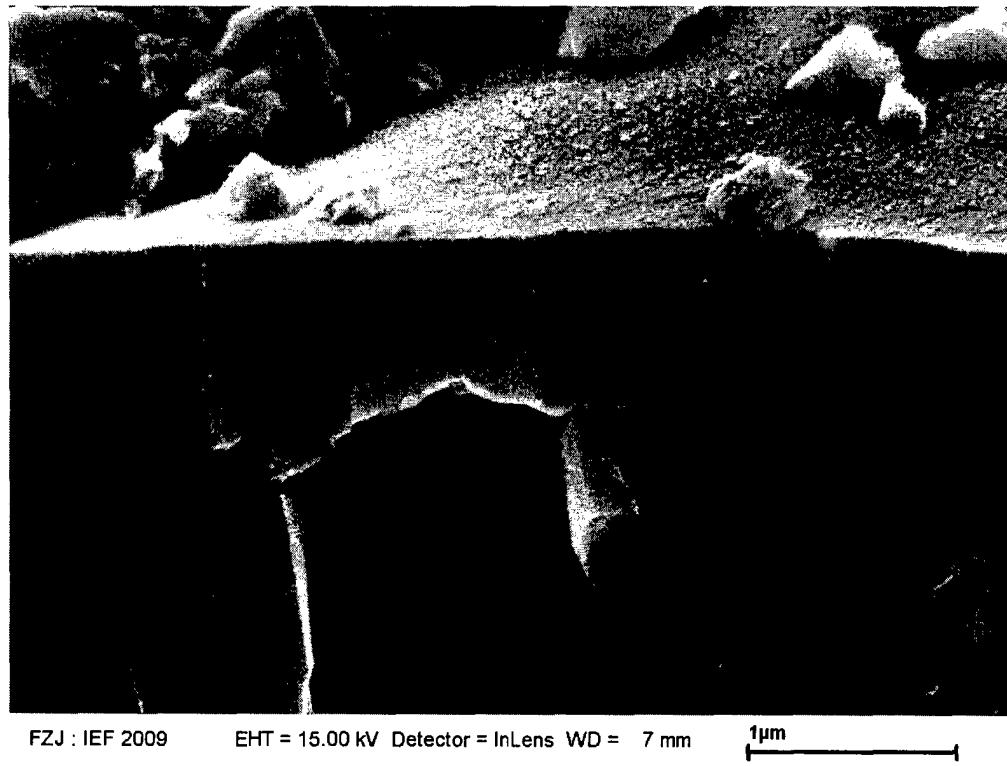
22. Poröse Funktionsschicht nach Anspruch 18 bis 19, umfassend ganz- oder teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid als Basismaterial mit einer Innenbeschichtung aus Al_2O_3 .

23. Poröse Funktionsschicht nach Anspruch 18 bis 19, bei dem die Innenbeschichtung eine Porosität unterhalb von weniger als 2 Vol.-% aufweist.

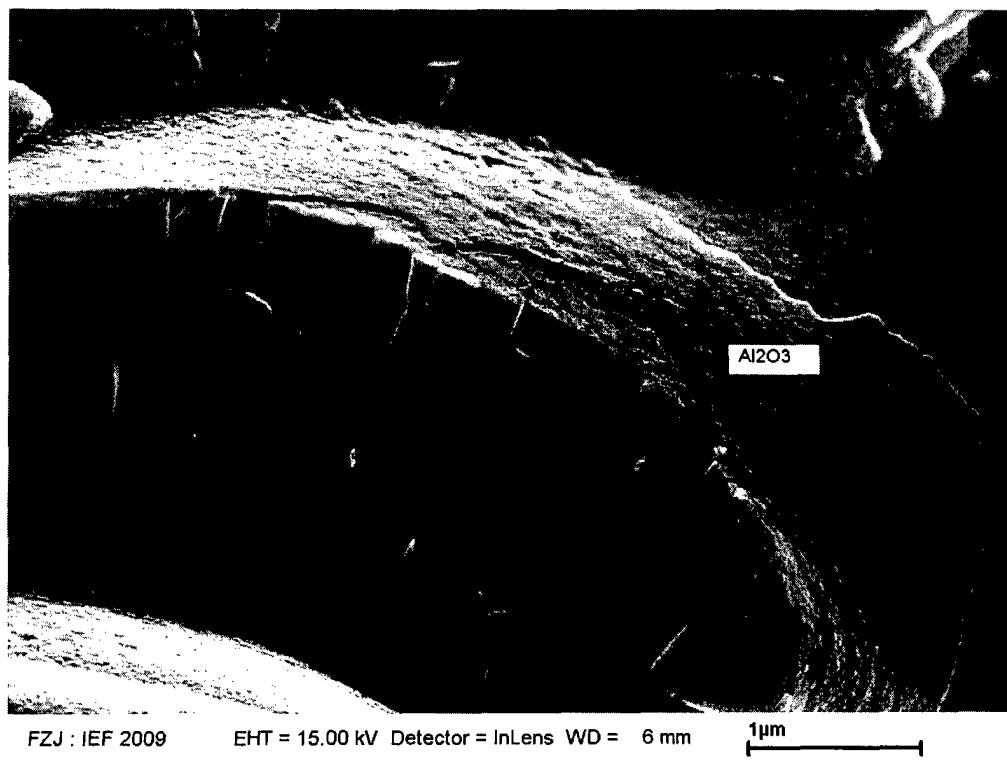
24. Verwendung einer porösen Funktionsschicht nach einem der Ansprüche 18 bis 23 als Beschichtungen auf einem komplexen Bauteil, insbesondere auf einer Turbinenschaufel, einem Brennkammerelement oder einem Übergangsstück einer Gasturbine.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

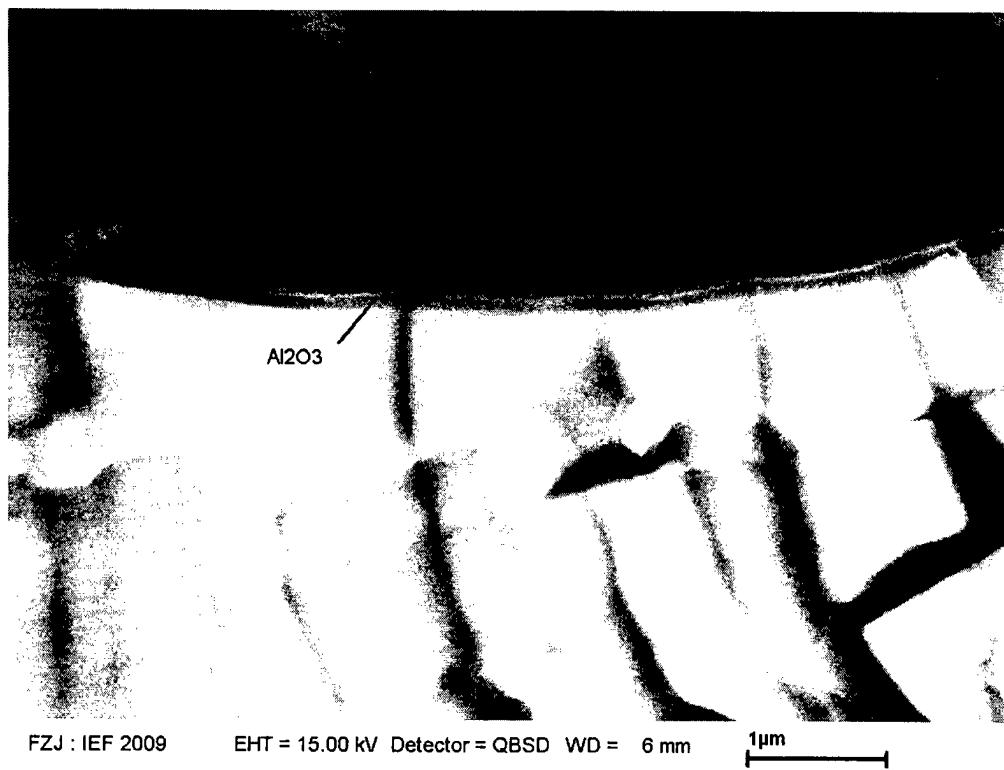
Anhängende Zeichnungen



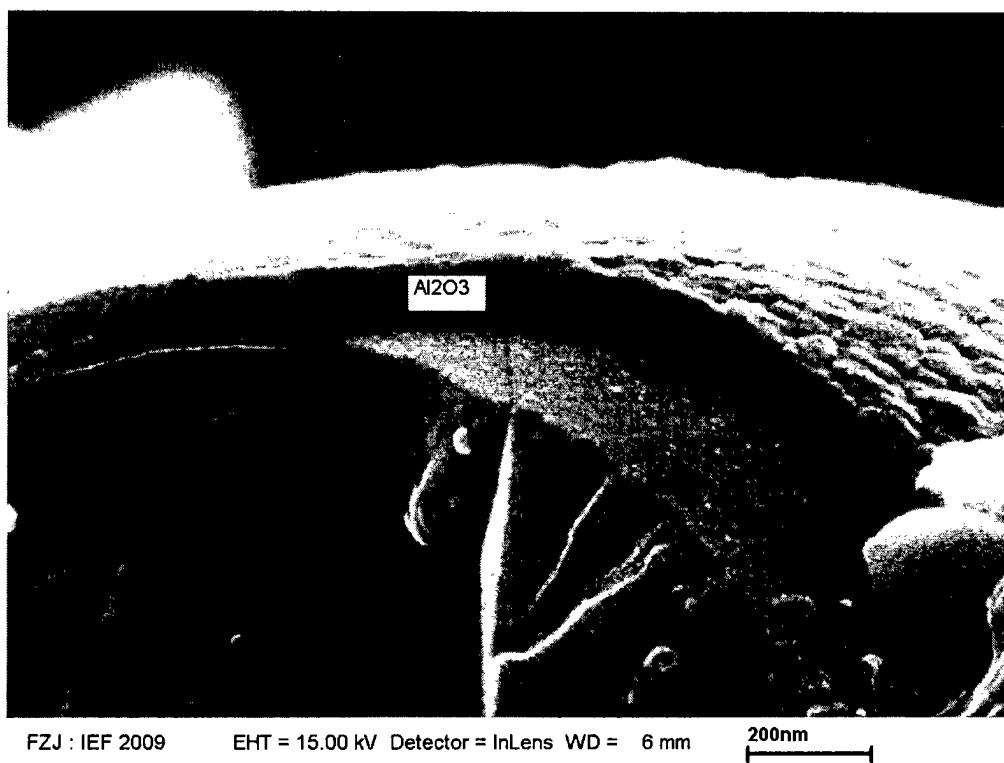
Figur 1a



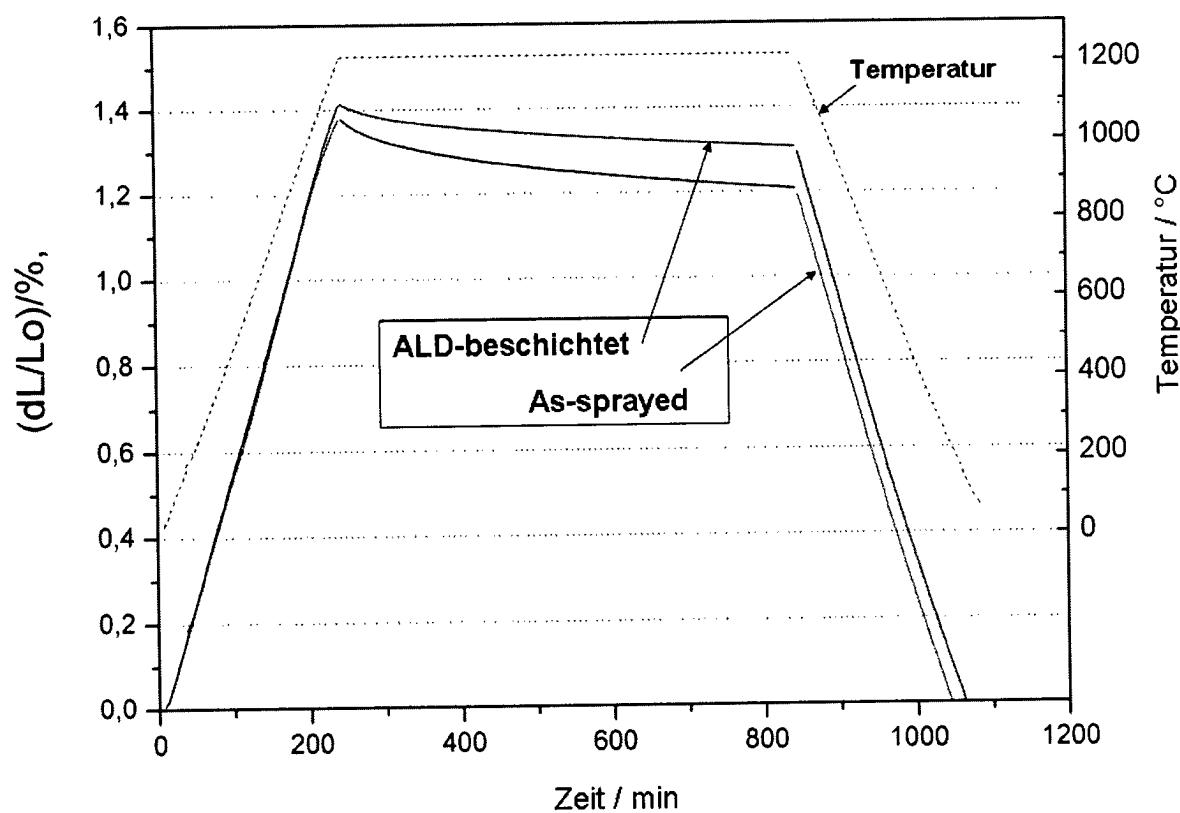
Figur 1b



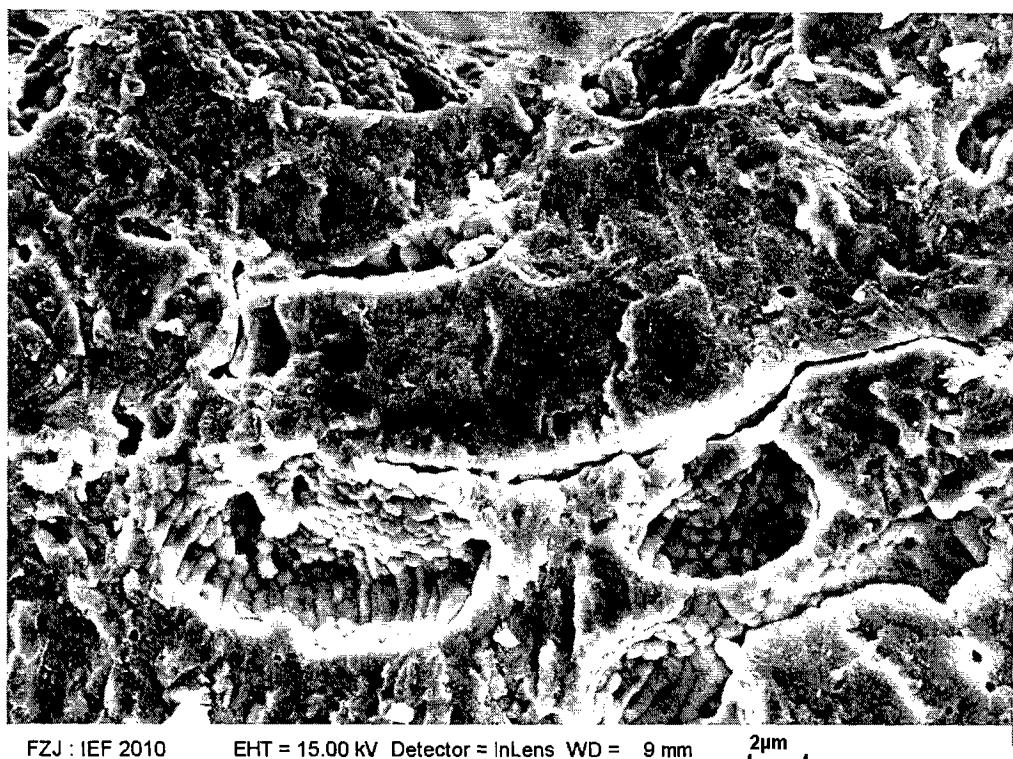
Figur 1c



Figur 1d

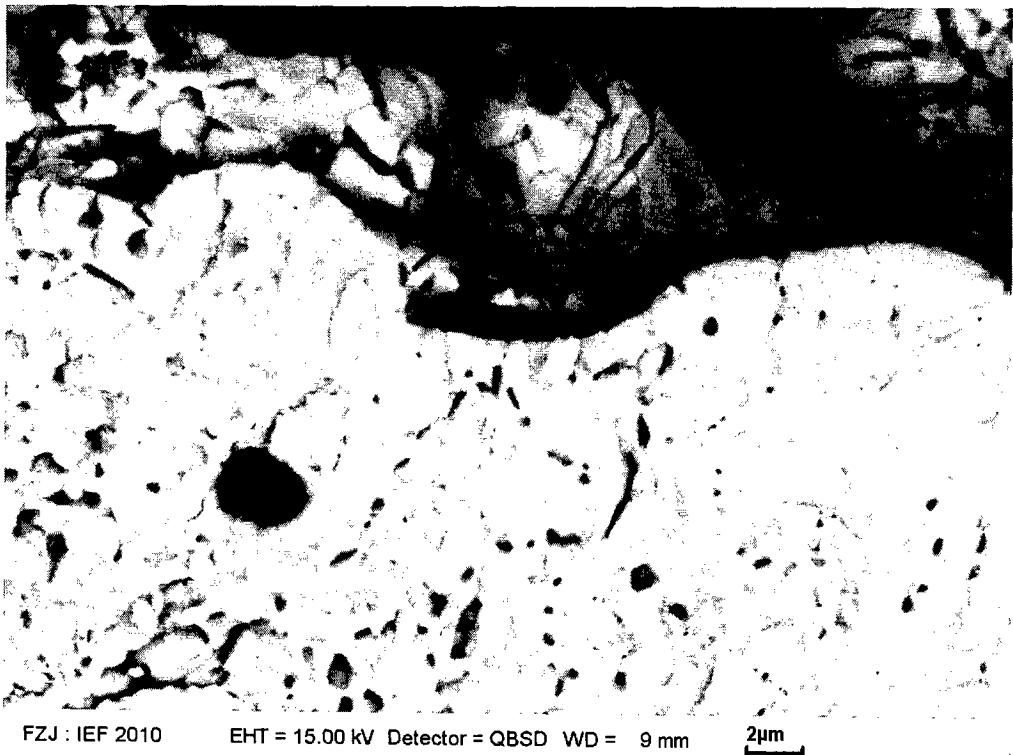


Figur 2



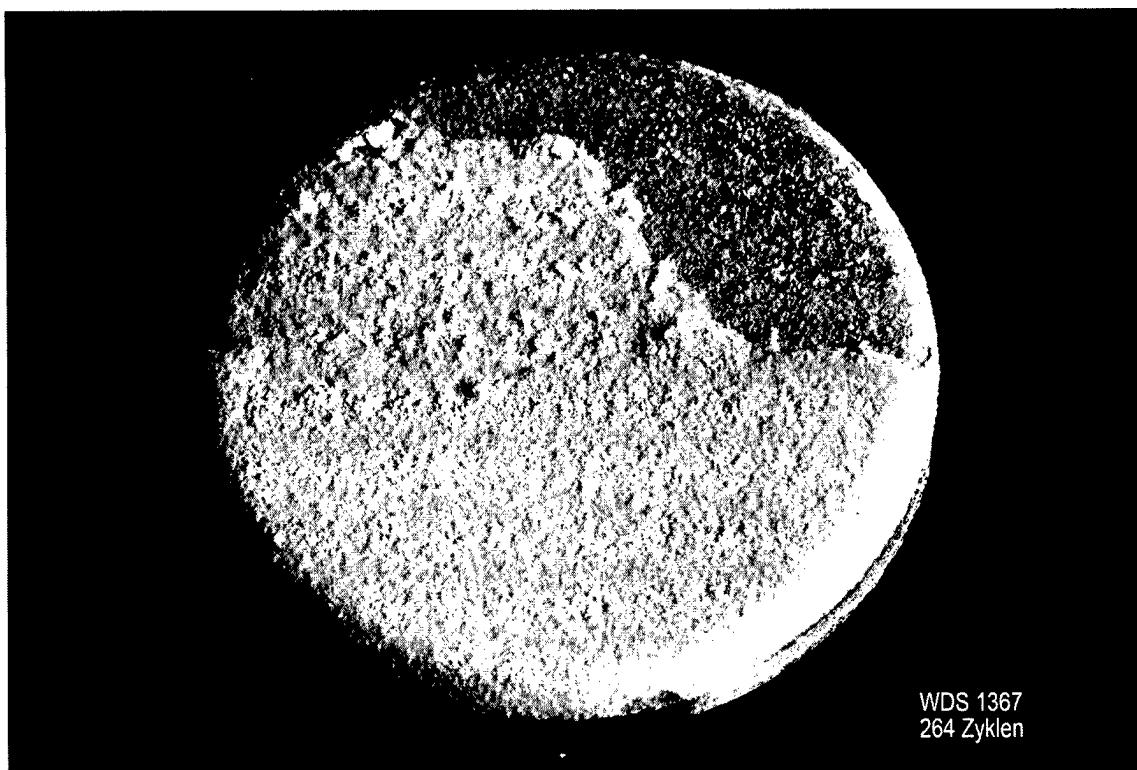
FZJ : IEF 2010 EHT = 15.00 kV Detector = InLens WD = 9 mm 2μm

Figur 3a

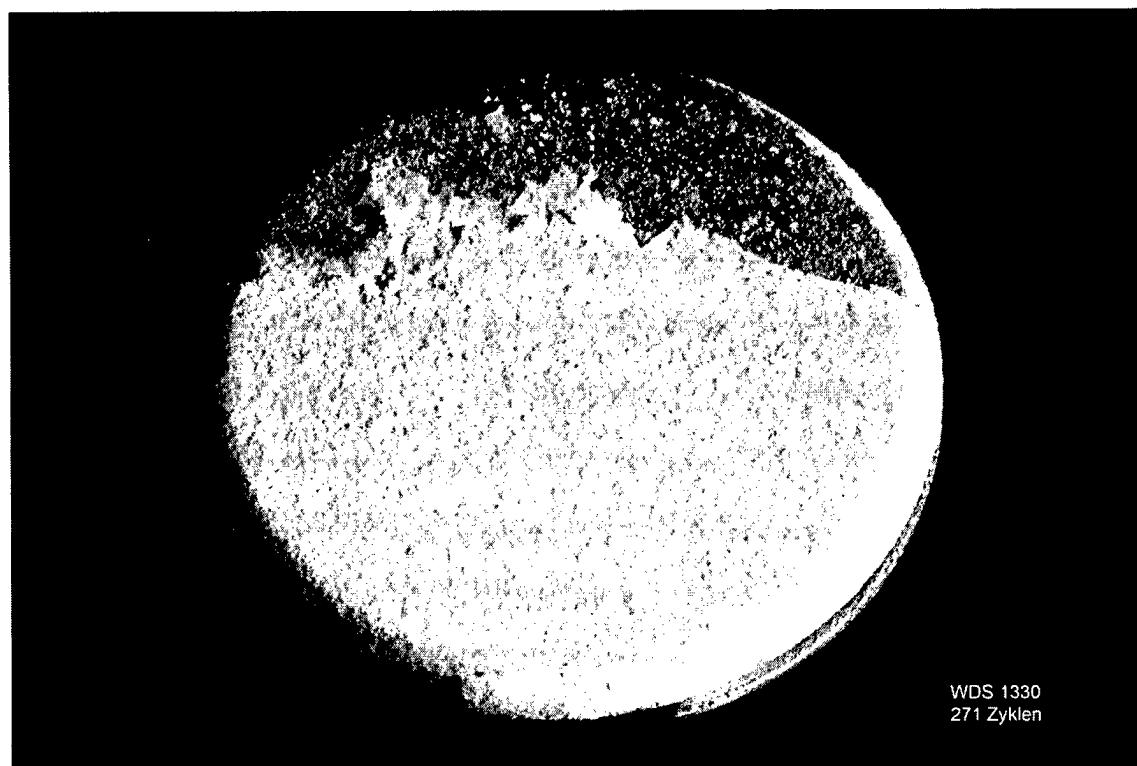


FZJ : IEF 2010 EHT = 15.00 kV Detector = QBSD WD = 9 mm 2μm

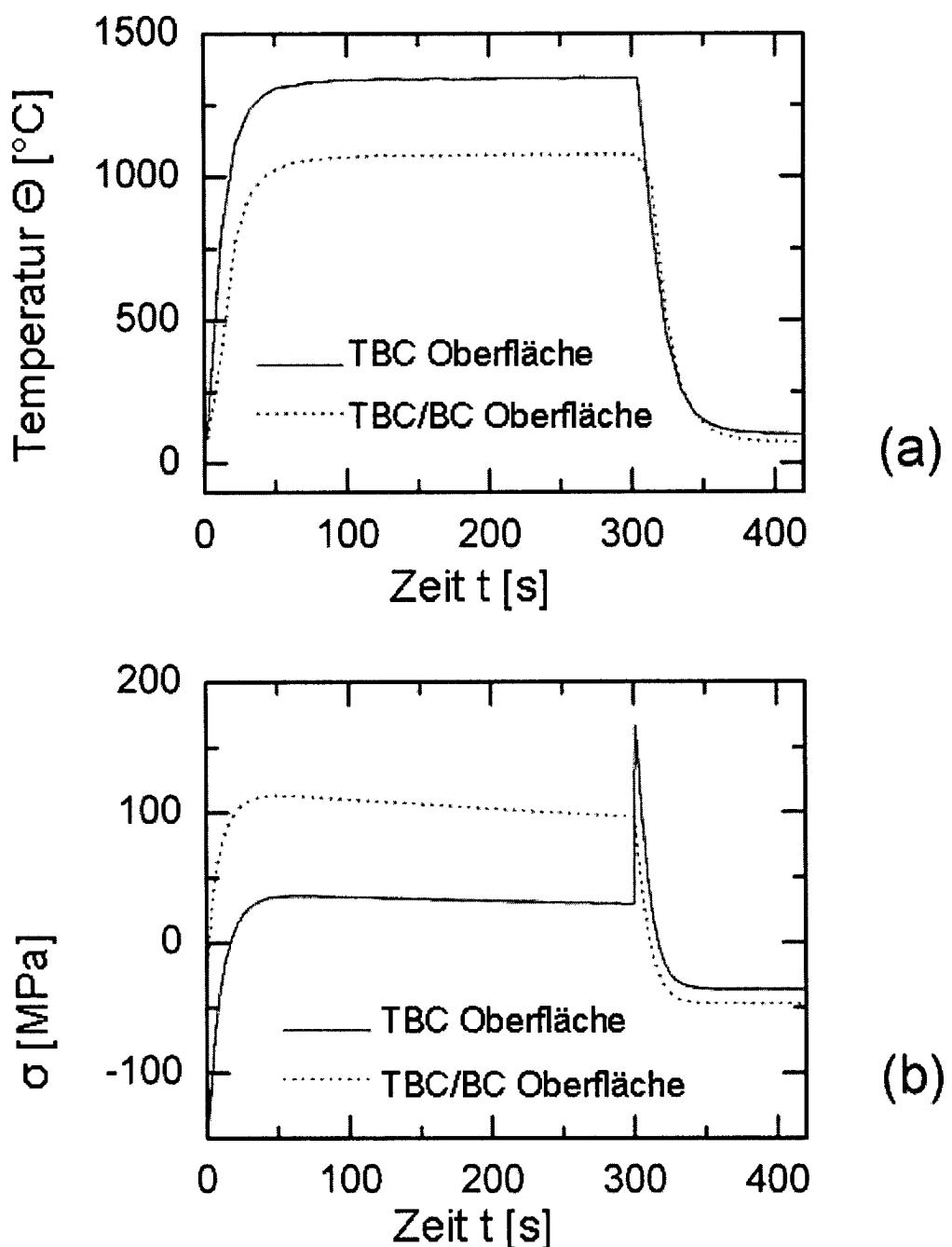
Figur 3b



Figur 4a



Figur 4b



Figur 5