

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810145669.4

[51] Int. Cl.

C23C 4/12 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

F01D 5/28 (2006.01)

F01D 5/12 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 101368255A

[22] 申请日 2008.8.15

[21] 申请号 200810145669.4

[30] 优先权

[32] 2007.8.16 [33] EP [31] 07114429.9

[71] 申请人 苏舍美特科公司

地址 瑞士沃伦

[72] 发明人 R·J·达马尼 A·雷夫克

K·冯尼森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温大鹏

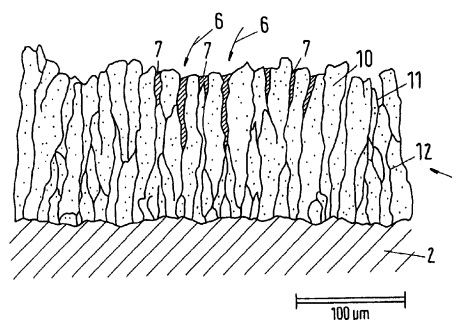
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称

产生功能层的方法

[57] 摘要

一种用于产生功能层的方法，在第一步骤，涂覆材料以粉末射流形式通过等离子喷涂工艺喷涂到衬底表面上，其中涂覆材料以小于 10000Pa 的低处理压力喷射到等离子体中，等离子体使粉末射流散开并部分或全部熔化，生成足够高比焓的等离子体，使很大比例的重量百分比达至少 5% 的涂覆材料变为气相，衬底上出现各向异性结构层，其中形成各向异性微结构的细长微粒垂直于衬底表面竖立排列，有少量材料的过渡区相对彼此确定微粒界限。在第二步骤，使用用作加强介质的液体填充层的毛细空间以加强层，加强介质包括其中所含金属的至少一种盐，该金属可热转变为金属氧化物，随着加强介质涂敷到层表面，在等待透入毛细空间后，进行热量引入以形成氧化物。



1. 一种用于制造功能层的方法，在所述方法中，在第一步骤中，涂覆材料以粉末射流的形式通过等离子喷涂工艺喷涂到衬底（2）的表面上，其中，所述涂覆材料以小于 10000Pa 的低处理压力喷射到等离子体中，所述等离子体使所述粉末射流散开并部分或全部熔化，其中，生成了具有足够高比焓的等离子体，使得很大比例的、重量百分比达到至少 5% 的涂覆材料变为气相，在所述衬底上出现各向异性结构层，其中，形成各向异性微结构的细长微粒（10）基本上垂直于所述衬底（2）的表面竖直排列，具有少量材料的过渡区（11、12）相对于彼此确定所述微粒的界限，其特征在于：在第二步骤中，使用用作加强介质（6）的液体来填充所述层（1）的毛细空间（11、12）以加强所述层，所述加强介质（6）包括在其中所含金属（Me）的至少一种盐，所述金属可热转变为金属氧化物，随着所述加强介质（6）被涂敷到所述层（1）的表面，在等待透入所述毛细空间之后进行热量的引入以形成氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：多次、特别是三次实施所述第二步骤，所述第二步骤即：涂敷所述加强介质（6）和引入热量以形成氧化物。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的方法，其特征在于：所述加强介质（6）是水溶液，所述水溶液包含溶解的在溶液中的可氧化金属（Me）的盐，所述金属盐优选是金属 Co、Mn、Mg、Ca、Sr、Y、Zr、Al、Ti、Ni、La、Sc 和/或镧系元素的硝酸盐或醋酸盐，所述镧系元素特别是 Ce、Eu、Yb、Nd、Dy 或 Gd 之一。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于：在热炉中、在微波炉中用热辐射器和/或火焰来实施热量的引入，所述热辐射器特别是具有 2 μ m-3.5 μ m 波长范围的碳辐射器。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其特征在于：在惰性气氛或真空中实施所述热量的引入。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其特征在于：所述各向异性结构层（1）是绝热层，所述绝热层例如用于燃气轮机，所述绝热层的层厚具有 20 μ m 和 2000 μ m 之间的值，优选为 100 μ m 到 500 μ m 的值。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于：在所述等离子喷涂工艺中：

a) 为所述处理压力选取 20 和 2000Pa 之间的值, 优选在 100 和 500Pa 之间的值, 通过有效功率输出来产生等离子体的比焓, 所述有效功率特别是处在 40 至 80kW 的范围内;

b) 用原料气将所述粉末射流喷射到所述等离子体中, 该处理气体是惰性气体混合物, 特别是氩 Ar 和氦 He 的混合物, 其中 Ar 与 He 的体积比有利地处于 2:1 到 1:4 的范围内, 总气体流量处于 30 到 150 SLPM 的范围内, 其中, 所述混合物可任选地额外包含氢 H 或氮 N;

c) 粉末供给速率在 2 至 80g/min 之间, 优选在 10 至 40g/min 之间; 以及

d) 在涂敷材料期间, 所述衬底优选相对于所述粉末射流的云状物以旋转或枢转运动的方式运动。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于: 含有氧化物陶瓷成分的材料用于涂层, 其中, 这种成分特别是用镁、钙、钪、钇、铈、镨或其它稀土元素稳定的氧化锆, 用作稳定剂的材料以所述稀土元素或所述镁或所述钙的氧化物的形式添加到氧化锆。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于: 在单次或多次实施所述第二步骤后进行用于烧结的热处理, 优选以至少 800°C 进行所述热处理。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于: 所述衬底 (2) 是固定式燃气轮机或航空发动机的部件, 即涡轮叶片 (52)、特别是导向叶片或转子叶片, 或是包括至少两个涡轮叶片 (52) 的节段 (50), 或是可遭受热气体的部件, 例如挡热板。

11. 一种具有功能层的部件, 特别是固定式燃气轮机或航空发动机的部件, 即涡轮叶片 (52)、特别是导向叶片或转子叶片, 或是包括至少两个涡轮叶片的节段 (50), 或是可暴露于热气体的部件, 例如挡热板, 其特征在于: 所述层是使用前述权利要求中任一项所述的方法来产生的。

产生功能层的方法

技术领域

本发明涉及根据相应类别中的独立权利要求前序部分所述的产生功能层的方法和具有这种功能层的部件。

背景技术

根据本发明的方法包括 WO-A-03/087422 或 US-A-5853815 中披露的一种普通类型的等离子喷涂工艺作为第一步骤。这种等离子喷涂工艺是一种用于产生称作 LPPS（低压等离子喷涂）薄膜的热喷涂工艺。本发明涉及对该方法的进一步改进以及根据本发明的方法涂覆的部件。

使用 LPPS 薄膜工艺，传统的 LPPS 等离子喷涂方法是改进的方法形式，等离子体（“等离子焰”或“等离子射流”）流过的空间由于改进而扩大，并延长至长达 2.5m 的长度。等离子体的几何形状范围导致粉末射流的均匀扩大（散开），用原料气将所述粉末射流喷射到等离子体中。粉末射流的材料均匀分布地行进到衬底的大大扩展的表面上，所述材料在等离子体中分散成云状物并完全或部分熔化。在所述衬底上产生薄层，所述薄层的层厚可小于 10 μ m，并由于均匀分布而形成致密的覆盖物。通过薄层的多次涂敷可以产生具有特定特性的较厚涂层，使得这样的涂层适于用作功能层。例如通过多次涂敷可以产生多孔涂层，所述多孔涂层适于用作催化活性材料的载体（参见 EP-A-1034843=P.6947）。

功能层会被涂敷或施加到形成衬底的基体上，且通常包含不同的部件层。例如，在高处理温度下驱动的燃气轮机（固定式燃气轮机或航空发动机）的叶片涂有单层或多层的第一部件层，这制造出对热气体腐蚀的抵抗性。涂敷到第一部件层且用于陶瓷材料的第二涂层形成绝热层。LPPS 等离子喷涂工艺适于产生第一层。优选使用生产带有柱状微结构的涂层的方法来生成绝热层。这种结构层大致包括圆柱形小体或微粒，所述小体或微粒的中心轴线垂直对准衬底的表面。过渡区侧向地/在侧面约束所述微粒，沉积材料在所述过渡区中的密度小于微粒的密度。这种具有各向异性微结构的涂层对于交变应力更具弹性，所述交变应力由重复出现的温度变化引起。所述涂层以基本上可逆的方式对交变应力作出反应，即，没有裂缝的

形成或材料的剥落，因此，与不具有柱状微结构的普通涂层的工作寿命相比，所述涂层的工作寿命被显著地延长。

使用薄膜方法可以生成各向异性微结构，所述薄膜方法是一种气相沉积法。在这种称为“EB-PVD”（电子束-物理气相沉积）的方法中，在高真空中用电子束将用于绝热层的待沉积的物质变为气相，所述物质由此凝结到待涂覆的部件上。如果适当地选取工艺参数，那么就能得到柱状微结构。这种气相沉积法的一个缺点是设备成本高。此外，在产生包含多个部件层（part layer）的涂层时，相同的设备不能用于 LPPS 等离子喷涂工艺和 EB-PVD 工艺。因此，必须实施多个作业循环来进行涂覆。

根据已经提到的 WO-A-03/087422 可知，这种具有细长微粒的各向异性微结构也可通过 LPPS 薄膜方法制造，所述细长微粒基本上垂直于衬底的表面竖直排列，并且通过具有少量材料的过渡区彼此相对分界，从而具有柱状结构。

具有柱状微结构的绝热层也用于航空发动机，特别是例如用作导向叶片和转子叶片的涡轮叶片上的防热层，且经常暴露于所处的极端操作条件下。除了热应力高以外，已经发现侵蚀也导致这些防热层的性能下降。例如当这些防热层用于沙漠地区时就观察到因侵蚀引起的显著的磨损迹象，在所述沙漠地区中，空气以高比例的沙粒为特征。

发明内容

因此，本发明的目的是要提出一种产生功能层的方法，用所述方法可以产生绝热层，所述绝热层具有各向异性柱状微结构并且提高了耐蚀性。本发明进一步地是要提出一种具有这种层的部件。

实现这一目的本发明的主题以相应类别的独立权利要求为特征。

因此根据本发明提出了一种用于制造功能层的方法，在所述方法中，在第一步骤中，涂覆材料以粉末射流的形式通过等离子喷涂工艺喷涂到衬底的表面上，其中，涂覆材料以小于 10000Pa 的低处理压力喷射到等离子体中，所述等离子体使粉末射流散开并部分地或全部地熔化，其中，生成了具有足够高比焓的等离子体，使得很大比例的、重量百分比达到至少 5% 的涂覆材料变为气相，在衬底上出现各向异性结构层，其中，形成各向异性微结构的细长微粒（或称颗粒）基本上垂直于衬底的表面竖直排列，具有少量材料的过渡区相对于彼此确定所述微粒的界限。在第二步骤中，使

用用作加强介质的液体填充所述层的毛细空间以加强所述层，所述加强介质包括在其中包含的金属(Me)的至少一种盐，所述金属可热转变为金属氧化物，随着加强介质被涂敷到所述层的表面，在等待渗透进毛细空间之后进行热量的引入以形成氧化物。

因此，在第一步骤中，初始时通过 LPPS 薄膜（低压等离子喷涂薄膜）在衬底上产生各向异性结构柱状层，然后在第二步骤中，通过向表面涂敷具有金属盐的液体以及通过之后引入热量形成的氧化物加强或浸渍所述柱状层。已经惊人地发现，通过所述方法的第二步骤，即通过加强 LPPS 薄膜层，所述层的耐蚀性而显著地改善。例如，比较实验已经表明，通过加强（即浸渍）可以获得七倍以上的耐蚀性。

已经证明多次（特别是三次）实施第二步骤（即：涂敷加强介质和引入热量以形成氧化物）是特别有利的。

从实用的角度来看，当加强介质是水溶液时是优选的，所述水溶液包含溶解的可氧化金属(Me)的盐，所述金属盐优选是金属 Co、Mn、Mg、Ca、Sr、Y、Zr、Al、Ti、Ni、La、Sc 和/或镧系元素的硝酸盐或醋酸盐，所述镧系元素特别是镧系元素 Ce、Eu、Yb、Nd、Dy 或 Gd 之一。所述金属优选是以陶瓷或氧化形式也包含在等离子喷涂层中的金属。如果氧化的金属不溶于水，那么也是有利的。

当然，加强介质也可包含多种可氧化金属的盐。加强介质或其成分的选择取决于用于等离子喷涂的涂覆材料。

优选在热炉中、在微波炉中用热辐射器和/或火焰实施用于形成氧化物的热量引入的热量供给，所述热辐射器特别是具有 $2\mu\text{m}$ - $3.5\mu\text{m}$ 波长范围的碳辐射器。

根据实际情况，在惰性气氛或真空中实施热量供给可以是有利的。原则上，任何本身已知的保护性气体（例如氩）可用于实现惰性气氛。

在与实际具体相关的实施例中，各向异性结构层是绝热层，所述绝热层例如用于燃气轮机，所述绝热层的层厚为 $20\mu\text{m}$ 和 $2000\mu\text{m}$ 之间的值，优选为 $100\mu\text{m}$ 到 $500\mu\text{m}$ 的值。

实际经验已经表明，在等离子喷涂工艺中下列各项时是特别有利的：

a) 为处理压力选取 20 和 2000Pa 之间的值，优选是为处理压力选取在 100 和 500Pa 之间的值，通过有效功率产生等离子体的比焓，所述有效功率特别是处在 40 至 80kW 的范围内；

b) 用原料气将粉末射流喷射到等离子体中, 处理气体是惰性气体的混合物, 特别是氩 Ar 和氦 He 的混合物, 其中 Ar 与 He 的体积比有利地是处于 2:1 到 1:4 的范围内, 总气体流量处于 30 到 150 SLPM (标准升每分钟) 的范围内, 其中, 所述混合物可任选地包含氢 H 或氮 N;

c) 粉末供给速率在 2 和 80g/min 之间, 优选在 10 和 40g/min 之间; 以及

d) 在材料涂敷期间, 所述衬底优选相对于粉末射流的云状物以旋转或枢转运动的方式运动。

特别是对于绝热层的生成, 含有氧化物陶瓷成分的材料优选用于该涂层, 其中, 这种成分特别是用镁、钙、钪、钇、铈、镨或其它稀土元素进行稳定的氧化锆, 用作稳定剂的材料以所述稀土元素或所述镁或所述钙的氧化物的形式添加到氧化锆。特别地, 这种添加也可通过合金化来进行。

根据实际情况, 在单次或多次实施了所述第二步骤后进行用于烧结的热处理时可以有利的, 优选以至少 800°C 完成所述热处理。已经发现, 应当在足够长的例如至少 10 小时的时间内以至少 800°C, 特别是以 1000°C 到 1200°C 进行这种处理, 以便获得尽可能好的耐蚀性。然而, 这种用于烧结的热处理也可以不作为独立的步骤来执行, 而是在部件按正常运转方式以工作温度启动之后来实施。

当所述衬底是固定式燃气轮机或航空发动机的部件 (即涡轮叶片 52 (特别是导向叶片和转子叶片) 或者是包括至少两个涡轮叶片的节段、或是可能暴露于热气体的部件, 例如挡热板) 时, 所述方法特别适用于涡轮机、固定式燃气轮机或航空发动机中的部件的涂层, 尤其是热保护涂层。

与通过 EB-PVD 产生柱状结构层的已知方法相比, 根据本发明的方法具有进一步的优点, 即显著地缩短了对相同厚度的层的处理时间。

本发明的另外的有利方法和优选实施例由从属权利要求实现。

附图说明

下面将借助于实施例和附图更详细地说明本发明。示意性的附图示出了 (有些是剖视图):

图 1 以示意图的形式示出了根据本发明的方法的一个实施例产生的各向异性结构层;

图 2 是具有绝热层的层系统的示意图, 其是根据本发明方法的一个实

施例产生的;

图 3 是具有两个涡轮叶片的涡轮机的一个节段;

图 4 是平行于底板穿过图 3 节段的一个剖视图; 以及

图 5 是各向异性微结构的两个细长微粒的示意图。

具体实施方式

下面将参考与实际应用特别相关的应用示例进行介绍, 其中, 具有柱状结构的绝热层被设置作为用于高温范围的涡轮叶片或包括多个涡轮叶片的节段 (见图 3 和图 4) 上的功能层。这种绝热层也称为 TBC 层 (热障涂层)。

根据本发明的用于产生功能层 1 (图 1) 的方法包括两个步骤: 在第一步骤中, 开始时通过等离子喷涂工艺 (LPPS 工艺) 在衬底 2 上产生各向异性结构层, 随后在第二步骤中加强这个层 1。

在图 1 中示出的剖面穿过根据本发明方法的一个实施例产生的层 1。使用 LPPS 薄膜工艺在第一步骤中沉积在衬底上的层 1 被各向异性地结构化, 而且具有大约 150 μm 的层厚。各向异性微结构由细长微粒 10 形成, 其基本上垂直于衬底的表面竖立。以线条绘制的具有少量材料的过渡区 12 和狭槽状的中间空间 11 确定了微粒 10 的界限。过渡区 12 和狭槽状的中间空间 11 统称为术语毛细空间。毛细空间可进一步被形成为细孔和裂缝。通过方法的第二步骤进行对层 1 的加强, 其中, 加强介质 (在图 1 中用具有附图标记 6 的箭头指示) 被涂敷到层 1 上, 透入到毛细空间 11、12 中, 随后通过引入热量而变为金属氧化物 7。并入到毛细空间 11、12 中的金属氧化物 7 的图示在图 1 中是非常示意性的。

为了更好的理解, 图 5 以示意图的形式示出了各向异性微结构的两个细长微粒 10。各个单独的细长微粒 10 在其结构方面可令人想到羽毛, 因为其显示出穗状边界区。各个单独的微粒 10 的边界区中的这些细孔或中间空间可用术语“毛细空间”来表示, 即被该术语所涵盖。在根据本发明方法的第二步骤中, 加强介质也透入到单独微粒 10 的边界区的这些毛细空间中, 使得通过引入热量也在该处形成氧化物, 在图 5 中是由阴影区域 7 非常示意性地表示的。

当然, 加强介质, 即氧化物, 也存在于图 5 中的两个微粒 10 之间。然而为了更加清楚, 在这里省去该部分的图示。此外, 在图 5 中, 以放大

的方式显示了各个单独微粒 10 的间距。微粒 10 一般较为紧密地靠拢。微粒 10 可横越其单个边界区而彼此交织，例如像是彼此紧靠地直立排列的鸟羽的情况。

现在将首先更详细地说明方法的第一步骤，即绝热层的生成。

在这个示例中，使用氧化锆作为涂覆材料，所述氧化锆用钇来稳定，即 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 。衬底 2 可以是抗侵蚀的结合促进层 (bond promotion layer) 或保护层，然而也可以是基体。

为了各向异性微结构生长或发展，必须生成具有足够高比焓的等离子体，因此重量百分比为至少 5% 的很大比例的涂覆材料变为气相。被气化的材料的比例可达到 70% (不允许全部变为气相)。在喷枪中用直流电并通过销状阴极和环形阳极生成等离子体。提供给等离子体的功率、即有效能量，可相对于得到的层结构来确定或调整。经验表明，有效功率 (其由电功率和冷却带走的热量之间的差值给出) 处在 40 至 80kW 的范围内。

为 LPPS 薄膜等离子喷涂工艺的处理压力选取 20Pa 和 2000Pa 之间的值，优选 100Pa 和 500Pa 之间的值。用原料气将粉末射流喷射到等离子体中。用于生成等离子体的处理气体是惰性气体的混合物，特别是氩 Ar 和氦 He 的混合物，其中 Ar 与 He 的体积比有利地处于 2:1 到 1:4 的范围内。总气体流量处于 30 到 150 SLPM (标准升每分钟) 的范围内。作为一种选择，氢和/或氮可另外添加到混合物中，例如用以实现等离子体的更高的电功率。粉末供给速率在 2 和 80g/min 之间，优选在 10 和 40g/min 之间。粉末射流在散开的等离子体中转变为蒸汽和粒子的云状物。在涂敷材料期间，所述衬底相对于该云状物以旋转或枢转运动的方式运动。当然也能够使等离子体喷枪相对于衬底 2 运动。这样，通过沉积多个层而建立起绝热层。总层厚具有 2 和 2000 μm 之间的值，优选具有 100 μm 到 500 μm 之间的值。

氧化物陶瓷材料或含有氧化物陶瓷成分的材料适合用于根据 LPPS 薄膜工艺产生绝热层，所述氧化物陶瓷材料特别是用稀土元素或用镁或用钙稳定的氧化锆。用作稳定剂的材料以所述稀土元素或镁或钙的氧化物的形式添加到氧化锆，所述稀土元素例如为钇 Y、铈 Ce、镝 Dy 或钪 Sc，所述氧化物形成例如重量百分比为 5-20% 比例的 Y。

为了通过使等离子体散开以将粉末射流转变为蒸汽和粒子的云状物，由此得到具有所需微结构的层 1，粉状起始材料必须是细颗粒形式的。通

过激光散射法确定粉末颗粒的尺寸分布。对于该尺寸分布，其基本上的范围必须处在 1 至 50 μm 之间的范围内，优选在 3 和 25 μm 之间。不同的方法可用于制造粉末颗粒，例如，喷雾干燥，或者是熔化和随后对刚性熔体的压碎和/或磨碎的组合。

在图 1 所示的层中，其示出了良好的柱状微结构，以下值已经用作工艺参数：处理压力=150Pa；处理气体：Ar，35 SLPM 和 He，60 SPLM；粉末供给速率=20g/min；喷涂距离=900mm。

例如使供给速率增大到 40-50g/min 而其它参数不变，则获得较少的柱状结构层。微结构可仍然为柱状结构，但是不再非常适合用作对交变热负荷具有高度抵抗力的绝热层。

进一步使供给速率增大到大于 60g/min 的值会致使柱状微结构完全消失。使处理压力或气体流量增大也会导致柱状微结构的消失。值得注意的是，出现了具有非常明显的凸起部分的成型表面，这些凸起部分已经形成在衬底 2 的凸起部分上。在图 1 的层 1 中也可以看到，类似的关系存在于各向异性微结构和衬底 2 的表面轮廓之间。细长微粒 10 优选起始于衬底 2 的高度。

在本发明方法的第二步骤中进行对层 1 的加强。在这方面，层 1 的毛细空间 11、12 在各自情况中被一种涂敷物至少部分地填充，由此，整个层 1 的期望功能，特别是绝热层的抗腐蚀性被非常明显地改善。就此而言，液体被用作加强介质 6，其包括溶剂和其中所含金属的至少一种盐，所述金属可热转变为金属氧化物。加强介质 6 被涂敷到层的表面。此外，在等到透入毛细空间 11、12 之后，通过以增加温度的热量供给来使溶剂气化，并且出现氧化物的形成，例如是由于金属在升高的温度下变为金属氧化物 7。

对加强介质 6 的适当材料的选取取决于在方法的第一步骤中用于 LPPS 薄膜层的涂覆材料。例如，以下陶瓷材料中的一种或这些材料的混合物可用于这种 LPPS 薄膜层：即金属 Me=Zr、Ce、Y、Al 或 Ca 的氧化物。硝酸盐 $\text{Me}(\text{NO}_3)_x$ 的水溶液可用作加强介质 6（对应于金属 Me），其中，对于 Ca， $x=2$ ；对于 Zr、Ce、Y 或 Al， $x=3$ 。金属硝酸盐通常可作为结晶水合物而获得，例如 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其易于溶解于水。重金属硝酸盐在升高的温度下分解成相应的氧化物（例如 Ce_2O_3 ），同时形成气体 NO_2 。发生氧化物形成的转变温度处在大约 200 $^\circ\text{C}$ 至 350 $^\circ\text{C}$ 之间。随着温度的增加，

处理时间减少（例如在 350℃时为 15min，400℃时为 10min）。Co、Mn、Mg、Sr、Ti、Ni、La、Sc 和/或镧系元素的金属盐，特别是 Ce、Eu、Gd、Yb、Nd、Dy 的金属盐更适合用作加强介质。

在此所述的示例中（图 1），如上所述，由粉末状的陶瓷材料产生所述层作为具有柱状结构的绝热层，所述陶瓷材料也就是 YSZ，即，用钇 Y 稳定的氧化锆 ZrO_2 。具体而言，这是 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ ，其通过 LPPS 薄膜形成具有柱状结构的 TBC 层。用这种涂覆材料，可以选取水溶液作为合适的加强介质，其既包含锆盐也包含钇盐，例如相应的硝酸盐。在这种配置中，选取锆盐含量和钇盐含量使得在氧化作用中产生具有 8%（按重量计）氧化钇的氧化锆，换句话说，具有基本上相同的成分，所述氧化锆也用作涂覆材料。在这种配置中，钇存在于氧化锆的固溶体中，其形成为正方晶相，或者必要时也形成为立方相。

因此，液体被用作加强介质，其包括溶剂和溶剂中所含的至少一种金属 Me，所述金属可热转变为金属氧化物。金属 Me 可例如以阳离子的形式存在，相应的阴离子是无机化合物（例如硝酸盐， NO_3^- ），或者是有机化合物（例如醇化物和醋酸盐）。如果使用醇化物，那么就有利地添加螯合配体，例如乙酰丙酮，其显著地减少醇化物关于空气湿度的水解作用的敏感性。这样，在加强过程中避免了氧化物的絮凝。加强介质 6 被涂敷到层 1 的表面。由于毛细力的作用，其透入毛细空间 11、12：在等待加强介质 6 透入毛细空间 11、12 之后，进行热量的引入。随着在增大温度下的热量供给，加强介质 6 的溶剂气化；金属 Me 在升高的温度下被氧化（ $Me=Zr$ 被氧化为 ZrO_2 ；Y 被氧化为 Y_2O_3 ，硝酸根离子反应为 NO_2 ）。

加强介质 6 有利地是水溶液，其包含溶解的可氧化金属（Me）的盐。被氧化的金属优选不溶于水。金属盐有利地是金属 $Me=Co、Mn、Mg、Ca、Sr、Y、Zr、Al、Ti、Ni、La、Sc$ 和/或镧系元素的硝酸盐或醋酸盐（或混合物），所述镧系元素特别是镧系元素 Ce、Eu、Yb、Nd、Dy 或 Gd 之一。加强介质 6 有利地是无固体的饱和溶液，其粘度在 20℃时小于 150 mPas，优选小于 35 mPas。如果加强介质包含多种金属，那么一种金属优选与其它金属呈固溶体的形式。

更有利地，可向加强装置添加表面活性剂 6，利用所述表面活性剂，该液体相对于层 1 的材料的润湿角和表面张力被适当减小，使得也在穗状边缘区域（见图 5）中得到最大可能的透入深度。

当加强介质还包含氧化介质以氧化所述的一种或多种金属时也可以是有利的。

可以用多种方法进行加强介质 6 的涂敷，例如通过喷涂、刷涂或将层 1 浸入或插入到适当的镀液中。可有利地通过暴露于超声波来影响或辅助加强介质 6 的渗透。

在随后的热量引入中，可以在热炉中、在微波炉中用热辐射器和/或火焰来实施热量供给，所述热辐射器特别地是具有 $2\mu\text{m}$ - $3.5\mu\text{m}$ 波长范围的碳辐射器，所述火焰特别地是等离子体喷枪的火焰。

例如可根据关于时间的预定温度曲线来实施热量的引入。温度曲线包括间隔，在所述间隔内以至少大约同一水平保持温度。例如在处于 100°C 至 150°C 范围内的第一水平或前两个水平，溶剂（这里是水）气化。在第一水平，在温度 T 时发生气化，在所述温度 T 时不形成蒸汽泡。这种蒸汽泡会将加强介质 6 的一部分再次驱逐出毛细空间 11、12。在进一步（更高）的水平，层 1 变硬；例如在 250°C 和 400°C 之间的温度下。这样，金属 Me 在大于转变温度的温度下被氧化，所述转变温度取决于可氧化金属 Me。

在该热处理期间，由于加强介质 6 的挥发性成分以及转变，层 1 的重量一般减小。

对于加强，通常有利的是重复本发明方法的第二步骤，即多次涂敷加强介质。在每次情况进行相应的加强介质 6 的涂敷和形成金属 Me 的氧化物的热量输入。

已经证明，为了具有通过 LPPS 薄膜生成的柱状结构的 TBC 层的最大可能的耐蚀性，在至少三次、优选正好三次实施第二步骤（即加强）时是特别有利的。

通常，在重复加强步骤时始终使用同一加强装置 6。然而，也能够在一次或多次加强中（特别是在最后的加强中）提供不同的加强装置。

根据应用，在单次或多次实施方法的第二步骤（换句话说，即加强步骤）之后对层 1 另外进行用于烧结的热处理时可以有利的。以更高的温度、例如在至少 800°C 并且优选以对应于层 1 的工作温度进行所述热处理。

在这方面已经表明，绝热层 1 的耐蚀性在开始时减小，然后再增大。因此，优选在若干小时的时间内实施该热处理，例如大约 10 小时。根据应用，可在具有绝热层的部件的运转过程中进行该热处理。如果，例如涡轮叶片设有绝热层 1，那么可以在启动涡轮机的运转之前或在涡轮机已经

开始运转后的前几个小时的涡轮机运转期间进行用于烧结的热处理。

在图 2 中示意性地示出了绝热层系统，该系统是借助于根据本发明的方法产生的。这个层系统通过 LPPS 薄膜工艺涂敷到基体 3（例如涡轮叶片）。层系统包括阻挡层 3a、热气体腐蚀保护层 4 和根据本发明涂敷的陶瓷基上的绝热层 1。在热气体腐蚀保护层 4 和绝热层 1 之间可另外提供氧化物基的保护层（未示出）。

包括阻挡层 3a 和热腐蚀保护层 4 的基层具有大小在 50 和 200 μm 之间的层厚，优选为 100 μm 。NiAl 或 NiCr 合金例如沉积在基体 3 上，所述基体 3 例如可包括 Ni 或 Co 基合金。特别地，热气体腐蚀保护层 4 至少部分地包括金属铝化物或 MeCrAlY 合金，Me 的含义是指金属 Fe、Co 或 Ni 之一。基层 3a、4 形成绝热层 1 的衬底，其中所述绝热层 1 根据本发明产生并被加强或浸渍，从而具有柱状微结构。必要时，可在单个加工循环中不中断地通过 LPPS 薄膜工艺涂敷这个层系统的部件层，或者也可在多个连续的工序中涂敷所述部件层。在沉积后，层系统可作为一个整体被热处理。

根据本发明的方法可用于涂覆暴露于高处理温度的部件，这些部件带有绝热层系统或具有柱状结构的绝热层。这样的部件例如是固定式燃气轮机或航空发动机的部件，即涡轮叶片，特别是导向叶片和转子叶片，或是可暴露于热气体的部件，例如挡热板。

图 3 以非常简化的形式示出了作为应用示例的涡轮机的节段（作为整体，其用附图标记 50 予以标注）。图 4 在剖面图中示出了节段 50，该剖面是平行于图 3 中以附图标记 51 标注的基板截取的。

涡轮机，例如蒸汽涡轮机、固定式燃气轮机或航空发动机一般包括多个旋转转子和固定式导向元件。转子和导向元件都各自包括多个涡轮叶片 52。涡轮叶片 52 可各自通过其根部单独地安装在涡轮机的公共轴线上，或者以节段的形式设置，所述节段的每一个包括多个涡轮叶片 52。这种设计经常称为群集式叶片节段，或者，根据涡轮叶片的数量，称为双叶片节段、三叶片节段等。

在图 3 和图 4 中以非常简化的形式示出了这种类型的燃气轮机的节段 50，其包括两个涡轮叶片 52，每个涡轮叶片 52 从基板 51 延伸到盖板 53。节段 50 可被制成单件式的或者可包括多个独立部分。为了获得更好的总体视图，在图 3 和 4 中已经省略了本身已知的一些细节的图示，例如冷却

气孔或通道。

通常用绝热层 100 保护这些涡轮叶片 52 或节段 50。也已知，包含在其中的绝热层被设计成使得所述绝热层具有柱状结构或微结构。然而实践表明，迄今已知的具有柱状微结构的 LPPS 薄膜绝热层仅仅具有比较低的耐蚀性，因此易于遭受很严重的和迅速的磨损，特别是在恶劣环境中，例如在含沙的空气中。在这种情况下，本发明提供了一种解决方案，因为已经惊人地发现，在通过 LPPS 薄膜热喷涂的具有柱状结构或微结构的绝热层中，在本发明方法的第二步骤（即加强）中通过对毛细空间的至少局部填充、用要素 7 来获得耐蚀性的显著改善。

这种技术效果是令人吃惊和意想不到的，因为迄今为止，人们普遍认为在具有柱状微结构的绝热层中，细长微粒、柱状物之间的中间空间不应被全部或部分地填充以便不损害有关循环热负荷的膨胀公差。

LPPS 薄膜工艺的进一步优点在于使用本方法也可在盲区中进行涂覆。在基体中，例如在节段 50 中（图 3 和图 4），存在几何盲区或隐蔽区或覆盖区，在等离子喷涂期间处理束不能直接（在几何学意义上而言）到达这些区域。经常出现的情况是，也不可能通过在处理束中旋转基体或通过处理束和基体之间另外的相对运动来到达这样的区域。

使用 LPPS 薄膜方法，能够在位于处理束几何盲区的区域中（换句话说，即不处在沿处理束的视线上的区域中）制得涂层。因此，能够在拐角、边缘和曲面的周围使用该方法进行涂覆。

这对于燃气轮机的涡轮叶片的涂层是特别有利的，尤其对那些包括两个或更多涡轮叶片的涡轮机的节段是特别有利的。

因此，例如可能的是，涡轮叶片不能被单独地涂覆，而是以更大的群集形式被涂覆。

本发明的方法或者用本发明的方法生成的涂层的另外的优点在于：第二步骤（即通过填充毛细空间来加强所述层）特别地产生了对抵抗 CMAS 引起的损害的保护的改善。CMAS 问题特别在涡轮机领域中公知的。CMAS 是钙、镁、铝和硅氧化物的化合物，其在相对低的温度熔化，可以并入到细孔或其它毛细空间中，并且可造成所述层的各部分的侵蚀或分裂。由于根据本发明填充了毛细空间，结果就产生了保护而不会受 CMAS 的影响。特别地，避免或显著减少了 CMAS 的形成。此外，通过选择适当的加强介质 6 可以获得这样一种情形，在该情形中，加强介质 6 或由此形成的氧化

物与熔化的 CMAS 相互作用,从而形成只在相当高的温度下才熔化的化合物。

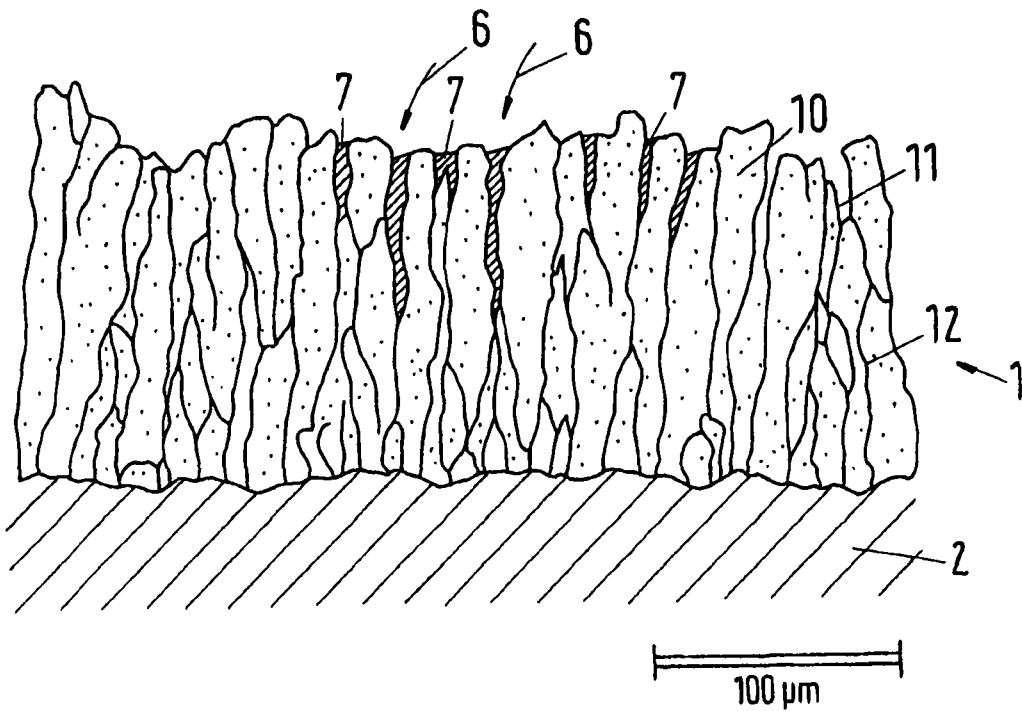


图 1

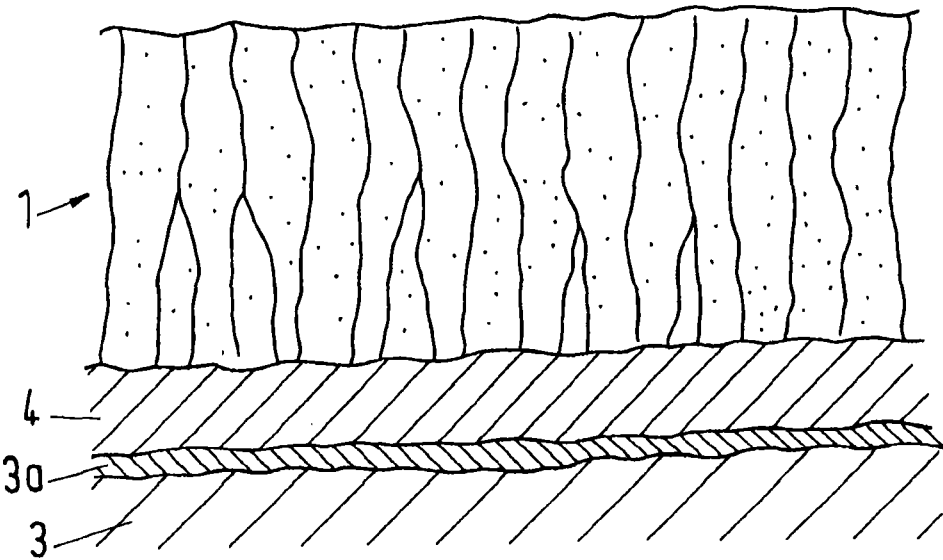


图 2

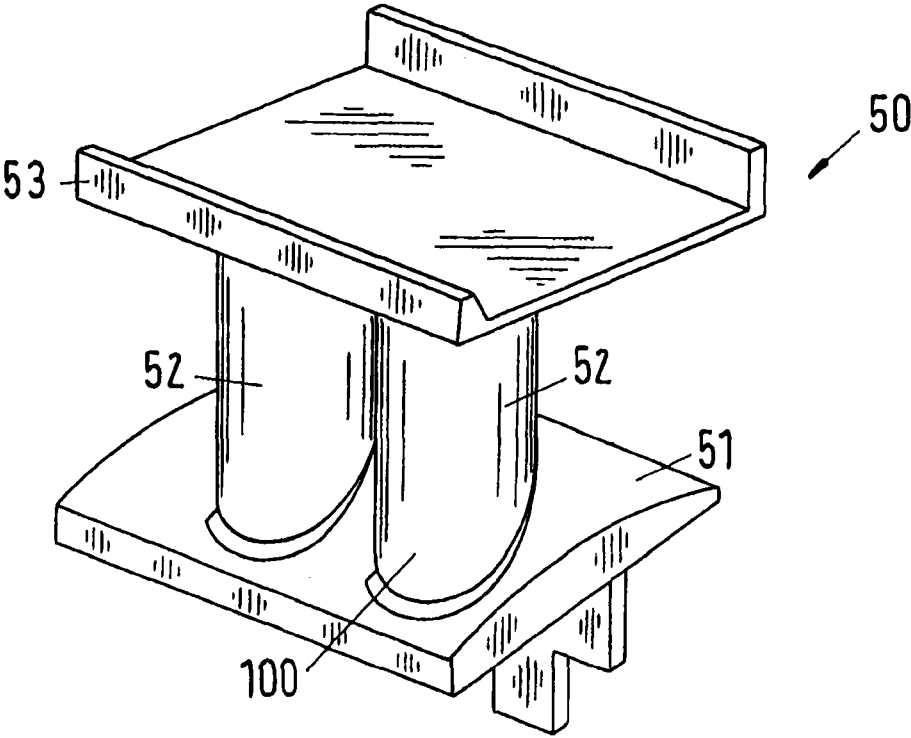


图 3

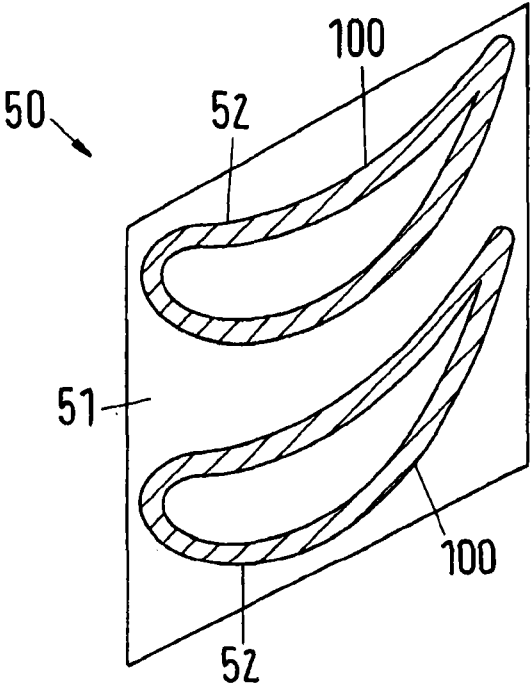


图 4

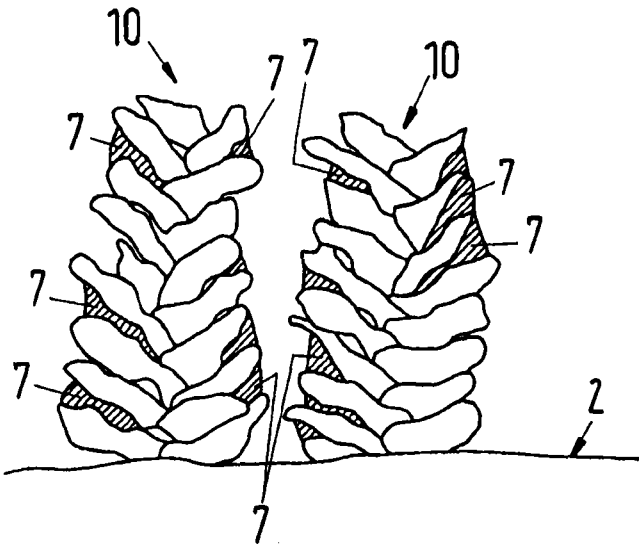


图 5