



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 003 866 T2** 2008.12.11

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 595 859 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 003 866.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 252 382.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.04.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.11.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.12.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 41/87** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

**C23C 4/10** (2006.01)

**F01D 5/28** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**846968 13.05.2004 US**

(73) Patentinhaber:

**United Technologies Corporation, East Hartford,  
Conn., US**

(74) Vertreter:

**Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Bhatia, Tania, Middletown, Connecticut 06457, US;  
Sun, Ellen Y, South Windsor, Connecticut 06074,  
US**

(54) Bezeichnung: **Gegenstand umfassend ein Silizium enthaltendes Substrat und eine Hafniumoxid enthaltende Sperrschicht an der Oberfläche**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gegenstand, der ein Silicium enthaltendes Substrat und eine Deck-Barriereschicht, die als eine schützende Umwelt/Wärme-Barrierebeschichtung wirkt, und mehr im Besonderen eine Deck-Barriereschicht, die die Bildung gasförmiger Spezies von Si, insbesondere  $\text{Si(OH)}_x$ , wenn der Gegenstand wasserhaltigen (Dampf) Umgebungen hoher Temperatur ausgesetzt wird, hemmt, aufweist.

**[0002]** Silicium enthaltende Keramikmaterialien wurden für Strukturen vorgeschlagen, die in Hochtemperaturanwendungen, wie beispielsweise Gasturbinenmaschinen, Wärmeaustauschern, Verbrennungsmotoren und dergleichen verwendet werden. Eine besonders nützliche Anwendung für diese Materialien ist zur Verwendung in Gasturbinenmaschinen, die bei hohen Temperaturen in wasserdampfreichen Umgebungen arbeiten. Es wurde gefunden, dass diese Silicium enthaltenden Substrate als ein Ergebnis der Bildung flüchtiger Si-Spezies, insbesondere  $\text{Si(OH)}_x$  und  $\text{SiO}$ , schwinden und Masse verlieren können, wenn sie Dampf hoher Temperatur, hoher Geschwindigkeit und hohen Drucks, wie man ihn in Gasturbinenmaschinen findet, ausgesetzt werden. Beispielsweise zeigen Siliciumcarbid-Komponenten, wenn sie sowohl brennstoffarmen als auch brennstoffreichen Verbrennungsumgebungen von näherungsweise 10 Atm Gesamtdruck bei 1200°C mit Gasgeschwindigkeiten im Bereich von 30 bis 90 m/s ausgesetzt werden, einen Gewichtsverlust und einen Rückgang mit einer Geschwindigkeit von näherungsweise 0,025 bis 0,38 mm (10 bis 15 Mil) pro 1000 h. Man glaubt, dass der Prozess die Oxidation des Siliciumcarbids unter Bildung von Silica an der Oberfläche des Siliciumcarbids, gefolgt von Reaktion des Silica mit Dampf unter Bildung flüchtiger Spezies von Silicium wie  $\text{Si(OH)}$  umfasst. Erdalkali-Aluminiumsilicate von Barium, Strontium und Gemischen davon wie Barium-Strontium-Aluminiumsilicat (BSAS) sind gegenwärtig Deckschicht-Kandidaten des Stands der Technik, und sie sind der Gegenstand vieler Patente und technischer Literatur auf dem Gebiet der Umwelt-Barrierebeschichtungen. Es wurde gefunden, dass BSAS unter Maschinenbedingungen mit einer begrenzten Rate schwindet (typischerweise um 9  $\mu\text{m}/1000 \text{ h}$  um 1200°C herum).

**[0003]** Natürlich wäre es hochgradig wünschenswert, eine äußere Deck-Barrierebeschichtung für Silicium enthaltende Substrate, die die Bildung flüchtiger Siliciumspezies,  $\text{Si(OH)}_x$  und  $\text{SiO}$ , hemmt und dadurch einen Rückgang bzw. Schwund und Masseverlust verhindert, bereitzustellen.

**[0004]** Dementsprechend ist es die Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Gegenstand bereitzustellen, der ein Silicium enthaltendes Substrat

mit einer Deck-Barriereschicht, die die Bildung gasförmiger Spezies von Si, insbesondere  $\text{Si(OH)}_x$ , hemmt, wenn der Gegenstand einer Dampf-Umgebung mit hoher Temperatur ausgesetzt wird, aufweist.

**[0005]** Eine zweite Aufgabe dieser Erfindung ist es, einen Gegenstand bereitzustellen, der ein Substrat mit einer Deck-Barriereschicht, die für Wärme/Umweltschutz sorgt, wobei eine derartige Deckschicht annähernd mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats übereinstimmt, aufweist.

**[0006]** Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines vorgenannten Gegenstands bereitzustellen.

**[0007]** US 6733908 offenbart ein Mehrschichtsystem zum Schützen von Komponenten, die harten Umweltbedingungen und thermischen Bedingungen ausgesetzt werden, das ein Substrat, eine Bindungsschicht, eine Mullit enthaltende Zwischenschicht, eine äußere chemische Barriereschicht und eine Deckschicht, die stabilisiertes Zirkoniumdioxid enthält, aufweist. Das Substrat kann faserverstärktes SiC sein, und die äußere chemische Barriereschicht kann Hafniumoxid aufweisen.

**[0008]** "Thermal conductivity and stability of Hafnia and zirconate-based materials for advanced 1650°C Thermal/Environmental barrier coating applications", D. Zhu et al, NASA/TM-2003-212544, offenbart einen Gegenstand, aufweisend: ein Silicium aufweisendes Keramiksubstrat; und eine Deck-Barriereschicht, die mindestens 75 Mol-% Hafniumoxid aufweist. Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Hafniumoxid, das in einer Menge von mindestens 65 Mol-% in der Deck-Barriereschicht vorliegt, monoklines Hafniumoxid ist, wobei die Deck-Barriereschicht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, der innerhalb von  $\pm 3,0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt, und wobei die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Si hemmt, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird.

**[0009]** Bevorzugt wirkt die Deck-Barriereschicht dahingehend, sowohl die Bildung unerwünschter gasförmiger Spezies von Silicium zu hemmen, wenn der Gegenstand einer Dampf-Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird, als auch einen Wärmeschutz zu schaffen. Mit hohen Temperaturen ist die Temperatur gemeint, bei der das Si in dem Substrat in einer wasserhaltigen Umgebung  $\text{Si(OH)}_x$  und/oder  $\text{SiO}$  bildet. Mit wasserhaltiger Umgebung ist eine Umgebung mit Wasserdampf hohen Drucks/hoher Geschwindigkeit gemeint. Das Substrat ist bevorzugt monolithisches Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Verbundstoffe von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Gegenstand eine oder mehrere Zwischenschichten zwischen dem Substrat auf Siliciumbasis und der Deck-Barriereschicht enthalten. Die Zwischenschicht(en) dient (dienen) dazu, für eine verbesserte Haftung zwischen der Deck-Barriereschicht und dem Substrat zu sorgen und/oder Reaktionen zwischen der Deck-Barriereschicht und dem Substrat zu verhindern.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands bereit. "Thermal conductivity and stability of Hafnia and zirconatebased materials for advanced 1650°C Thermal/Environmental barrier coating applications", D. Zhu et al, NASA/TM-2003-212544, offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, das folgende Schritte aufweist: Bereitstellen eines Silicium enthaltenden Keramiksubstrats; und Auftragen einer Deck-Barriereschicht, die mindestens 75 Mol-% Hafniumoxid enthält, auf das Substrat. Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Hafniumoxid, das in einer Menge von mindestens 65 Mol-% in der Deck-Barriereschicht vorliegt, monoklines Hafniumoxid ist, dass die Deck-Barriereschicht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten, der innerhalb von  $\pm 3,0$  ppm/°C des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt, hat, und wobei die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Si hemmt, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird.

**[0011]** Bevorzugt hemmt die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Silicium und/oder sorgt für Wärmeschutz, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur, wie oben definiert, ausgesetzt wird.

**[0012]** Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun lediglich beispielhaft und unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in denen:

**[0013]** [Fig. 1](#) eine grafische Darstellung ist, die die Stabilität der Deck-Barriereschicht einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezüglich Rückgang und Masseverlust zeigt; und

**[0014]** [Fig. 2](#) eine Mikrofotografie durch eine Deck-Barriereschicht gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auf einem Siliciumcarbid-Substrat (Verbundstoff mit mit SiC-Fasern verstärkter SiC-Matrix) ist.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gegenstand, der ein Siliciumsubstrat und eine Deck-Barriereschicht aufweist, wobei die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Silicium hemmt, wenn der Gegenstand einer wasserhal-

tigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des vorgenannten Gegenstands. Zusätzlich sollte man sich bewusst sein, dass die Deckschicht zwar insbesondere auf eine Umwelt-Barriereschicht abzielt, dass aber die Deckschicht auch als eine Wärme-Barriereschicht wirkt, und daher umfasst die vorliegende Erfindung allgemein die Verwendung von Umwelt/thermischen Deck-Barriereschichten auf Silicium enthaltenden Substraten.

**[0016]** Das Silicium enthaltende Substrat ist ein Silicium enthaltendes Keramikmaterial wie beispielsweise Siliciumcarbid und Siliciumnitrid. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Silicium enthaltende Keramiksubstrat eine Silicium enthaltende Matrix mit Verstärkungsmaterialien wie Fasern, Partikeln und dergleichen auf, und insbesondere eine Matrix auf Siliciumbasis, die faserverstärkt ist. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung könnte das Si enthaltende Keramiksubstrat monolithisches Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid sein.

**[0017]** In einer besonderen Ausführungsform weist die Deck-Barriereschicht außerdem bis zu 30 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Zr, Ti, Nb, Ta, Ce und Gemischen davon besteht, Rest Hafniumoxid auf. In einer weiteren Ausführungsform weist die Deckschicht bis zu 5 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Seltenerdelementen, Y, Sc, Al, Si und Gemischen davon besteht, Rest Hafniumoxid auf. In noch einer weiteren Ausführungsform weist die Deck-Barriereschicht bis zu 30 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Zr, Ti, Nb, Ta, Ce und Gemischen davon besteht, bis zu 5 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Seltenerdelementen, Y, Sc und Gemischen davon besteht; und Rest Hafniumoxid auf. Zu besonders brauchbaren Seltenerdelementen gehörten La, Gd, Sm, Lu, Yb, Er, Pr, Pm, Dy, Ho, Eu und Gemische davon.

**[0018]** Es ist ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung, die Verträglichkeit zwischen dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des Silicium enthaltenden Substrats und der Deck-Barriereschicht und irgendeiner Zwischenschicht (irgendwelchen Zwischenschichten) aufrecht zu erhalten. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der Deck-Barriereschicht innerhalb von  $\pm 3,0$  ppm/°C, bevorzugt  $\pm 2,0$  ppm/°C, des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Silicium enthaltenden Substrats liegen sollte. Wenn ein Silicium enthaltendes Keramiksubstrat wie eine Siliciumcarbid-Matrix oder eine Siliciumnitrid-Matrix mit oder ohne Verstärkungsfasern, wie oben in Kombination mit der Deck-Barriereschicht aus monokli-

nem Hafniumoxid der vorliegenden Erfindung beschrieben, verwendet wird, sollte die gewünschte Verträglichkeit bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Silicium enthaltenden Substrat und der Deck-Barriereschicht  $\pm 2,0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$  betragen.

**[0019]** Die Deck-Barriereschicht sollte bei dem Gegenstand in einer Dicke von größer als oder gleich etwa 0,013 mm (0,5 Mil), bevorzugt zwischen etwa 0,05 bis etwa 0,76 mm (zwischen etwa 2 bis etwa 30 Mil), und idealerweise zwischen etwa 0,076 bis etwa 0,127 mm (zwischen etwa 3 bis etwa 5 Mil), vorliegen. Die Deck-Barriereschicht kann auf das Silicium enthaltende Substrat auf irgendeine in der Technik bekannte geeignete Art aufgetragen werden, wie durch thermisches Spritzen, Aufschlammungsbeschichtung ("slurry coating"), Dampfabscheidung (chemisch und physikalisch). In einer weiteren Ausführungsform des Gegenstands der vorliegenden Erfindung kann zwischen dem Silicium enthaltenden Substrat und der Deck-Barriereschicht eine Zwischenschicht vorgesehen werden. Die Zwischenschicht(en) dient (dienen) dazu, für eine verbesserte Haftung zwischen der Deck-Barriereschicht und dem Substrat zu sorgen und/oder Reaktionen zwischen der Deck-Barriereschicht und dem Substrat zu verhindern. Die Zwischenschicht besteht beispielsweise aus einer Schicht, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{BaSiO}_2$ ,  $\text{SrSiO}_2$ , Aluminiumsilicat, Yttriumsilicat, Seltenerdsilicaten, Mullit, Erdalkali-Aluminiumsilicaten von Barium, Strontium, und Gemischen davon besteht. Die Zwischenschicht könnte auch aus einem Gemisch von Si und  $\text{HfO}_2$  und/oder  $\text{HfSiO}_4$  bestehen. Die Dicke der Zwischenschicht ist typischerweise wie die oben bezüglich der Deck-Barriereschicht beschriebene, und die Zwischenschicht kann gleichermaßen auf eine beliebige in der Technik bekannte Weise, wie hierin unten bezüglich der Deck-Barriereschicht beschrieben, angebracht werden. Zusätzlich zu der Zwischenschicht kann eine Bindungsschicht zwischen dem Silicium enthaltenden Substrat und der Deck-Barriereschicht oder, falls verwendet, der Zwischenschicht, vorgesehen werden. Eine geeignete Bindungsschicht weist Siliciummetall in einer Dicke bis zu 0,15 mm (6 Mil) auf. Eine andere Erscheinungsform der Bindungsschicht könnte ein Gemisch von Si und  $\text{HfO}_2$  und/oder  $\text{HfSiO}_4$  umfassen.

**[0020]** Das Verfahren der vorliegenden Erfindung weist ein Bereitstellen eines Silicium enthaltenden Substrats und ein Auftragen einer Deck-Barriereschicht auf, wobei die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Silicium, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird, hemmt. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Deck-Barriereschicht durch thermisches Spritzen aufgetragen werden. Es wurde gefunden, dass die Deck-Barriereschicht bei Raumtemperatur aufge-

spritzt werden kann. Wenn das Substrat jedoch erwärmt wird, ist die Qualität der Beschichtung verbessert. Ein thermisches Spritzen bei zwischen etwa  $400^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$  hilft, eine Mikrostruktur wie aufgesprüht und spritzabgeschreckt (splat quenched) ins Gleichgewicht zu bringen und ein Mittel zu schaffen, mit Spannungen fertig zu werden, die ein Abblättern kontrollieren.

**[0021]** Die Silicium-Bindungsschicht kann direkt auf die Oberfläche des Silicium enthaltenden Substrats durch thermisches Spritzen bei näherungsweise  $870^\circ\text{C}$  in einer Dicke von bis zu 0,15 mm (6 Mil) aufgetragen werden.

**[0022]** Die Zwischenschicht kann zwischen dem Substrat und der Deck-Barriereschicht oder zwischen der Bindungsschicht und der Deck-Barriereschicht durch thermisches Spritzen in der gleichen Weise, wie oben bezüglich der Deck-Barriereschicht beschrieben, aufgetragen werden. Wie oben angegeben, weisen die bevorzugten Zwischenschichten  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{BaSiO}_2$ ,  $\text{SrSiO}_2$ , Aluminiumsilicat, Yttriumsilicat, Seltenerdsilicate, Barium-Strontium-Aluminiumsilicat, Mullit-Barium-Strontium-Aluminiumsilicat und Gemische davon auf.

**[0023]** Die Vorteile des Gegenstands der vorliegenden Erfindung werden aus der Betrachtung des folgenden Beispiels deutlich.

#### Beispiel 1 (außerhalb der Erfindung)

**[0024]** Dichte Proben aus  $\text{HfO}_2$  wurden hergestellt durch Heißpressen von  $\text{HfO}_2$ -Pulvern in einer Graphit-Pressform zu quadratischen Platten von  $7,6 \times 7,6 \text{ cm}$  ( $3 \times 3$ "). Die Pulver wurden verfestigt, wobei ein Druck von 3 ksi bis zu einer Temperatur von  $1600^\circ\text{C}$  2 h lang verwendet wurde. Die verwendeten Aufheizraten waren  $10^\circ\text{C/min}$ . Nach dem Heißpressen wurde die Probe in Luft bis  $1600^\circ\text{C}/50 \text{ h}$  hitzebehandelt. Zusätzlich wurden kompakte Proben aus BSAS durch Heißpressen von vorreagierten BSAS ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )-Pulvern in einer Graphit-Pressform zu quadratischen Platten von  $7,6 \times 7,6 \text{ cm}$  ( $3 \times 3$ ") hergestellt. Die Pulver wurden verfestigt, wobei 2 h lang ein Druck von 4 ksi bis zu einer Temperatur von  $1400^\circ\text{C}$  verwendet wurde. Die Aufheizraten waren  $15^\circ\text{C/min}$ .

**[0025]** Nach dem Heißpressen wurde die Probe in Luft bis  $1500^\circ\text{C}/50 \text{ h}$  hitzebehandelt. Aus den heißgepressten und hitzebehandelten Platten wurden rechteckige Proben aus  $\text{HfO}_2$  und BSAS geschnitten und in einem Ofen mit strömendem Dampf (90% Dampf) aufgehängt. Die Expositionstemperatur war  $1315^\circ\text{C}$ . Die Proben wurden periodisch entfernt und gewogen. Der Gewichtsverlust wird auf der Basis der Dichte des Materials und der Abmessungen der Proben in eine Schwundrate umgerechnet, und die in

**Fig. 1** angegebenen relativen Werte sind nach einer Exposition von 500 h. Wie ersichtlich ist, zeigt das  $\text{HfO}_2$  eine beträchtliche Verbesserung gegenüber BSAS.

#### Beispiel 2

**[0026]** Eine in **Fig. 2** gezeigte Mehrschicht-EBC wurde durch Luftplasmaspritzen (APS) hergestellt. Das Substrat wurde während der Auftragung des gesamten Beschichtungssystems bei einer Temperatur von zwischen 650 und 1100°C gehalten. Die ersten drei Schichten ist eine Standard-Dreischicht-EBC auf BSAS-Basis mit einer Si-Bindungsschicht, einer gemischten Mullit/BSAS-Zwischenschicht (80% Mullit und 20% BSAS), und einer BSAS-Deckschicht. Die ersten drei Schichten wurden vor der Auftragung der  $\text{HfO}_2$ -Schicht näherungsweise 1 1/2 h lang in dem Ofen bei einer Temperatur von 1100°C durchwärmen lassen, damit die Struktur kristallisierte und ins Gleichgewicht kam. Das  $\text{HfO}_2$  wurde aufgetragen, als das Substrat sich bei 1100°C befand. Nach dem Aufspritzen machte die Beschichtung eine Hitzebehandlung von 24 h bei 1250°C durch. XRD bestätigte, dass die Beschichtung monoklines  $\text{HfO}_2$  war. Die Beschichtungen waren Schichten, hatten jeweils näherungsweise 0,10 bis 0,13 mm (4 bis 5 Mil), und haften gut aneinander.

**[0027]** Diese Erfindung kann in anderen Formen verkörpert werden oder auf andere Arten ausgeführt werden, ohne von ihren wesentlichen charakteristischen Eigenschaften abzuweichen. Die vorliegende Ausführungsform ist daher als in jeder Hinsicht veranschaulichend und nicht beschränkend zu betrachten, wobei der Umfang der Erfindung durch die angefügten Ansprüche angegeben wird.

#### Patentansprüche

1. Gegenstand, aufweisend:  
ein Keramiksubstrat, das Silicium aufweist; und  
eine Deck-Barriereschicht, die mindestens 65 Mol-% Hafniumoxid aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Hafniumoxid monoklines Hafniumoxid ist, wobei die Deck-Barriereschicht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, der innerhalb von  $\pm 3,0$  ppm/°C des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt, und wobei die Deck-Barriereschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Si hemmt, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird.

2. Gegenstand wie in Anspruch 1 beansprucht, bei dem das Substrat eine Silicium enthaltende Keramik ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Siliciumcarbid und Siliciumnitrid besteht.

3. Gegenstand wie in Anspruch 1 beansprucht, bei dem das Substrat ein Verbundstoff ist, der eine

Matrix auf Siliciumbasis und ein Verstärkungspartikel aufweist.

4. Gegenstand wie in Anspruch 3 beansprucht, bei dem das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus einer Siliciumcarbidfaser-verstärkten Siliciumcarbidmatrix, einer Kohlefaser-verstärkten Siliciumcarbidmatrix und Siliciumcarbidfaser-verstärktem Siliciumnitrid und Siliciumnitrid-verstärktem SiC besteht.

5. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, bei dem die Deck-Barriereschicht außerdem bis zu 30 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Oxiden von Zr, Ti, Nb, Ta, Ce und Gemischen davon besteht, aufweist.

6. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, bei dem die Deck-Barriereschicht außerdem bis zu 5 Mol-% mindestens eines Oxids, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Oxiden von Seltenerdelementen, Y, Sc, Al, Si und Gemischen davon besteht, aufweist.

7. Gegenstand wie in Anspruch 6 beansprucht, bei dem die Seltenerdelemente ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus La, Gd, Sm, Lu, Yb, Er, Pr, Pm, Dy, Ho, Eu und Gemischen davon besteht.

8. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, bei dem der Wärmeausdehnungskoeffizient der Deck-Barriereschicht innerhalb von  $\pm 2,0$  ppm/°C des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt.

9. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, bei dem die Deck-Barriereschicht eine Dicke von  $\geq 0,013$  mm (0,5 Mil), bevorzugt 0,076 bis 0,127 mm (3 bis 5 Mil), hat.

10. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, der eine Bindungsschicht auf dem Substrat hat.

11. Gegenstand wie in Anspruch 10 beansprucht, bei dem die Bindungsschicht Siliciummetall oder ein Gemisch von Si und  $\text{HfO}_2$  und/oder  $\text{HfSiO}_4$  aufweist.

12. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, der eine Zwischenschicht hat.

13. Gegenstand wie in Anspruch 12 beansprucht, bei dem die Zwischenschicht ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{BaSiO}_2$ ,  $\text{SrSiO}_2$ , Aluminiumsilicat, Yttriumsilicat, Seltenerdsilicaten, Erdalkali-Aluminiumsilicaten (Erdalkali = Ba, Sr und Gemische), Mullit-Barium-Strontium-Aluminiumsilicat und Gemischen davon besteht.

14. Gegenstand wie in Anspruch 13 beansprucht, bei dem die Zwischenschicht  $\text{HfSiO}_4$  oder ein Gemisch von Siliciummetall und  $\text{HfO}_2$  und/oder  $\text{HfSiO}_4$  aufweist.

15. Gegenstand wie in irgendeinem der Ansprüche 12 bis 14 beansprucht, bei dem die Zwischenschicht eine Dicke von  $\geq 0,013$  mm (0,5 Mil) hat.

16. Gegenstand wie in irgendeinem vorangehenden Anspruch beansprucht, bei dem die Deck-Barrierschicht eine Dicke von zwischen etwa 0,076 bis 0,762 mm (3 bis 30 Mil) hat.

17. Gegenstand wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 beansprucht, bei dem die Deck-Barrierschicht eine Dicke von zwischen etwa bis zu 0,127 mm (5 Mil) hat.

18. Gegenstand wie in irgendeinem der Ansprüche 12 bis 17 beansprucht, bei dem die Zwischenschicht eine Dicke von 0,076 bis 0,760 mm (3 bis 30 Mil) hat.

19. Gegenstand wie in irgendeinem der Ansprüche 12 bis 17 beansprucht, bei dem die Zwischenschicht eine Dicke von 0,076 bis 0,127 mm (3 bis 5 Mil) hat.

20. Gegenstand wie in irgendeinem der Ansprüche 10 bis 19 beansprucht, bei dem die Bindungsschicht eine Dicke von zwischen etwa 0,076 bis 0,152 mm (3 bis 6 Mil) hat.

21. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands, folgende Schritte aufweisend:  
Bereitstellen eines Keramiksubstrats, das Silicium aufweist; und  
Auftragen einer Deck-Barrierschicht, die mindestens 65 Mol-% Hafniumoxid aufweist, auf das Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass das Hafniumoxid monoklines Hafniumoxid ist, die Deck-Barrierschicht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat, der innerhalb von  $\pm 3,0$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$  des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt, und wobei die Deck-Barrierschicht die Bildung gasförmiger Spezies von Si hemmt, wenn der Gegenstand einer wasserhaltigen Umgebung hoher Temperatur ausgesetzt wird.

22. Verfahren wie in Anspruch 21 beansprucht, bei dem der Wärmeausdehnungskoeffizient der Deck-Barrierschicht innerhalb von  $\pm 0,5$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$  des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats liegt.

23. Verfahren wie in Anspruch 21 oder 22 beansprucht, umfassend ein Auftragen der Deck-Barrierschicht durch thermisches Spritzen.

24. Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche 21 bis 23 beansprucht, bei dem die Deck-Barrierschicht bis zu 30 Mol-% mindestens eines Oxids aufweist, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Zr, Ti, Nb, Ta, Ce und Gemischen davon besteht.

25. Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche 21 bis 24 beansprucht, bei dem die Deck-Barrierschicht außerdem bis zu 5 Mol-% mindestens eines Oxids aufweist, das ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus Oxiden von Seltenerdelementen, Y, Sc, Al, Si und Gemischen davon besteht.

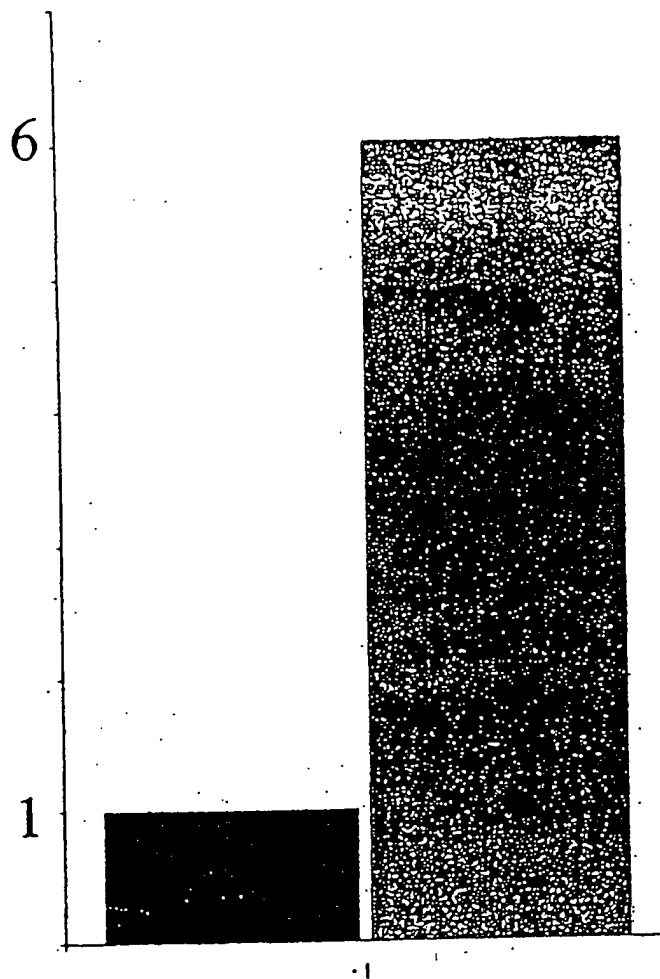
26. Verfahren wie in Anspruch 25 beansprucht, bei dem die Seltenerdelemente ausgewählt werden aus der Gruppe, die aus La, Gd, Sm, Lu, Yb, Er, Pr, Pm, Dy, Ho, Eu und Gemischen davon besteht.

27. Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche 21 bis 26 beansprucht, eine Bindungsschicht auf dem Substrat beinhaltend.

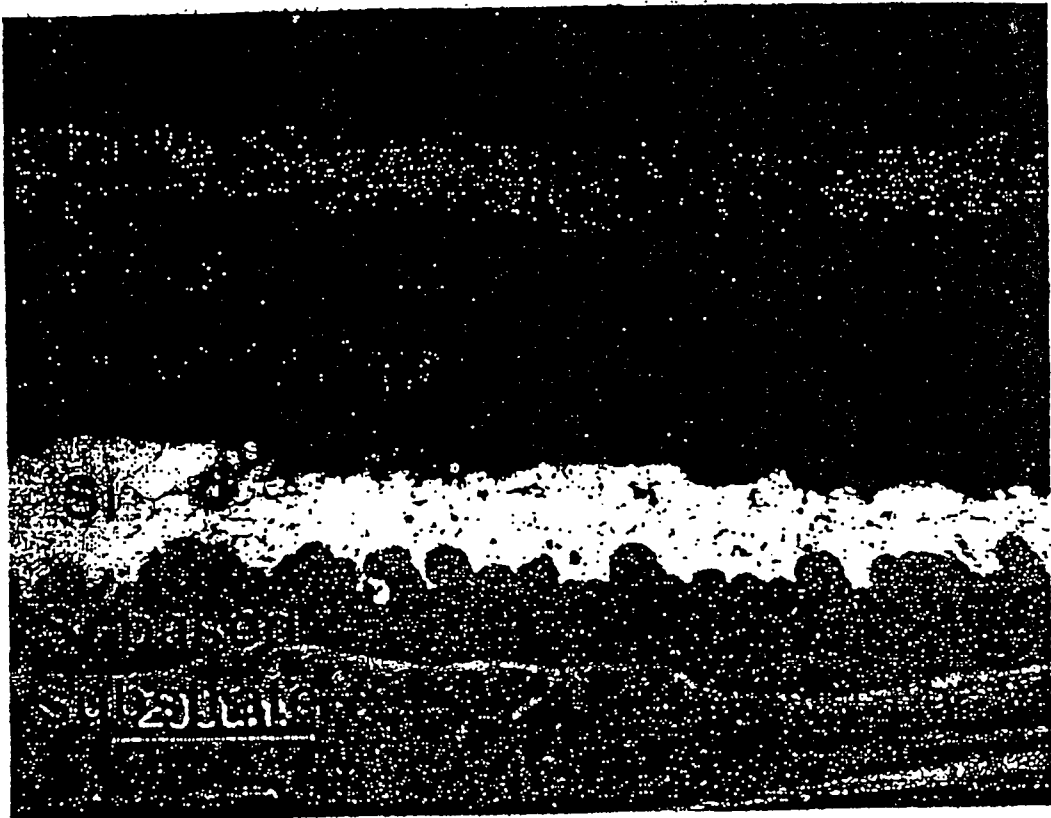
28. Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche 21 bis 27 beansprucht, eine Zwischenschicht beinhaltend.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Relativer Gewichtsverlust in Dampf von 0,9 Atm  
bei 2400F



Figur 1.



Figur 2