

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01K 11/20 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480023106.8

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1836152A

[22] 申请日 2004.7.28

[21] 申请号 200480023106.8

[30] 优先权

[32] 2003.8.13 [33] DE [31] 10337288.1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/051633 2004.7.28

[87] 国际公布 WO2005/019784 德 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.13

[71] 申请人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 U·巴斯特 W·罗斯纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏娟 赵辛

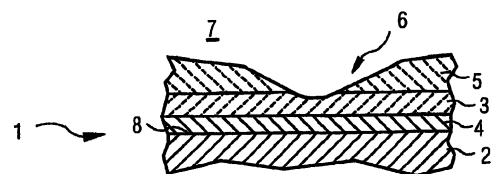
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

至少一个隔热层在一个基体上的结构

[57] 摘要

本发明涉及至少一种隔热层(3)在一个基体(2)上的结构,该结构用于阻止在基体和该基体的周围环境(7)之间产生热传导,其中所述隔热层具有至少一种发光材料,该发光材料借助于具有一定激发波长的激发光可以被激发,用于发出一种具有一定发光波长的荧光,而且其中存在至少另一个隔热层(5),该隔热层基本上没有发光材料。这种结构的特征在于,所述另外的隔热层对于用来激发发出荧光的激发光和/或对于发光材料的荧光来说基本上是不透明的。所述发光材料最好是一种选自总分子式为 $AA'O_3$ 的钙钛矿和/或总分子式为 $A_2B_2O_7$ 的焦绿石族的混合氧化物,其中 A 和 A' 分别是一种三价金属, B 是一种四价金属。具有隔热层的这种结构主要应用于燃气轮机,其中可以用简单的方式校验隔热层的状态。



1. 至少一个隔热层(3)在一个基体(2)上的结构,该结构用于阻止在基体(2)和基体(2)的周围环境(7)之间发生热传导,其中

- 隔热层(3)具有至少一种发光材料,该发光材料可以借助于具有一定激发波长的激发光来激发,以发射出一种具有一定发光波长的荧光,而且其中,

- 存在至少另一个隔热层(5),它基本上没有发光材料,其特征在于,

- 所述另外的隔热层(5)对于用来激发发出荧光的激发光和/或对于发光材料的荧光来说基本上是不透明的。

2. 按权利要求1所述的结构,其中所述隔热层(3)如此布置在基体(2)和另一个隔热层(5)之间,使得发光材料的荧光基本上只能穿过所述另外的隔热层(5)里的孔(6)到达基体(2)的周围环境(7)中。

3. 按权利要求1或2所述的结构,其中发光材料具有至少一种金属氧化物,该金属氧化物具有至少一种三价的金属A。

4. 按权利要求1至3中之一所述的结构,其中发光材料为了激发发射荧光而具有一种选自铈和/或镨和/或镱和/或钷族的激活剂。

5. 按权利要求4所述的结构,其中所述激活剂在发光材料中的份额直至10摩尔百分数。

6. 按权利要求3至5中之一所述的结构,其中金属氧化物是一种选自总分子式为 $AA'O_3$ 的钙钛矿和/或总分子式为 $A_2B_2O_7$ 的焦绿石族的混合氧化物,其中A'是一种三价金属,B是一种四价金属。

7. 按权利要求6所述的结构,其中所述三价金属A和/或三价金属A'是一种稀土元素Re。

8. 按权利要求7所述的结构,其中所述三价金属A和/或三价金属A'是一种选自镧和/或钪和/或钇族的稀土元素。

9. 按权利要求6至8中之一所述的结构,其中钙钛矿是一种稀土铝酸盐。

10. 按权利要求9所述的结构,其中稀土铝酸盐的总分子式为 $Gd_{0.25}La_{0.75}AlO_3$ 。

11. 按权利要求6至10中之一所述的结构,其中焦绿石选自稀土

铪酸盐和/或稀土钛酸盐和/或稀土锆酸盐族。

12. 按权利要求 11 所述的结构, 其中所述稀土锆酸盐选自钆锆酸盐和/或钇锆酸盐族。

13. 按权利要求 11 所述的结构, 其中所述稀土铪酸盐是镧铪酸盐。

14. 按权利要求 1 至 13 中之一所述的结构, 其中所述基体是内燃发动机的一个构件。

15. 按权利要求 14 所述的结构, 其中所述内燃机是一种燃气轮机。

至少一个隔热层在一个基体上的结构

本发明涉及至少一个隔热层在一个基体上的结构 (Anordnung)，该结构用于阻止在基体和该基体的周围环境之间的热传导，其中所述隔热层具有至少一种发光材料，该发光材料可以借助于具有一定激发波长的激发光而被激发，用于发出具有一定发光波长的荧光，而且其中存在至少另外一个隔热层，该隔热层基本上没有发光材料。

这样一种结构已由 EP 1 105 550 B1 已知。所述基体是燃气轮机的一个构件。该基体由一种金属制成。由于燃气轮机里产生的高温在该构件的周围超过 1200℃，所述就可能损伤该构件的金属。为了阻止这种情况，在该构件上涂覆一层隔热层 (Thermal Barrier Coating, TBC)。所述隔热层用于使在由金属制成的基体和周围环境之间的热交换减小。因此使构件金属表面升温不大。在该构件的金属表面上产生一个表面温度，该温度低于构件周围环境里的温度。

所述隔热材料构成了隔热层的一种基础材料。隔热层的机械的和热的性能基本上取决于隔热材料的性能。已知的隔热层的基础材料是一种金属氧化物。该金属氧化物例如是一种用钇稳定过的锆氧化物 (YSZ)。这种隔热材料的导热率在 1 W/m·K 和 3 W/m·K 之间。为了保证对所述基体的有效保护，隔热层的层厚达到大约 250 μm。作为对于用钇稳定过的锆氧化物的替代物给出了一种钇铝石榴石形式的金属氧化物作为隔热材料。

为了使隔热层和基体牢固地连接起来，在构件表面上涂覆了一层由一种金属合金制成的金属中间层 (Bond Coat)。为了改善连接，可以在隔热层和构件之间另外还设置一层由一种陶瓷材料、例如氧化铝制成的陶瓷中间层。

在所述隔热层里埋入一种所谓的热发光示踪物。这种示踪物是一种发光材料 (发光体)，该发光材料通过用一定激发波长的激发光的激发可以被激发，用来发出一种具有一定发射波长的荧光。所述激发光例如是一种 UV (紫外线) 光。发射光例如是可见光。所应用的发光材料是一种所谓的复合发光材料。通过激活剂的能态之间的电子越迁引起发光过程。这样一种发光材料例如由一种具有一种晶格 (主晶格)

的固体组成，在其中埋入了一种所谓激活剂。该固体掺杂了激活剂。激活剂与整个固体一起参与了发光材料的发光过程。

在已知的隔热层中，隔热层的每种基础材料掺杂了一种激活剂。这形成一种由发光材料制成的隔热层。所述在此使用的激活剂分别是一种稀土元素。若是用钇稳定过的锆氧化物，那么该稀土元素例如是铕。隔热材料钇铝石榴石掺杂有稀土元素铕或铽。

在已知的隔热层中充分利用了以下事实：发光材料的荧光发射特性、例如发射强度或者发射衰变时间取决于发光材料材料温度。根据这种关系可以推断出具有发光材料的所述隔热层的温度。为了能够建立起这种关系，隔热层对于激发光来说在 UV（紫外线）范围内光学上是可接近的。同时保证了发光材料的荧光能够被隔热层反射和探测。

为了保证光学的可接近性（Zugaenglichkeit），例如在基体上只设置一个唯一的具有发光材料的隔热层。作为对此替代的方案，可以在所述隔热层上涂覆另一个隔热层，它对于发光材料的激发光和荧光来说是透明的。发光材料的荧光可以穿过所述另外的隔热层。

为了校验隔热层的状态，必须有一种相对复杂的构造用来激发发光材料并用来探测发光材料的荧光。

因此本发明的任务是，提出一种具有一个带有荧光隔热材料的隔热层的结构，该结构可以用来方便地确定在一个基体上的隔热层的状态。

为了解决此任务，提出了至少一个隔热层在一个基体上的结构，该结构用于阻止在基体和基体的周围环境之间的热传导，其中所述隔热层具有至少一种发光材料，该发光材料借助于具有一定激发波长的激发光可以被激发，用于发射一种具有一定发光波长的荧光，而且其中还存在至少另一个隔热层，该隔热层基本上没有发光材料。这种结构的特征在于，所述另外的隔热层对于用来激发发射荧光的激发光和/或对于发光材料的荧光来说基本上是不透明的。

具有发光材料的隔热层可以单相地或多相地存在。单相意味着：隔热层的一种由隔热材料构成的陶瓷相基本上只由发光材料制成。隔热层的隔热材料是发光材料。对于多相的隔热层来说，所述隔热材料和发光材料是不相同的。在隔热材料中含有由发光材料制成的发光材

料颗粒。陶瓷相由不同的材料构成。发光材料颗粒最好均匀地分布在隔热层上。除此之外有利的是：所述隔热材料和发光材料由一种基本上相同类型的固体组成。这两种材料的区别仅在于其光学性能。为此使发光材料例如进行掺杂。

不透明在这种情况下意味着：激发光和/或荧光由于另外的隔热层的透射性能或者吸收性能而不能或者几乎不能穿过该另外的隔热层。在这里基本上意味着：在一定情况下对于激发光和/或荧光具有小的穿透性。

在一种特殊的方案中，所述隔热层布置在基体和另一个隔热层之间，从而使发光材料的激发光和/或发光材料的荧光基本上只能穿过所述另外隔热层的孔而到达基体的周围环境里。这种孔例如是该另外隔热层里的裂缝或缝隙。也可以考虑是一种孔，该孔是通过对于所述另外的隔热层的另外的隔热材料的腐蚀（磨蚀）而形成的。这些孔可以方便地看到。所述可视性可以通过用激发光来照射这种结构就可以实现。在UV-光穿过该孔到达具有发光材料的隔热层的那些位置上，使发光材料激发，用于发射荧光。该荧光又穿过所述孔到达基体的周围环境里，并能在那里被探测到。由于这些孔就出现了一种荧光，该荧光在其强度上明显地被背景衬托出来。

按所述的方法，在一个装置运行暂停时就可以简单和可靠地对一个使用在该装置里的基体的隔热层进行校验。所述装置例如是一种燃气轮机。所述基体例如是燃气轮机中的涡轮叶片。在涡轮叶片上存在具有隔热层的多层构造。通过照射叶片和观察发光材料的荧光，使得所述另外的最外面的隔热层的那些具有孔的部位可以看到。

但也可以考虑：在所述装置运行时来校验隔热层的状态。为此例如上述燃气轮机的一个其中装有涡轮叶片的燃烧室设置一个窗口，透过该窗口可以观察发光材料的发光。出现有荧光就指示出：至少一个涡轮叶片的另外的最外隔热层具有裂缝或者缝隙，或者说已经被腐蚀了。

所述结构的另一个优点在于：由于不断的腐蚀也使具有发光材料的隔热层磨蚀掉。在燃气轮机的一种废气中可以通过相应的探测器来证实是否有发光材料。这标志着腐蚀已经推进到了具有发光材料的隔热层了。

可以将在一个隔热层里使用的每种任意的陶瓷发光材料考虑作为发光材料。在一种特殊的方案中，所述发光材料具有至少一种金属氧化物，它具有至少一种三价的金属 A。这样一种发光材料例如是一种掺杂有一种激活剂的、用钇稳定过的或者局部稳定过的锆氧化物。尤其也可以考虑用钙钛矿和焦绿石形式的发光材料。

所述的发光材料是所谓的复合发光材料。发射荧光在此最好以应用激活剂为基础。借助于一种激活剂或多种激活剂可以相对容易地改变发光材料的发射性能、例如发射波长和发射强度。

在一种特殊的方案中，所述发光材料为了激发荧光的发射而具有一种选自铈和/或铈和/或镨和/或钕族的激活剂。稀土元素一般可以根据其离子半径而很好地置入到如钙钛矿和焦绿石这样的金属氧化物的晶格里。因此稀土元素形式的激活剂一般都合适。所列举的稀土元素业已证实为特别好的激活剂。

当应用激活剂时，其在发光材料中的份额应如此选择：几乎不影响发光材料的金属氧化物的热的和机械的性能。金属氧化物的机械和热的性能尽管有掺杂但仍保持不变。在一种特殊的方案中，激活剂在发光材料中的份额直至 10 摩尔百分数，最好为小于 2 摩尔百分数的份额。例如为 1 摩尔百分数的份额。业已指出，这种低的激活剂份额足够达到发光材料的有价值的发射强度。一种用发光材料制成的隔热层的热的和机械的性能同时就保持不变。

在一种特殊的方案里，所述发光材料的金属氧化物是一种选自具有总分子式为 $AA'O_3$ 的钙钛矿和/或具有总分子式 $A_2B_2O_7$ 的焦绿石族的混合氧化物，其中 A' 是一种三价金属，B 是一种四价金属。由一种钙钛矿和/或一种焦绿石（焦绿石相）制成的隔热层的特征在于对超过 1200°C 的温度有高的稳定性。因此这种结构适合于其中通过提高使用温度来提高效率的新一代燃气轮机。

在一种特殊的方案中，所述三价金属 A 和/或三价金属 A' 是一种稀土元素 Re。三价金属 A 和/或三价金属 A' 尤其是一种选自镧和/或钪和/或钇族的稀土元素。也可以考虑用其它的稀土元素。通过应用具有这些稀土元素的一种钙钛矿和/或一种焦绿石，可以使一种稀土元素形式的激活剂基于类似的离子半径而很容易地埋入到钙钛矿或焦绿石的晶格里去。

钙钛矿的一种三价金属 A 和 A' 是一种主族或者副族元素。所述焦绿石的四价的金属 B 也是一种主族或者副族元素。在这两种情况下，可以规定使不同的主族-和副族元素进行混合。由于离子半径不同，这些稀土元素和主族或者副族元素最好在钙钛矿-或焦绿石-晶格里占有不同的位置。在这种情况下，作为三价主族元素的铝已证实为是特别有利的。铝与稀土元素一起例如构成一种钙钛矿，它导致一种机械和热都稳定的隔热层。在一种特殊的方案中，所述钙钛矿因而是一种稀土铝酸盐。总分子式为 $ReAlO_3$ ，其中 Re 代表一种稀土元素。该稀土铝酸盐最好是一种钷-镧-铝酸盐。总分子式例如为 $Gd_{0.25}La_{0.75}AlO_3$ 。作为焦绿石的四价金属 B 尤其使用了副族元素铪和/或钛和/或锆。焦绿石因此最好选自稀土钛酸盐和/或稀土铪酸盐和/或稀土锆酸盐族。所述稀土锆酸盐尤其选自钷锆酸盐和/或钆锆酸盐族。优选的总分子式为 $Gd_2Zr_2O_7$ 和 $Sm_2Zr_2O_7$ 。所述稀土铪酸盐优选为镧铪酸盐。总分子式为 $La_2Hf_2O_7$ 。

用于发射出荧光的、对于发光材料的激发光学地进行。在这种情况下，使用一定激发波长的激发光来照射所述发光材料。通过吸收所述激发光，使发光材料激发而发射出荧光。激发光例如是 UV-光，而荧光是低能级的可见的光。

用激发光来激发发光材料，这适合于校验一种对于激发光和荧光来说光学可接近的、具有发光材料的隔热层的状态。为此在基体上只涂覆了所述具有发光材料的隔热层。

在一种特殊的方案中，所述基体是内燃发动机的一个构件。该内燃发动机例如是一种柴油发动机。在一种特殊的方案中，所述内燃发动机是一种燃气轮机。所述基体在这里可能就是一种瓷砖，燃气轮机的燃烧腔就用这种瓷砖作内衬。所述基体尤其是燃气轮机的一种涡轮叶片。在此可以考虑使不同的基体都配有带发光材料的隔热层，这些发光材料发射不同的荧光。因此可以易于确定其上存在损伤的构件。

为了涂覆所述隔热层和另外的隔热层，可以用任意的涂覆方法。该涂覆方法尤其是一种等离子喷射法。该涂层方法也可以是一种蒸汽分离法，例如 PVD（物理的蒸气沉积）或 CVD（化学的蒸气沉积）。借助于所述方法将层厚为 $50\mu\text{m}$ 至 $600\mu\text{m}$ 和更厚的隔热层涂覆上。

以下根据多个实施例和一个附属于此的图对本发明详细地加以说

明。该附图是示意性的并不是按比例画的。

附图表示了一种结构的侧向横截面的部分视图，该结构由一个具有一种发光材料的一种隔热材料制成的隔热层和另一个具有另一种隔热材料的隔热层组成。

结构 1 由一个基体 2 组成，在该基体上布置一个隔热层 3 和另一个隔热层 5。基体 2 是一个燃气轮机的一个涡轮叶片。该涡轮叶片由一种金属制成。在表示为基体 2 的周围环境 7 的燃气轮机燃烧室里，当燃气轮机工作时温度可超过 1200℃。为了阻止基体 2 的表面 8 发生过热，存在所述隔热层 3。该隔热层 3 用来阻止在基体 2 和基体 2 的周围环境 7 之间的热传导。

存在一种多层构造，它具有隔热层 3、由一种金属合金制成的中间涂层 4 (Bond Coat) 以及另一个隔热层 5。具有发光材料的隔热层 3 布置在所述另外的隔热层 5 和基体 2 之间。所述另外的隔热层 5 对于激发光和/或发光材料的荧光来说是不透明的。只是当所述另外的隔热层 5 具有一个孔 6 时，才可以在基体 2 的周围环境 7 里探测到发光材料的荧光。

实施例 1:

隔热层 3 的隔热材料是一种总分子式为 $Gd_{0.25}La_{0.75}AlO_3$ 的稀土铝酸盐形式的金属氧化物。按照一个第一实施方式，所述稀土铝酸盐用 1 摩尔百分数的 Eu_2O_3 掺杂。该稀土铝酸盐具有激活剂铕，其份额为 1 摩尔百分数。通过用 UV-光激发所述发光材料，产生了一种红的荧光，其发射最大值 (Emissionsmaximum) 约为 610nm。激发波长例如为 254nm。

按照一种替代它的实施方式，稀土铝酸盐掺杂了 1 摩尔百分数的铽。得出一种具有绿荧光的发光材料，该荧光的发射波长约为 544 nm。

实施例 2:

所述隔热层 3 由一种焦绿石制成。该焦绿石是一种总分子式为 $Gd_2Zr_2O_7$ 的钆锆酸盐。为了制造发光材料，所述焦绿石用 1 摩尔百分数的 Eu_2O_3 掺杂。钆锆酸盐具有激活剂铕，其份额为 1 摩尔百分数。

实施例 3:

隔热层 3 由一种用钆稳定过的锆氧化物制成。为了制造发光材料，所述用钆稳定过的锆氧化物掺杂 1 摩尔百分数的 Eu_2O_3 。所述用钆稳定过的锆氧化物具有激活剂铕，其份额为 1 摩尔百分数。

