

(19)



(11)

**EP 1 422 308 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**26.03.2008 Patentblatt 2008/13**

(51) Int Cl.:  
**C23C 4/10 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **03405765.3**

(22) Anmeldetag: **24.10.2003**

(54) **Spritzpulver für die Herstellung einer bei hohen Temperaturen beständigen Wärmedämmschicht mittels einem thermischen Spritzverfahren**

Spray powder for manufacturing by thermal spraying of a thermal barrier coating being stable at high temperatures

Poudre de pulvérisation pour la fabrication par pulvérisation thermique d'un revêtement de barrière thermique résistant à haute température

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **22.11.2002 EP 02406010**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.05.2004 Patentblatt 2004/22**

(73) Patentinhaber: **Sulzer Metco (US) Inc. Westbury, NY 11590 (US)**

(72) Erfinder:  
• **Damani, Rajiv J. Dr. 8404 Winterthur (CH)**

• **Honegger, Kaspar, Dr. 8360 Wallenwil (CH)**

(74) Vertreter: **Sulzer Management AG Patentabteilung / 0067 Zürcherstrasse 14 8401 Winterthur (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 1 225 251 WO-A-97/18341**  
**WO-A-99/42630 US-A- 4 996 117**  
**US-A- 5 059 095 US-A- 5 722 379**  
**US-B1- 6 203 927**

**EP 1 422 308 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Spritzpulver für die Herstellung einer bei hohen Temperaturen beständigen Wärmedämmschicht gemäss Oberbegriff von Anspruch 1. Sie bezieht sich auch auf Verfahren zum Herstellen des erfindungsgemässen Spritzpulvers.

**[0002]** Mittels einem thermischen Spritzverfahren und unter Verwendung des erfindungsgemässen Spritzpulvers lässt sich ein Substrat mit einer Wärmedämmschicht beschichten, wobei das Substrat beispielsweise ein Werkstoff ist, aus dem die Schaufel eines Gasturbinenrads hergestellt ist. Eine derartige Wärmedämmschicht wird kurz mit TBC ("Thermal Barrier Coating") bezeichnet. Das Substrat, auf das die TBC aufgespritzt wird, kann bereits mit einer ein- oder mehrlagigen Teilbeschichtung, insbesondere einem Haftgrund, beschichtet sein. Als Beschichtungsmaterial wird mindestens ein wärmedämmender Funktionalstoff verwendet, der einerseits eine markant kleinere Wärmeleitfähigkeit als das Substrat aufweist und andererseits bei den hohen Temperaturen eine chemisch und thermisch stabile Phase bildet.

**[0003]** Die US-A-4996117 offenbart ein Spritzpulver mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 aufgezählten Merkmalen, dessen Partikel insbesondere eine agglomeratartige Mikrostruktur, gebildet jeweils durch eine Vielzahl von aneinander haftenden Körnern, aufweisen. Ein weiteres Spritzpulver, das aus der US-A-5722379 bekannt ist, besteht aus Partikeln, die einen thermisch zersetzbaren Kern und zwei Hüllen aus einem wärmedämmenden Funktionalstoff bzw. aus einem Haftmaterial aufweisen. Bei einem thermischen Spritzen dieser Partikel entsteht eine Beschichtung mit agglomeratartiger Mikrostruktur.

**[0004]** Eigenschaften einer Beschichtung des Typs TBC, deren mögliche Stoffzusammensetzung sowie Probleme bezüglich der Alterung dieser Beschichtung sind aus der EP-A- 1 225 251 bekannt. In dieser Veröffentlichung liegt das Hauptgewicht auf Beschichtungen mit kolumnaren Mikrostrukturen, die sich mittels Verfahren herstellen lassen, bei denen der Funktionalstoff - vorteilhafterweise YSZ (Zirkoniumoxyd, das mit Yttriumoxyd stabilisiert ist) - verdampft und auf der zu beschichtenden Oberfläche auskondensiert wird. Solche Verfahren sind beispielsweise PVD- oder Sputter-Verfahren. Nichtkolumnare Beschichtungen, die in der EP-A- 1 225 251 ebenfalls besprochen werden, ergeben sich bei thermischen Spritzverfahren aus geeigneten Pulvergemischen. Beim thermischen Spritzverfahren entsteht eine anisotrope, inhomogene Mikrostruktur mit scheibchenförmigen Körnern, an deren Grenzen Mikroporen, insbesondere auch spaltförmige Mikroporen auftreten.

**[0005]** Die EP-A- 1 225 251 geht auf die Alterung der Beschichtungen ein: Die relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit der TBC beruht auf Inhomogenitäten der Mikrostruktur, die durch eine Vielzahl von Kristallkörnern gegeben ist, wobei die Grenzonen zwischen den Körnern mass-

gebend sind. In diesen Grenzonen ist die lokale Dichte kleiner als innerhalb den Kristallen. Mikroporen und Gitterdefekte innerhalb den Körnern geben auch einen erniedrigenden Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit. Bei den Alterungsprozessen handelt es sich um Verdichtungen der Mikrostruktur, die sich bei hohen Temperaturen aufgrund eines Zusammensinterns - nämlich eines homogenisierenden Zuwachsens von Mikroporen an den Korngrenzen - ergibt. Die Wärmeleitfähigkeit, die möglichst klein bleiben sollte, erhöht sich mit einer zunehmenden Verdichtung. Verunreinigungen, die durch Silicium, Titan, Eisen, Nickel, Natrium, Lithium, Kupfer, Mangan, Kalium und/oder Oxide einiger dieser Elemente gegeben sind, haben amorphe Phasen zur Folge, die an den Korngrenzen dünne Filme bilden. Solche amorphe Phasen fördern das Homogenisieren der Beschichtung aufgrund eines Zusammensinterns der Körner. Mit geeigneten Zusatzstoffen lassen sich die Homogenisierungsprozesse unterbinden, behindern oder zumindest verlangsamen. Ein solcher Zusatzstoff ist Aluminiumoxid, das in Form von ausgefällten Kristalliten vorliegt. Diese können die genannten Verunreinigungen binden und ausserdem die Mikroporen, die sich zwischen den Körnern befinden, fixieren. Das Aluminiumoxid adsorbiert Silicate aus den Filmen, die benachbarte Körner verbinden. Es entstehen so zwischen den benachbarten Körnern spaltförmige leere Räume, die Barrieren für einen Wärmetransport darstellen.

**[0006]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Spritzpulver für eine Beschichtung des Typs TBC zu schaffen, deren Inhomogenität, die mit der Wärmeleitfähigkeit in Beziehung steht, besonders stark ausgeprägt und thermisch beständig ist. Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 definierte Spritzpulver sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Spritzpulvers nach Anspruch 7 gelöst.

**[0007]** Das Spritzpulver ist verwendbar für die Herstellung einer bei hohen Temperaturen beständigen Wärmedämmschicht. Diese TBC ist mittels einem thermischen Spritzverfahren auf einem Substrat erzeugbar. Das Substrat kann bereits mit einer ein- oder mehrlagigen Teilbeschichtung, insbesondere einem Haftgrund, beschichtet sein. Es wird mindestens ein wärmedämmender Funktionalstoff verwendet, der einerseits eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als das Substrat aufweist und andererseits bei den hohen Temperaturen eine chemisch und thermisch stabile Phase bildet. Das Spritzpulver umfasst Partikel, die jeweils eine agglomeratartige Mikrostruktur aufweisen, die durch eine Vielzahl von aneinander haftenden Körnern gebildet wird. Diese Körner bestehen aus dem Funktionalstoff oder den Funktionalstoffen. Es liegt mindestens eine weitere Komponente aus einem Zusatzstoff oder mehreren Zusatzstoffen vor. Diese weitere Komponente ist auf den Oberflächen der Funktionalstoffkörnern, d. h. hauptsächlich in deren Grenzonen, feindispers verteilt. Die weitere Komponente übt in der gegebenen oder in einer umgewandelten Form eine hemmende oder unterbindende Wirkung aus hinsichtlich Sinterverbindungen, die sich bei den hohen

Temperaturen zwischen den Funktionalstoffkörnern ausbilden können.

**[0008]** Das erfindungsgemässe Spritzpulver weist gezielt hergestellte Mikrostrukturen seiner Partikel auf. Diese Mikrostrukturen bleiben bei einem Auftrag durch thermisches Spritzen zumindest teilweise erhalten und führen so zu einer stark ausgeprägten Inhomogenität, die mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit verbunden ist. Diese Inhomogenität hat die geforderte Beständigkeit dank geeigneter Zusatzstoffe oder dank Stoffen, die sich durch eine Umwandlung aus den Zusatzstoffe ergeben haben.

**[0009]** Die abhängigen Ansprüche 2 bis 6 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Spritzpulvers. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Spritzpulvers sind Gegenstand der Ansprüche 7 bis 9.

**[0010]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Veranschaulichung der Mikrostruktur, die ein Partikel des erfindungsgemässen Spritzpulvers hat, und

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines ganzen Partikels.

**[0011]** Das erfindungsgemässe Spritzpulver besteht aus Partikeln 1 oder umfasst solche. Die Partikel 1 haben jeweils eine agglomeratartige Mikrostruktur 2, wie sie in Fig. 1 veranschaulicht ist. Fig. 2 zeigt schematisch dargestellt einen Querschnitt durch ein ganzes Partikel 1, das eine Randzone 10 zwischen zwei strichpunktiert angegebenen Flächen 11 und 12 aufweist. Die Fläche 11 ist dabei die Oberfläche des Partikels 1. Die Mikrostruktur 2 ist an einer Stelle im Innern des Partikels 1 angedeutet. Das Partikel 1 setzt sich aus einer Vielzahl von aneinander haftenden Körnern 3 zusammen. An den Oberflächen 30 der Körner 3, wo sie mit benachbarten Körnern in Kontakt stehen, ergeben Mikroporen massearme Grenzonen 5. Innerhalb der Körner 3, die auch polykristallin sein können, tragen Gitterdefekte, Fremdionen und/oder weitere Mikroporen (nicht dargestellt) zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei.

**[0012]** Jedes Korn 3 besteht aus einem Funktionalstoff, dessen Funktion ist, bei hohen Temperaturen einen Wärmefluss durch dieses Funktionalstoffkorn 3 klein zu halten. Es können auch verschiedene Funktionalstoffe vorliegen. Mindestens ein Zusatzstoff 4 bildet eine weitere Komponente des Partikels 1. Diese weitere Komponente ist auf den Oberflächen 30 der Funktionalstoffkörnern 3, d. h. hauptsächlich in deren Grenzonen 5, feindispers verteilt. Sie übt - gegebenenfalls nach einer Umwandlung in eine andere Form - eine hemmende oder unterbindende Wirkung bezüglich homogenisierenden Sintererscheinungen aus, die bei hohen Temperaturen an den Oberflächen der Funktionalstoffkörnern 3 auftreten oder auftreten können. Bei der genannten Umwandlung

des Zusatzstoffs 4 kann dieser zunächst aufgeschmolzen werden und mit Material aus benachbarten Funktionalstoffkörnern 3 zusammen sich zu einer neuen Phase ausbilden. Diese neue Phase koexistiert mit der Phase der Funktionalstoffkörnern 3. Die die Sinterung beeinflussende Wirkung des Zusatzstoffs 4 wird in der EP-A-1 225 251 erläutert.

**[0013]** Es ist auch möglich, den Zusatzstoff 4 in einer Form in die Partikel 1 einzulagern, die erst mittels einer zusätzlichen Behandlung in eine wirksame Form gewandelt wird. Die Zusatzstoffe 4 können in einer aus Metallsalzen bestehenden Phase abgesondert sein, wobei diese Salze thermisch in Metalloxide umwandelbar sind. Erst nach einer Umwandlung der Salze mittels einem thermischen Behandlungsschritt nehmen die Zusatzstoffe 4 die wirksame, nämlich die Sinterung beeinflussende Form an.

**[0014]** Bezogen auf alle Komponenten weist die Komponente, die aus dem Zusatzstoff 4 oder den Zusatzstoffen gebildet ist, einen Anteil von nicht mehr als 5 Mol-%, vorzugsweise höchstens 3 Mol-% auf. Die Funktionalstoffkörnern 3 haben einen mittleren Durchmesser  $d_{50}$  grösser als 1 nm und kleiner als 10  $\mu\text{m}$ , während die Partikel 1 des Spritzpulvers einen mittleren Durchmesser  $d_{50}$  im Bereich von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  (50 Gew.-% der Körner 3 bzw. Partikel 1 sind grösser - oder kleiner - als der entsprechende Durchmesser  $d_{50}$ ). Für Plasmaspritzverfahren, die normalerweise angewendet werden, liegt der Partikeldurchmesser  $d_{50}$  vorzugsweise im Bereich von 40 bis 90  $\mu\text{m}$ . Für andere Verfahren kann der bevorzugte Bereich auch anders liegen, beispielsweise zwischen 5 und 25  $\mu\text{m}$ .

**[0015]** Die Partikel 1 des Spritzpulvers sind poröse Agglomerate der Funktionalstoffkörnern 3, die jeweils kommunizierende, gegen die äussere Oberfläche 11 des Partikels 1 offene Porenräume - nämlich die Grenzonen 5 - enthalten. In diese Porenräume 5 sowie auf die äussere Oberfläche 11 der Partikel 1 lassen sich die Zusatzstoffe 4 ein- bzw. ablagern.

**[0016]** Der in der EP-A-1 225 251 beschriebene Funktionalstoff ist Zirkoniumoxid, insbesondere das stabilisierte Zirkoniumoxid YSZ. Dies ist ein besonders vorteilhafter Stoff. Es sind aber auch andere möglich:

**[0017]** Ein keramisches Material mit Pyrochlor-Struktur, beispielsweise Lanthan-Zirkonat, kann als Funktionalstoff verwendet werden (siehe US-A- 6117560, Maloney). Die Pyrochlor-Struktur ist im Speziellen durch die Formel  $A_2B_2O_7$  gegeben, wobei A und B Elemente sind, die in einer kationischen Form  $A^{n+}$  bzw.  $B^{m+}$  vorliegen und für deren Ladungen  $n+$  und  $m+$  die Wertepaare  $(n, m) = (3, 4)$  oder  $(2, 5)$  gelten. Allgemeiner lautet die Formel für die Pyrochlor-Struktur  $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$ , wobei x und y positive Zahlen sind, die verglichen mit 1 klein sind. Für A und B sind folgende chemische Elemente wählbar:

A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder eine Mischung dieser chemischen Elemente und

B = Zr, Hf, Ti.

**[0018]** Ein weiterer möglicher Funktionalstoff ist eine Magnetoplumbit-Phase (siehe WO 99/42630, Gadow):  $MMeAl_{11}O_{19}$ , mit  $M = La, Nd$  und  $Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr$ .

**[0019]** Als Zusatzstoff 4 lässt sich beispielsweise ein Al-, Mg- oder La-Oxid einsetzen, ferner ein Yttrium-Aluminiumoxid (siehe US-A- 6203927, Subramanian et al.) oder auch ein Spinell, insbesondere Magnesium-Aluminiumoxid. Um den Zusatzstoff 4 zwischen die Funktionalkörner 3 einzulagern, kann beispielsweise folgendermassen vorgegangen werden: Man stellt einerseits partikelförmige Agglomerate der Funktionalkörner 3 her und präpariert andererseits eine Metallsalz-Lösung aus beispielsweise gelöstem Al-, Mg-, La-Nitrat oder dem entsprechenden Acetat. Man imprägniert die Agglomeratpartikel mit der Lösung und trocknet die imprägnierten Partikel. Diese Imprägnierung kann wiederholt werden. Mittels einer thermischen Behandlung der genannten Nitrat- bzw. Acetat-Salzen ergibt sich eine Umwandlung in Oxide, welche die wirksamen Zusatzstoffe darstellen. Die Agglomerate gewinnt man durch Sprühtrocknen von Aufschlämmungen der Funktionalkörner 3 und anschliessende Sinterung (Kalzinierung) des getrockneten Zwischenprodukts.

**[0020]** Jeder Zusatzstoff 4 bzw, dessen gewandelte, die Sinterung wirksam beeinflussende Form darf mit dem Funktionalstoff nicht mischbar sein, so dass ein Eindiffundieren in den Funktionalstoff weitgehend unterbleibt.

**[0021]** Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Spritzpulvers ist im Wesentlichen bereits beschrieben worden. Es gibt auch Alternativen, nämlich neben der beschriebenen A1 eine Alternative A2:

A1) In ein poröses Agglomerat der Funktionalstoffkörner 3 wird mindestens einer der Zusatzstoffe 4 durch ein Imprägnierverfahren eingebracht.

A2) Die Agglomerate werden aus einem Gemisch von Funktionalstoffkörnern 3 und feindispersen Zusatzstoff 4 hergestellt, wobei die Agglomerate vorzugsweise durch Sprühtrocknung eines Schlickers (Aufschlämmung) und eine anschliessende Kalzinierung erzeugt werden. Der Zusatzstoff 4, beispielsweise ein Nitrat-, Chlorid- oder Acetat-Salz, kann auch in gelöster Form in den Schlicker eingebracht werden. Statt einer Lösung ist auch eine Suspension möglich, in welcher der Zusatzstoff 4 in kolloider Form dispergiert ist.

**[0022]** Mit Vorteil werden die Agglomerate in einem abschliessenden Verfahrensschritt kurzzeitig in eine Plasmaflamme gebracht und dabei teilweise aufgeschmolzen. Es kann so gegebenenfalls durch eine thermische Umwandlung aus dem Zusatzstoff zumindest teilweise die Komponente entstehen, die das Hemmen des Sinterns bewirkt. Ausserdem bildet sich eine mechanisch widerstandsfähigere Form der Pulverpartikel 1 aus,

dadurch, dass eine teilgesinterte Randschicht 10 entsteht.

## 5 Patentansprüche

1. Spritzpulver für die Herstellung einer bei hohen Temperaturen beständigen Wärmedämmschicht, eine Beschichtung des Typs TBC, die mittels einem thermischen Spritzverfahren auf einem Substrat erzeugbar ist, wobei das Substrat bereits mit einer ein- oder mehrlagigen Teilbeschichtung, insbesondere einem Haftgrund, beschichtet sein kann und wobei mindestens ein wärmedämmender Funktionalstoff verwendet wird, der einerseits eine kleinere Wärmeleitfähigkeit als das Substrat aufweist und andererseits bei den hohen Temperaturen eine chemisch und thermisch stabile Phase bildet, wobei das Spritzpulver Partikel (1) umfasst, die jeweils eine agglomeratartige Mikrostruktur (2) gebildet durch eine Vielzahl von aneinander haftenden Körnern (3) aufweisen, diese Körner aus dem Funktionalstoff oder den Funktionalstoffen bestehen, mindestens eine weitere Komponente aus einem Zusatzstoff (4) oder mehreren Zusatzstoffen vorliegt und die weitere Komponente in der gegebenen oder in einer umgewandelten Form eine hemmende oder unterbindende Wirkung ausübt hinsichtlich Sinterverbindungen, die sich bei den hohen Temperaturen zwischen den Funktionalstoffkörnern ausbilden können, **dadurch gekennzeichnet, dass** an den Oberflächen (30) der Körner (3), wo sie mit benachbarten Körnern in Kontakt stehen, Mikroporen massearme Grenzonen (5) ergeben und die weitere Komponente auf den Oberflächen (30) der Funktionalstoffkörnern (3), d. h. hauptsächlich in deren Grenzonen (5), feindispers verteilt ist.
2. Spritzpulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bezogen auf alle Komponenten (3, 4) die Komponente, die aus dem Zusatzstoff (4) oder den Zusatzstoffen gebildet ist, einen Anteil von nicht mehr als 5 Mol-%, vorzugsweise höchstens 3 Mol-% aufweist, dass die Funktionalstoffkörner (3) einen mittleren Durchmesser  $d_{50}$  grösser als 1 nm und kleiner als 10  $\mu\text{m}$  haben und dass die Partikel (1) des Spritzpulvers einen mittleren Durchmesser  $d_{50}$  im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ .
3. Spritzpulver nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zusatzstoff (4) oder die Zusatzstoffe zwischen den Funktionalstoffkörnern (3) der Partikel (1) in einer aus Metallsalzen bestehenden Phase abgesondert sind, wobei diese Salze thermisch in Metalloxide umwandelbar sind, so dass der Zusatzstoff erst nach einer Umwandlung der Salze mittels einem thermischen Behandlungsschritt die wirksame, die Sinterverbindungen beeinflussende

de Form annimmt.

4. Spritzpulver nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Agglomerate, die die Partikel (1) bilden, jeweils kommunizierende, gegen die äussere Oberfläche (11) des Partikels offene Porenräume (5) enthalten und dass in diese Porenräume sowie auf der äusseren Oberfläche der Zusatzstoff (4) oder die Zusatzstoffe ein- bzw. abgelagert sind.
5. Spritzpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Funktionalstoffkörner (3) aus einem oder mehreren der folgenden Stoffe bestehen:

- Zirkoniumoxid, insbesondere stabilisiertes Zirkoniumoxid YSZ;
- ein keramisches Material wie Lanthan-Zirkonat, das eine Pyrochlor-Struktur  $A_2B_2O_7$  aufweist, wobei A und B in einer kationischen Form  $A^{n+}$  bzw.  $B^{m+}$  vorliegen, für deren Ladungen  $n+$  und  $m+$  die Wertepaare  $n, m = 3, 4$  oder  $2, 5$  gelten, die Formel für die Pyrochlor-Struktur allgemeiner  $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$  lautet und als A und B folgende chemische Elemente wählbar sind:

A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb oder eine Mischung dieser Element und B = Zr, Hf, Ti;

- eine Magnetoplumbit- Phase  $MMeAl_{11}O_{19}$ ,

mit  $M = La, Nd$  und  $Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr$ ; während der Zusatzstoff (4) oder die Zusatzstoffe beispielsweise Al-, Mg- und/oder La-Oxid, Yttrium-Aluminiumoxid oder ein Spinell, insbesondere Magnesium-Aluminiumoxid, sind.

6. Spritzpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** jeder Zusatzstoff (4) bzw. dessen gewandelte, die Sinterung wirksam beeinflussende Form mit dem Funktionalstoff nicht mischbar ist, so dass ein Eindiffundieren in den Funktionalstoff weitgehend unterbleibt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Spritzpulvers gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**

A1) in ein poröses Agglomerat der Funktionalstoffkörner (3) mindestens einer der Zusatzstoffe (4) durch ein Imprägnierverfahren eingebracht wird oder dass

A2) Agglomerate aus einem Gemisch der Funktionalstoffkörnern und feindispersen Zusatzstoff oder einer homogenen oder kolloidalen Lösung des Zusatzstoffs hergestellt werden, wobei die Agglomerate vorzugsweise durch

Sprühtrocknung eines Schlickers und eine anschliessende Kalzinierung erzeugt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem ersten Schritt die Zusatzstoffe in Form einer Metallsalzlösung in das poröse Agglomerat eingebracht bzw. mit den Funktionalstoffkörnern (3) vermischt werden, wobei diese Salze thermisch in Metalloxide umwandelbar sind, in einem zweiten Schritt das Gemisch getrocknet wird und in einem dritten Schritt die Salze mittels einer thermischen Behandlung in eine wirksame, die Sinterung beeinflussende Form umgewandelt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem abschliessenden Schritt die agglomeratartigen Partikel (1) in einer Plasmaflamme kurzzeitig aufgeschmolzen werden.

### Claims

1. A spray powder for the manufacture of a thermally insulating layer which remains resistant to high temperatures, a coating of the type TBC, which can be produced on a substrate by means of a thermal spraying process, wherein the substrate can already be coated with a single or multilayer part coating, in particular a primer and wherein at least one thermally insulating functional material is used, which on the one hand has a lower thermal conductivity than the substrate and on the other hand forms a chemically and thermally stable phase at high temperatures, wherein the spray powder includes particles (1) which respectively have an agglomerate-like 'microstructure (2) formed by a plurality of grains (3) adhering to each other wherein these grains are made of the functional material or the functional materials, wherein at least one further component is present made of an additive (4) or a plurality of additives, and wherein the further component in the given form or in a transformed form exerts a retarding or eliminating effect with regard to sintering compounds, which can form at the high temperatures between the functional material grains, **characterised in that** micropores produce low mass bonding zones (5) at the surface (30) of the grains (3) where they are in contact with neighbouring grains; and **in that** the further component is distributed finely dispersed on the surfaces (30) of the functional material grains (3), i.e. mainly in their boundary zones (5).
2. A spray powder in accordance with claim 1, **characterised in that**, in relation to all the components (3, 4), the component which is formed from the additive (4) or the additives, has a proportion of not more than 5 mol %, preferably at the most 3 mol %; **in that** the

functional material grains (3) have an average diameter  $d_{50}$  greater than 1 nm and smaller than  $10\mu\text{m}$ ; and **in that** the particles (1) of the spray powder have an average diameter  $d_{50}$  in the range of 1  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ .

3. A spray powder in accordance with claim 1 or claim 2, **characterised in that** the additive (4) or the additives are deposited between the functional material grains (3) of the particles (1) in a phase including metal salts, wherein these salts can be transformed thermally into metal oxides, so that the additive only takes on the effective form, which influences the sintering compounds, after a transformation of the salts by means of a thermal treatment step.

4. A spray powder in accordance with claim 1 or claim 2, **characterised in that** the agglomerates, which form the particles (1) contain, respectively communicating pore spaces open towards the outer surface (11) of the particle; and **in that** the additive (4) or the additives is/are deposited in these pore spaces and also on the outer surface.

5. A spray powder in accordance with any one of the claims 1 to 4, **characterised in that** the functional material grains (3) include one or more of the following materials:

- zirconium oxide, in particular stabilised zirconium oxide YSZ;

- a ceramic material such as lanthanum zirconate, which has a pyrochloric structure  $A_2B_2O_7$ , wherein A and B are present in a cationic form  $A^{n+}$  and  $B_m^+$ , respectively with value pairs n, m = 3, 4, or 2,5 applying to their charges n+ and m+, the formula for the pyrochloric structure generally being  $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$  and the following chemical elements can be selected as A and B:

A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or a mixture of these elements and B = Zr, Hf, Ti;

- a magneto plumbite phase  $MMeAl_{11}O_{19}$ .

with M = La, Nd and Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr; while the additive (4) or the additives are, for example, Al-, Mg-, and/ or La-oxide, yttrium aluminium oxide or a spinel, in particular magnesium aluminium oxide.

6. A spray powder in accordance with any one of the claims 1 to 5, **characterised in that** each additive (4) or the transformed form of this which can effectively influence the sintering process is not miscible with the functional material, so that diffusion into the functional material is extensively avoided.

7. A method for the manufacture of a spray powder in accordance with any one of the claims 1 to 6, **characterised in that**

5 A1) at least one of the additives (4) is introduced into a porous agglomerate of the functional material grains (3) by means of an impregnating process; or **in that**

10 A2) agglomerates are manufactured from a mixture of the functional material grains and the finely dispersed additive or from a homogenous or colloidal solution of the additive, wherein the agglomerates are preferably produced by the spray drying of a slurry and a subsequent calcining.

8. A method in accordance with claim 7, **characterised in that**, in a first step, the additives are added to the porous agglomerate in the form of a metal salt solution or are mixed with the functional material grains (3), with these salts being able to be transformed thermally into metal oxides; in a second step, the mixture is dried; and in a third step, the salts are transformed by means of a thermal treatment into a form which can influence the sintering process effectively.

9. A method in accordance with claim 7 or claim 8, **characterised in that**, in a concluding step, the agglomerate-like particles (1) are melted in a plasma flame for a short while.

## Revendications

1. Poudre de pulvérisation pour la préparation d'un revêtement de barrière thermique résistant à haute température, un revêtement de type TBC, qui peut être produit par un procédé de pulvérisation thermique sur un substrat, où le substrat peut être déjà revêtu avec un revêtement partiel à une ou plusieurs couches, en particulier une base d'adhérence, et où au moins une substance fonctionnelle de barrière thermique est utilisée, qui présente d'une part, une conductibilité thermique plus faible que le substrat et qui forme d'autre part, une phase chimiquement et thermiquement stable à haute température, où la poudre de pulvérisation comprend des particules (1), qui présentent chaque fois, une microstructure (2) de type agglomérat, formée par un certain nombre de grains (3) adhérant les uns aux autres, ces grains consistant en la ou les substances fonctionnelles, au moins un autre composant d'un ou plusieurs additifs (4) est présent et l'autre composant exerce sous la forme donnée ou sous une forme transformée, une action inhibante ou d'arrêt, concernant les composés de frittage, qui peuvent se former à haute température entre les grains de substance fonction-

nelle,

**caractérisé en ce que** sur la surface (30) des grains (3), où ils sont en contact avec les grains voisins, les micropores donnent des zones de frontière (5), faiblement garnies et l'autre composant est distribué de manière finement dispersée sur la surface (30) des grains de substance fonctionnelle (3), à savoir essentiellement dans les zones de frontière (5).

2. Poudre de pulvérisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** sur base de tous les composants (3, 4), le composant, qui est formé à partir de l'additif (4) ou des additifs, représente une proportion non supérieure à 5% en moles, de préférence au maximum 3% en moles, **en ce que** les gains de substance fonctionnelle (3) ont un diamètre moyen  $d_{50}$  supérieur à 1 nm et inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , et **en ce que** les particules (1) de la poudre de pulvérisation, ont un diamètre moyen  $d_{50}$  situé dans l'intervalle allant de 1 à 100  $\mu\text{m}$ .

3. Poudre de pulvérisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'additif (4) ou les additifs peuvent être déposés dans une phase consistant en des sels métalliques, où ces sels peuvent être transformés thermiquement en des oxydes métalliques, de sorte que les additifs prennent la forme active, influençant le frittage, seulement après une transformation du sel par une étape de traitement thermique.

4. Poudre de pulvérisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les agglomérats, qui forment les particules (1), contiennent des espaces ouverts de pore (5), chaque fois communiquant vers la surface extérieure (11) de la particule, et **en ce que** dans ces espaces de pore ainsi que sur la surface extérieure, l'additif (4) ou les additifs peuvent être incorporés et respectivement, déposés.

5. Poudre de pulvérisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le grain de substance fonctionnelle (3) consiste en une ou plusieurs des substances suivantes:

- l'oxyde de zirconium, en particulier un oxyde de zirconium stabilisé YSZ;

- un matériau céramique comme le zirconate de lanthane, qui présente une structure de pyrochlore,  $A_2B_2O_7$ , où A et B se présentent sous une forme cationique  $A^{n+}$  et respectivement,  $B^{m+}$ , pour les charges  $n+$  et  $m+$  desquels les paires de valeurs  $n$ ,  $m$  sont de 3, 4 ou 2, 5, la formule de la structure de pyrochlore s'exprime de manière générale,  $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$ , et pour A et B, les éléments chimiques suivants peuvent être envisagés: A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou un mélange de ces éléments chimiques, et B = Zr, Hf, Ti;

- une phase magnétoplumbite  $MMeAl_{11}O_{19}$ , avec M = La, Nd et Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr;

5 alors que l'additif (4) ou les additifs sont par exemple, un oxyde de Al, de Mg ou de La, un oxyde d'yttrium-aluminium ou un spinelle, en particulier un oxyde de magnésium-aluminium.

- 10 6. Poudre de pulvérisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** chaque additif (4) ou sa forme transformée, influençant activement le frittage, n'est pas miscible avec la substance fonctionnelle, de sorte qu'une diffusion dans la substance fonctionnelle ne se produit essentiellement pas.

- 15 7. Procédé de préparation d'une poudre de pulvérisation selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**

20

A1) dans un agglomérat poreux des grains de substance fonctionnelle (3), on introduit par un procédé d'imprégnation, au moins un des additifs (4), ou **en ce que**

25

A2) les agglomérats sont préparés à partir d'un mélange des grains de substance fonctionnelle et d'additif finement dispersé ou d'une solution homogène ou colloïdale de l'additif, où les agglomérats sont produits de préférence, par séchage par pulvérisation d'une barbotine et ensuite, calcination.

30

- 35 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** dans une première étape, les additifs sont introduits dans l'agglomérat poreux et respectivement, mélangés aux grains de substance fonctionnelle (3), sous forme d'une solution de sel métallique, où ces sels peuvent être transformés thermiquement en oxydes métalliques, dans une deuxième étape, le mélange est séché et dans une troisième étape, les sels sont traités à l'aide d'un traitement thermique en une forme active, influençant le frittage.

40

- 45 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** dans une étape suivante, les particules (1) de type agglomérat sont fondues brièvement dans une flamme de plasma.

50

55

Fig.1

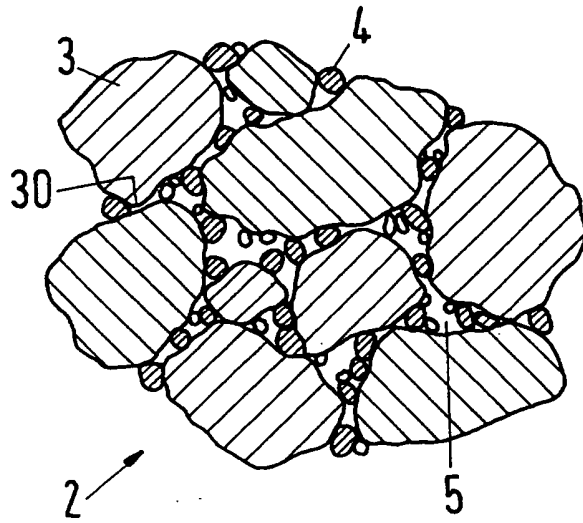
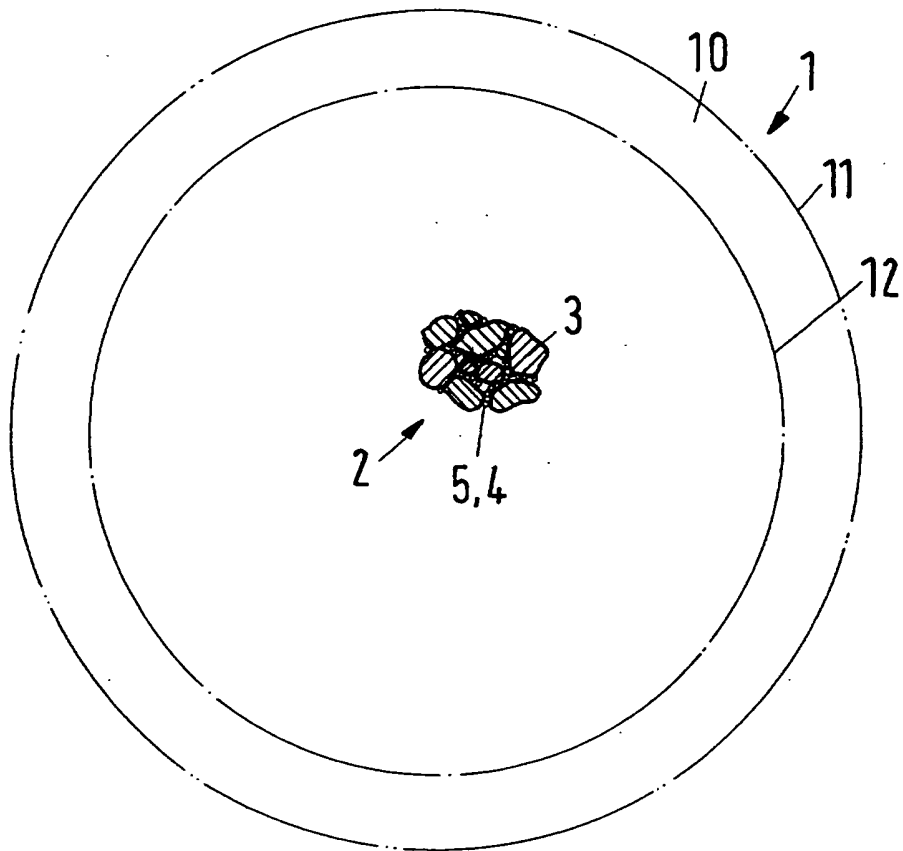


Fig.2



**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 4996117 A [0003]
- US 5722379 A [0003]
- EP 1225251 A [0004] [0004] [0005] [0012] [0016]
- US 6117560 A [0017]
- WO 9942630 A [0018]
- US 6203927 A [0019]