



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 779 T2 2006.07.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 916 635 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 779.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 309 435.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 18.11.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.05.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.10.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.07.2006

(51) Int Cl.⁸: C04B 38/00 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

F01D 5/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

972589 18.11.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IE, LI, NL

(73) Patentinhaber:

United Technologies Corp., Hartford, Conn., US

(72) Erfinder:

Maloney, Michael J., Port St. Lucie, Florida 34983,
US

(74) Vertreter:

Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(54) Bezeichnung: Keramische Ueberzuege mit mehrschichtiger Porositaet

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 eingelebt, 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] Diese Erfindung betrifft den Bereich von keramischen, Wärmebarrierefbeschichtungen und abreibbaren Keramiken zur Verwendung bei Gasturbinendichtungsanwendungen. Insbesondere betrifft diese Erfindung keramische Wärmebarrierefbeschichtungen und abreibbare Dichtungen, die mehrere Schichten aufweisen, bei denen mindestens eine der Schichten porös ist.

[0002] Gasturbinenmaschinen werden vielfach als Quellen von Bewegungsleistung und für andere Zwecke, wie z.B. zur Elektroerzeugung und zum Fluidpumpen, verwendet. Gasturbinenhersteller sehen sich einer konstanten Forderung der Kunden nach besserer Leistung, erhöhter Effizienz und verbesserten Lebensdauer gegenüber. Eine Möglichkeit, die Leistungseffizienz und die Leistung zu verbessern ist, die Betriebstemperaturen zu steigern. Ein Steigern der Betriebstemperaturen verringert normalerweise die Maschinenlebensdauer und ist nur innerhalb der Grenzen der in der Maschine verwendeten Materialien effektiv.

[0003] Derzeitige Gasturbinenmaschinen sind hauptsächlich aus metallischen Materialien aufgebaut, wobei Superlegierungen auf Nickelbasis vielfach in Hochtemperaturbereichen der Maschine verwendet werden. Solche Superlegierungen werden derzeit in Maschinen verwendet mit Gastemperaturen, die sehr nahe ihrem Schmelzpunkt der Superlegierungen sind. Steigerungen bei der Maschinenbetriebstemperatur sind nicht möglich ohne gleichzeitige Schritte, um die Superlegierungen davor zu schützen, direkt Gastemperaturen ausgesetzt zu werden, bei denen ein Schmelzen auftritt. Solche Schritte umfassen die Zufuhr von Kühlungsluft (was die Maschineneffizienz reduziert) und die Verwendung von Isolierbeschichtungen.

[0004] Isolierende Keramikmaterialien, insbesondere in der Form von Beschichtungen oder Wärmebarrierefbeschichtungen, sind der Hauptgegenstand dieser Erfindung. Solche Beschichtungen sind am üblichsten keramisch und werden üblicherweise durch Plasmasprühen oder durch Elektronenstrahl-Dampfabscheidung aufgebracht. Diese Erfindung konzentriert sich auf Beschichtungen, die durch Elektronenstrahl-Dampfabscheidung aufgebracht werden. Das Elektronenstrahl-Dampfabscheidungsverfahren ist in den US-Patenten 4 405 659; 4 676 994 und 5 087 477 beschrieben. Typische Patente, die Wärmebarrierefbeschichtungen des derzeitigen Stands der Technik beschreiben, sind folgende: 4 405 660, 5 262 245 und 5 514 482.

[0005] Die am häufigsten verwendete Wärmebarrierefbeschichtung zur Anwendung bei rotierenden Bauteilen in Turbinenmaschinen umfasst ein Bindungs-

schichtmaterial (bond coat material), dessen Zusammensetzung in US-Patent 4 419 416 beschrieben ist, eine dünne Schicht von Aluminiumoxid auf der Bindungsschicht und eine an die Aluminiumoxidschicht angelagerte Keramikbeschichtung mit säulenartigen Körnern, wie in US-Patent 4 405 659 beschrieben. Diese Beschichtung wurde durch den Anmelder entwickelt und wird derzeit auf mehr als 100.000 Gasturbinenbauteile pro Jahr aufgebracht. Trotz des Erfolgs dieser Beschichtung und ihrer weit verbreiteten Akzeptanz gibt es einen Wunsch nach fortgeschrittenen Wärmebarrierefbeschichtungen, wobei die prinzipiell erwünschte Verbesserung verbesserte spezifische Wärmeisolationseigenschaften (um die Dichte korrigierte Wärmeisolation) sind.

[0006] Wenn eine Beschichtung mit verbesserten Dichte-korrigierten Isolationseigenschaften entwickelt werden könnte, könnte eine solche Beschichtung entweder mit derselben Dicke wie diejenige, die derzeit kommerziell verwendet wird, verwendet werden, um Wärmefluss zu reduzieren (was eine Reduzierung bei der Kühlungsluft und dadurch ein Steigern der Maschineneffizienz ermöglicht), oder es könnte eine reduzierte Dicke verwendet werden, um für denselben Grad an Isolation und Wärmefluss zu sorgen, aber mit reduziertem Beschichtungsgewicht. Solche Gewichtsreduzierungen sind wesentlich, insbesondere bei rotierenden Bauteilen, da das Gewicht der Wärmebarrierefbeschichtung zu Zentrifugalkräften während des Maschinenbetriebs von bis zu 2000 pounds (etwa 9000 N) auf eine einzelne Turbinenlaufschaufel in einer großen Flugzeugmaschine führt. Ein Reduzieren von Laufschaufelzentrifugalkräften hat positive Auswirkungen bei den Designanforderungen an Maschinenkomponenten im Zusammenhang mit der Laufschaufel, insbesondere der Haltescheibe.

[0007] Die Gasturbineneffizienz kann auch durch Reduzieren von Gasleckage verbessert werden. Insbesondere muss der Zwischenraum zwischen den Spitzen der rotierenden Laufschaufel und der umgebenden Gehäusestruktur minimiert werden. Dies wird üblicherweise durch Vorsehen eines abreibbaren Dichtmaterials an dem Gehäuse erreicht. Im Betrieb schneiden die Laufschaufel spitzen einen Kanal in das abreibbare Material und reduzieren so Gasleckage.

[0008] EP-A-0 605 196 offenbart eine Wärmebarrierefbeschichtung mit einer dichten und einer porösen Keramikschicht, die durch ein Luftplasmasprayverfahren aufgebracht ist. US-A-5 350 599 beschreibt eine Wärmebarrierefbeschichtung, die durch physikalische Gasphasenabscheidung abgeschieden ist. Die Rotation des Substrats wird während der Abscheidung unterbrochen, um poröse Schichten mit einer säulenartigen Mikrostruktur und dichtere Schichten vorzugsweise ohne Porosität zu erzeugen. EP-A-0

366 924 beschreibt Bindungsschichten für geschichtete Keramikmaterialien.

[0009] Aus Sicht eines ersten Aspekts sieht die vorliegende Erfindung ein poröses Keramikmaterial vor, das mehrere Keramikschichten aufweist, die durch physikalische Gasphasenabscheidung abgeschieden wurden, wobei mindestens eine der Schichten eine erste Schicht ist, die mehr als 20 Vol.-% Porosität aufweist, und mindestens eine andere Schicht eine zweite Schicht ist, die weniger als 5 Vol.-% Porosität aufweist, und wobei das Material mehr als drei erste Schichten hat und wobei die ersten Schichten voneinander durch mindestens eine zwischen ihnen angeordnete zweite Schicht getrennt sind.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung ein beschichtetes Substrat vor, aufweisend a. ein Substrat; b. eine Bindungsschicht; c. eine geschichtete Keramikbeschichtung des Keramikmaterials der vorliegenden Erfindung auf der Bindungsschicht.

[0011] In Übereinstimmung mit einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung ein beschichtetes Substrat vor, bei dem die Bindungsschicht auf dem Substrat aus MCrAlY oder Aluminid-Beschichtungen oder Kombinationen von diesen ist.

[0012] Die vorliegende Erfindung weist ein geschichtetes Keramikmaterial auf, das vorzugsweise als eine Beschichtung aufgebracht ist. Verschiedene Schichten in der Struktur haben verschiedene Mikrostrukturen, wobei mindestens eine der Schichten relativ dicht ist und eine andere der Schichten weniger dicht und Defekt-behaftet ist. Die Struktur der weniger dichten, Defekt-behafteten Schicht kann durch Wärmebehandlung modifiziert werden, um für Porosität zu sorgen. Porosität ergibt reduzierte thermische Leitfähigkeit und gesteigerte Abreibbarkeit.

[0013] Die Schichten sind vorzugsweise durch Elektronenstrahl-physikalische-Gasphasenabscheidung abgeschieden. Sputtern ist eine alternative Aufbringtechnik für das Erfindungsverfahren, ist jedoch so, wie es derzeit ausgeführt wird, ein langsames und im Allgemeinen unökonomisches Verfahren.

[0014] Meistens haben die Schichten unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, obwohl es unter bestimmten Umständen für die Schichten möglich ist, dass sie eine gemeinsame chemische Zusammensetzung haben. Die Schichten werden unter Bedingungen aufgebracht, die die zuvor genannten Unterschiede in Dichte und Porosität zwischen alternierenden Schichten erzeugen.

[0015] Die relativ dichten Schichten werden durch Elektronenstrahl-Gasphasenabscheidung unter Be-

dingungen aufgebracht, die zu der Abscheidung von demjenigen führen, was diejenigen, die mit der Technik der physikalischen Gasphasenabscheidung vertraut sind, als Zone-II- oder Zone-III-Strukturen bezeichnen. Hierin im Anschluss wird die Bezeichnung Zone-II/III verwendet, um Strukturen zu bezeichnen, die entweder eine Zone-II- oder eine Zone-III-Typ-Struktur oder eine Kombination von Zone-II- und Zone-III-Strukturen haben. Die weniger dichten Schichten (d.h., die Schichten, die porös werden) werden unter Bedingungen aufgebracht, die zu Mikrostrukturen führen, die diejenigen, die mit der Technik der physikalischen Gasphasenabscheidung vertraut sind, als Zone-I-Strukturen bezeichnen. Wie er hierin verwendet wird, meint der Ausdruck Zone-I eine Schicht mit entweder einer Zone-I-Struktur, wie sie abgeschieden wurde oder einer Zone-I-Struktur, wie sie abgeschieden wurde und die wärmebehandelt wurde, um die Porosität zu erhöhen.

[0016] Die resultierende Struktur wird wärmebehandelt, um die Porosität zu erhöhen durch Sintern, was die Porengröße steigert und die Keramikbereiche, die die Poren umgeben, verdichtet.

[0017] Die Erfindungsbeschichtung findet besondere Anwendung im Bereich von Gasturbinenbauteilen. Solche Bauteile umfassen Turbinenströmungsprofile (Laufschaufeln und Leitschaufeln) und abreibbare Dichtungen, die mit Laufschaufelspitzen zusammenwirken sollen, oder Messerschneidendichtungen, um unerwünschte Gasströmung zu reduzieren.

[0018] Gemäß einem zweiten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Aufbringen einer geschichteten Keramikbeschichtung vor, bei dem zumindest einige der Schichten porös sind, auf ein Substrat, aufweisend die folgenden Schritte: Abscheiden einer Mehrzahl von Keramikschichten durch physikalische Gasphasenabscheidung auf das Substrat unter Bedingungen, die zu mindestens einer ersten Schicht mit einer Zone-I-Mikrostruktur und mindestens einer zweiten Schicht mit einer Zone-II-Mikrostruktur oder einer Zone-III-Mikrostruktur oder einer Mischung aus ihnen führen, wobei das Material mehr als drei der ersten Schichten mit einer Zone-I-Mikrostruktur hat; und Wärmebehandeln des beschichteten Substrats mit der Mehrzahl von Schichten, um Porosität in den drei oder mehr Zone-I-Mikrostruktur-Schichten zu erzeugen, so dass sie mehr als 20 Vol.-% Porosität haben, wobei die mindestens eine Zone-II- und/oder -III-Mikrostruktur-Schicht weniger als 5 Vol.-% hat, wobei die ersten Schichten voneinander durch mindestens eine dazwischen angeordnete zweite Schicht getrennt sind.

[0019] Es werden nun bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung lediglich beispielhaft und unter Bezugnahme auf die beglei-

tenden Zeichnungen beschrieben, wobei:

[0020] [Fig. 1](#) die Struktur von EBPVD-abgeschiedenen Beschichtungen als einer Funktion der Substratoberflächentemperatur zeigt;

[0021] [Fig. 2](#) die Mikrostruktur einer beispielhaften Beschichtung, wie sie abgeschieden wurde, zeigt;

[0022] [Fig. 3](#) die Mikrostruktur der Beschichtung nach Wärmebehandlung zeigt; und

[0023] [Fig. 4](#) die Wärmeleitfähigkeit einer bevorzugten Beschichtung und von mit 7% Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid.

[0024] Physikalische Gasphasenabscheidung von Keramiken einschließlich Elektronenstrahl- und Sputtertechniken wurden ausgiebig studiert. Ein von B. A. Movchan und A. B. Demchishin veröffentlichter Artikel mit dem Titel "Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum oxide, and Zirconium oxide" in 1969, the Journal Physics of Metallurgy and Metallography (USSR), Band 28, Seite 83, analysiert die Gasphasenabscheidung von Materialien unter verschiedenen Bedingungen. Diese Autoren waren die ersten, die die Struktur von durch Elektronenstrahl über die physikalische Gasphase abgeschiedenen Beschichtungen als einer Funktion der Substratoberflächentemperatur charakterisiert haben. [Fig. 1](#) aus ihrem Artikel wurde hierin als [Fig. 1](#) reproduziert. 1974 veröffentlichte Thornton einen ähnlichen Artikel bezogen auf Sputterabscheidung, J. Vac. Sci. Technol. 11: 666.70, (1974), mit ähnlichen Ergebnissen.

[0025] [Fig. 1](#) zeigt die drei Zonen, die in durch physikalische Gasphasenabscheidung abgeschiedenen Beschichtungen auftreten, als eine Funktion der Substratoberflächentemperatur während der Abscheidung. Zone I ist eine Beschichtung geringer Dichte mit einem extrem großen Defektgehalt (Mikroporen, Mikrofehlstellen, Versetzungen, Leerstellen und dergleichen). Zone II ist eine dichtere Struktur säulenartiger Körner, bei der jede Säule ein einzelnes Korn ist, und Zone III ist eine noch dichtere Beschichtung (im Wesentlichen vollständig dicht), die gleichachsige, rekristallisierte Körner aufweist. Es wird angenommen, dass die Änderung beim Abscheidungscharakter (effektives Steigern der Dichte durch Steigern der Substrattemperatur) sich aus der erhöhten Mobilität von aus der Gasphase abgeschiedenen Atomen, nachdem sie auf die Substratoberfläche aufgetroffen sind, ergibt.

[0026] Für Keramiken haben Movchan et al. festgestellt, dass die Grenze zwischen Zone 1 und Zone II typischerweise bei einer homologen Temperatur auftritt (homologe Temperatur bezieht sich auf den Anteil an der absoluten Schmelztemperatur des Materials)

von zwischen 0,22 und 0,26, und die Grenze zwischen Zone II und Zone III tritt typischerweise bei einer homologen Temperatur von zwischen etwa 0,45 und 0,5 auf.

[0027] Es ist erkennbar, dass eine einzelne Keramikzusammensetzung so abgeschieden werden kann, dass sie drei verschiedene Strukturen hat, indem die Temperatur der Substratoberfläche, auf der die Beschichtung abgeschieden wird, kontrolliert wird. Da die abgeschiedene Beschichtungsmikrostruktur eine Funktion der Substrattemperatur ist, kann auch erkannt werden, dass verschiedene Keramikmaterialien mit verschiedenen Schmelzpunkten und daher verschiedenen homologen Temperaturen auf einem Substrat bei konstanter Oberflächentemperatur abgeschieden werden können und verschiedene Zonenstrukturen aufweisen.

[0028] Die Substratoberflächentemperatur bezieht sich auf die Temperatur an der Oberfläche, an der die Beschichtung abgeschieden wird, wobei diese Temperatur sich häufig von der Temperatur der Substrathauptmasse (englisch: bulk) unterscheidet und durch abgestrahlten Energiedurchfluss und die der Oberfläche durch das Beschichtungsmaterial, welches auf die Oberfläche auftritt, eingegebene Energie beeinflusst wird. Höhere Substratoberflächentemperaturen erlauben laterale Diffusion abgeschiedener Atome, was zu Abscheidungen höherer Dichte führt.

[0029] Das Wesentliche der vorliegenden Erfindung ist die Abscheidung mindestens einer ersten Schicht mit einer Zone-I-Struktur und mindestens einer zweiten Schicht mit einer Zone-II- oder Zone-III-Struktur, wobei der Vorgang wiederholt wird, um mindestens drei erste Schichten zu bilden (gefolgt durch geeignete Wärmebehandlung; eine Richtlinie für geeignete Wärmebehandlungstemperatur wäre eine Temperatur oberhalb von etwa 0,5 bis 0,8 der homologen Temperatur der Schichtzusammensetzung, in der die Porosität auszubilden ist). Vorzugsweise wird die Zone-I-Schicht zwischen benachbarten Schichten aus Zone-II/III-Strukturen angeordnet. Die Zone-I-Struktur, die weniger dicht ist, hemmt Wärmefluss und sorgt dadurch für thermische Isolation, die weniger dichte Struktur wird auch abreibbarer sein für Dichtungsanwendungen. Die relativ dichtere Zone-II/II-Struktur-Schicht sorgt für mechanische Festigkeit. Die Schichtdicke variiert zwischen 0,05 und 5000 µm und vorzugsweise zwischen 0,1 und 1000 µm. Die Gesamtbeschichtungsdicke kann zwischen etwa 10 µm und etwa 1 mm für Wärmebarriereforschichtungen und bis zu 5 mm für abreibbare Beschichtungen liegen. Die praktischsten Anwendungen der Erfindung weisen viele alternierende Schichten von Materialien auf, mehr als 10 Schichten und am stärksten bevorzugt mehr als 100 Schichten.

[0030] Praktische Anwendungen der Erfindung set-

zen vorzugsweise auch Wärmebehandlungen nach der Abscheidung der Schichtbeschichtung ein, um ein Sintern der Zone-I-Struktur und die Bildung großer angehäufter Poren oder von Porosität zu bewirken. Eine solche Porenanhäufung verbessert die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung durch Verdichten der Keramik in Regionen zwischen den Poren. Die durchschnittliche Porengröße ist größer als 0,01 und vorzugsweise als 0,1 µm. Die sich ergebenden Poren haben eine runde Form, die dadurch gekennzeichnet ist, dass für eine Pore durchschnittlichen Durchmessers "D" (gemessen an mehreren Durchmessern) der kleinste Radius der Porenwand größer als 0,1 D und vorzugsweise größer als 0,3 D ist.

[0031] Diese relativ glatt gerundete Geometrie unterscheidet die Poren, die in der Erfindungsbeschichtung aufgefunden werden, von den Fehlstellen, die in plasmagesprühten Beschichtungen aufgefunden werden. Plasmagesprühte Beschichtungen werden durch das Auftreffen oder das Bespritzen (splatting) geschmolzener oder erweichter Pulverpartikel gebildet. Die sich ergebende Beschichtung hat unregelmäßige Poren mit scharfen Ecken zwischen den verfestigten Spritzern. Es wird auch keine plasmagesprühte Porosität in Schichten aufgefunden, die durch Schichten getrennt sind, die im Wesentlichen frei von Porosität sind.

[0032] Nach der Wärmebehandlung wird die poröse Zone-I-Schicht wesentlich mehr als etwa 20% Porosität pro Volumen und stärker bevorzugt mehr als etwa 35% Porosität pro Volumen aufweisen. Die Zone-II/Zone-III-Schichten werden weniger als etwa 5% pro Volumen und vorzugsweise weniger als etwa 2% Porosität pro Volumen aufweisen. Im Wesentlichen frei von Porosität meint weniger als etwa 5% pro Volumen und vorzugsweise weniger als etwa 2% pro Volumen.

[0033] In ihrer breitesten Definition weist die Erfindung mindestens drei oder mehr Zone-I-Schichten (wärmebehandelt, um die Porosität zu erhöhen) und mindestens eine Zone-II/Zone-III-Schicht auf. Vorzugsweise gibt es mindestens 10 Schichten mit mindestens drei, die Zone-I- und mindestens drei, die Zone-II- und/oder Zone-III-Typ sind. Vorzugsweise gibt es mehr als 100 Schichten in der Beschichtung, wobei mindestens 10 Schichten vom Zone-I-Typ und mindestens 10 aus der Zone-II- oder Zone-III-Struktur sind.

[0034] Eine Bindungsschicht wird üblicherweise zwischen das Substrat und die erfindungsgemäße Beschichtung geschichteter Porosität positioniert. Bevorzugte Bindungsschichten umfassen diejenigen Schichten, die als MCrAlY-Beschichtungen und Aluminidbeschichtungen bekannt sind. Beide Typen von Beschichtungen bilden dichte, anhaftende Alumini-

umoxidschichten angemessener Reinheit, und es ist diese Aluminiumoxidschicht, an der die erfindungsgemäße Beschichtung haftet.

[0035] Das Konzept dieser Erfindung kann durch Betrachtung des nachfolgenden Beispiels, das lediglich veranschaulichend und nicht beschränkend gemeint ist, besser verstanden werden.

Beispiel

[0036] Ein Einkristall-Superlegierungssubstrat mit einer Nominalzusammensetzung von 5% Cr, 10% Co, 1,9% Mo, 5,9% W, 3% R, 8,7% Ta, 5,65% Al, 0,1% Hf und dem Rest Ni wurde bereitgestellt. Die Oberfläche des Substrats wurde durch Sandstrahlen gereinigt, und dann wurde eine dünne Bindungsschicht (nominell 0,005 Inch (0,127 mm) dick) vom MCrAlY-Typ mit einer Nominalzusammensetzung von 22% C, 17% Cr, 12,5 Al, 0,25% Hf, 0,4% Si, 0,6% Y und dem Rest Ni aufgebracht. Die Bindungsschicht wurde durch herkömmliche Plasmasprühtechniken abgeschieden. Die Bindungsschichtoberfläche wurde dann Glaskugel-gestrahl, um ihre Dichte zu erhöhen. Ein Wärmebehandlungsschritt wurde dann durchgeführt, um eine thermisch gewachsene Oxidschicht (hauptsächlich Aluminiumdioxid) zu bilden. Die Behandlung wurde bei 1500°F (816°C) für 15 min bei einem Sauerstofffluss von 70 Standard-cm³/min (sccm) bei einem Druck von etwa 10⁻⁴ Torr (13,1 mPa) durchgeführt. Minimales Experimentieren ist erforderlich, um die gewünschte Oxiddicke von 0,01 bis 2,0 µm und vorzugsweise 0,1 bis 0,7 µm zu entwickeln.

[0037] Eine geschichtete Beschichtung, bestehend aus alternierenden Schichten von Ceroxid, das 12 Gew.-% Yttriumoxid enthält und Zirkonoxid stabilisiert mit 7 Gew.-% Yttriumoxid wurde dann auf die Bindungsschichtoberfläche aufgebracht. Die Beschichtungsdicken waren etwa 0,5 µm für das stabilisierte Zirkonoxid und etwa 0,5 µm für das Yttriumoxid-Ceroxid. Etwa 300 Paare von Beschichtungsschichten wurden für eine Gesamtbeschichtungsdicke von etwa 300 µm aufgebracht.

[0038] Diese Beschichtungsschichten wurden mittels eines Elektronenstrahls, um einzelne Anfangskeramikmaterialien zu verdampfen, aufgebracht. Der Elektronenstrahl wurde abgelenkt, um abwechselnd die verschiedenen Keramikkomponenten zu verdampfen. Die einzelnen Quellen wurden durch einen Elektronenstrahl verdampft, der bei etwa 10 kV und einem Strom von etwa 0,4 A für eine Verdampfungsleistung von etwa 4 kW arbeitete. Die Verweildauer des Elektronenstrahls auf dem Yttriumoxid-Ceroxid war etwa 4 s und auf dem Yttriumoxid-Zirkonoxid etwa 6 s. Die Beabstandungsdistanz von dem Substrat zu der Keramik-Gasphasenquelle war etwa 3 inch (76 mm). Das Substrat wurde mit etwa 28 U/min ro-

tiert, und die Bulk-Substrat-Temperatur war etwa 1400°F (760°C). Die Beschichtungen wurden bei einem reduzierten Druck von etwa 4×10^{-6} Torr (532 × 10^{-6} Pa) aufgebracht, und Sauerstoff wurde in die Kammer mit einer Rate von etwa 70 Standard-cm³/min strömen gelassen, um die Beschichtungsstöchiometrie zu gewährleisten. Die Gesamtzeitdauer, um diese Beschichtung aufzubringen, war etwa 60 min.

[0039] Während der Beschichtungsabscheidung erwärmt die Beschichtungsquelle die Substratoberfläche während der Yttriumoxid-Zirkonoxid-Abscheidung in einem größeren Maße als während der Yttriumoxid-Ceroxid-Abscheidung. Dieser Prozess führte dazu, dass die Yttriumoxid-Zirkonoxid-Schichten eine dichte Zone-II-Struktur hatten, wohingegen das Yttriumoxid-Ceroxid eine höchst defekte Zone-I-Struktur mit Mikrofehlstellen und Mikroporosität ausbildete. Die geschätzte Porosität des Yttriumoxid-Zirkonoxid war weniger als etwa 5%. Thermische Strahlung von dem verdampfenden Targetmaterial war die Hauptquelle der Substratoberflächenerwärmung (oberhalb der Bulk-Substrattemperatur) während des Beschichtungsprozesses physikalischer Verdampfung durch Elektronenstrahl.

[0040] Die gesteigerte Erwärmung der Substratoberfläche während der Abscheidung der Yttriumoxid-Zirkonoxid-Schichten ergab sich aus der hohen Temperatur des Yttriumoxid-Zirkonoxid-Targetmaterials während der Verdampfung. Während des Beschichtungsprozesses wurde wesentlich mehr Wärme von dem Yttriumoxid-Zirkonoxid während der Verdampfung erzeugt, weil dieses Material einen relativ geringen Dampfdruck hat, so dass das Yttriumoxid-Zirkonoxid-Material auf eine hohe Temperatur erhitzt und geschmolzen werden muss, um Material mit einer vernünftigen Rate zu verdampfen. Die Yttriumoxid-Ceroxid-Zusammensetzung hat einen viel höheren Dampfdruck und verdampft bereits bei viel geringerer Temperatur, scheinbar durch Sublimation, und bildet somit kein heißes geschmolzenes Reservoir wie dasjenige, das während echter Verdampfung gebildet wird. Das Yttriumoxid-Ceroxid-Targetmaterial, das bei einer geringeren Temperatur ist und kein geschmolzenes Reservoir während der Verdampfung bildet wie das Yttriumoxid-Zirkonoxid, erwärmt das Substrat weniger effektiv.

[0041] Zusammenfassend war die Substratoberfläche, die beschichtet wurde, auf einer relativ hohen Temperatur während der Abscheidung von Yttriumoxid-Zirkonoxid aufgrund der effektiven Erwärmung durch die Yttriumoxid-Zirkonoxid-Targetquelle und der sich ergebenden Dampfwolke, und der Yttriumoxid-Zirkonoxid-Dampf kondensierte als eine Struktur vom Zone-II-Typ. Während der Abscheidung von Yttriumoxid-Ceroxid war die Substratoberfläche jedoch auf einer relativ geringen Temperatur aufgrund der

begrenzten Erwärmung durch die Yttriumoxid-Ceroxid-Targetquelle und die Cerioxid-Dampfwolke, was eine Struktur vom Zone-I-Typ erzeugte.

[0042] Die Mikrostruktur der Beschichtung wie abgeschieden ist in [Fig. 2](#) gezeigt. Die dunklen Bänder in der Beschichtung sind die defekt behafteten Yttriumoxid-Ceroxid-Schichten, und die hellen Bänder sind die stabilisierten Zirkonoxid-Schichten. Nach Abscheidung wurde die Beschichtung bei 2200°F (1204°C) für eine Dauer von 48 h wärmebehandelt, und die Mikrostruktur der wärmebehandelten Beschichtung ist in [Fig. 3](#) gezeigt. Man kann sehen, dass ein hohes Maß an Porosität vorliegt. Porosität liegt in den Schichten vor, die ursprünglich Yttriumoxid-Ceroxid waren (Struktur vom Zone-I-Typ). Es gibt keine sichtbare Porosität in den Yttriumoxid-stabilisierten Zirkonoxid-Schichten.

[0043] [Fig. 4](#) ist eine Darstellung der Wärmeleitfähigkeit einer bevorzugten Ausführungsform, wie sie in diesem Beispiel beschrieben wurde, und der herkömmlichen Yttriumoxid-stabilisierten Zirkonoxid-Beschichtung, die in US-Patent 4 405 659 beschrieben ist. Es ist zu erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeit der bevorzugten Beschichtung über einen weiten Temperaturbereich wesentlich geringer ist als diejenige der herkömmlichen Beschichtung. Über den größten Teil des Temperaturbereichs zeigt die Beschichtung der bevorzugten Ausführungsform eine Wärmeleitfähigkeit, die etwa 80% geringer ist als diejenige der herkömmlichen Beschichtung. Dies ist eine wesentliche Verbesserung bei der Isolationsfähigkeit.

[0044] Das vorangehende Beispiel hat die Erfindung mittels einer Kombination aus Keramikmaterial veranschaulicht. Es gibt natürlich viele Kombinationen von Keramikmaterialien, die abgeschieden werden können.

[0045] Einige Variationen und alternative Details sind unten beschrieben.

I. Substrat

[0046] Am allgemeinsten kann das Substrat jedes Hochtemperaturmaterial aufweisen, wie z.B. Keramiken, Kohlenstoff, Kohlenstoffzusammensetzungen und dergleichen sowie Superlegierungen. Für Turbinenlaufschaufern sind Superlegierungen am geeignetsten. Superlegierungen sind metallische Materialien, basierend auf Eisen, Nickel oder Cobalt mit einer Formänderungsfestigkeit von mehr als 50 ksi (345 MPa) und stärker typisch von mehr als 100 ksi (690 MPa) bei 1000°F (538°C).

[0047] Wie unten diskutiert, sind Bindungsschichten häufig erwünscht, um eine Beschichtungshaftung an dem Substrat zu gewährleisten, unter bestimmten Bedingungen kann für einige Superlegierungen je-

doch keine Notwendigkeit für eine Bindungsschicht bestehen. Superlegierungen, die beschichtet werden können ohne die Notwendigkeit einer Bindungsschicht sind diejenigen, die von Natur aus eine Schicht aus hoch reinem Aluminium an ihren äußeren Oberflächen bilden, wenn sie Oxidationsbedingungen bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Typische Superlegierungen, die keine Bindungsschicht benötigen, sind in US-Patent 5 262 245 beschrieben.

[0048] Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung auf ein Keramikmaterial, z.B. Aluminiumoxid, aufgebracht werden soll, gibt es normalerweise keine Notwendigkeit für eine Bindungsschicht.

II. Bindungsschicht

[0049] In aller Regel wird eine Bindungsschicht Teil des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems sein. Der Bedarf für eine Bindungsschicht hängt von dem Substrat ab und von den Voraussetzungen für die Funktion der Wärmebarriereforschung, der Betriebstemperatur, der erwünschten Lebensdauer und anderen Umgebungs faktoren einschließlich thermischen Zyklen und der Umgebungsgaszusammensetzung. Es gibt eine Vielzahl von Bindungsschichten, die mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Diese umfassen Überlagerungsbeschichtungen und Aluminidbeschichtungen. Typische Überlagerungsbeschichtungen sind in US-Patenten 3 928 026 und 4 419 416 beschrieben und sind Variationen auf Nickel- und Cobalt-basierten Superlegierungen, die optimiert wurden, um haftungsbeständige, hoch reine Aluminiumoxidschichten zu entwickeln, wenn sie Oxidationsbedingungen bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.

[0050] Überlagerungsbeschichtungen werden auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und werden verkörpert durch die Beschichtungen vom MCRA-IY-Typ, die die folgende allgemeine Zusammensetzung haben:

M = Fe, Ni, Co und (Ni + Co)	= Rest
Cr =	= 10–30%
Al =	= 5–15%
Y = (Y + Hf + La + Ce + Sc)	= 0,01–1%
(Si + Ta + Pt + Pd + Re + Rh + Os)	= 0–5%

[0051] Überlagerungsbeschichtungen können durch Plasmasprühen, durch EBPVD und durch Elektroplattieren aufgebracht werden. Aluminidbeschichtungen werden durch Eindiffundieren von Aluminium in das Substrat erzeugt und sind in US 5 514 482 beschrieben. Wie er hierin verwendet wird, umfasst der Ausdruck Aluminidbeschichtung Aluminid-

beschichtungen, die durch Zusatz von Pt, Rh, Os, Pd, Ta, Re, Hf, Si, Cr und Mischungen aus diesen modifiziert sind.

[0052] Es ist ebenfalls bekannt, Kombinationen aus Überlagerungs- und Aluminidbeschichtungen aufzu bringen, z.B. kann eine Aluminidbeschichtung eine darüber aufgebrachte Überlagerungsbeschichtung haben und umgekehrt.

[0053] Die wichtigen gemeinsamen Merkmale, die von einer brauchbaren Bindungsschicht gefordert werden, sind, dass sie an dem Substrat anhaftet, dass sie thermisch und diffusionsmäßig stabil ist, dass sie eine stabile Aluminiumoxidschicht bildet, die an der in der Betriebsumgebung abzuscheidenden Keramiksicht haftet.

IV. Keramikzusammensetzungen

[0054] Nahezu jede Keramikzusammensetzung, die durch physikalische Gasphasenabscheidung aufgebracht werden kann, kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Offensichtlicherweise wird die Keramik von dem Fachmann in vernünftiger Weise ausgewählt, so dass sie mit der Bindungsschicht und/oder dem Substrat, den anderen in der Beschichtung vorhandenen Keramikzusammensetzungen und der Betriebsumgebung kompatibel ist. Die Keramikbeschichtung kann eine einzelne Keramikzusammensetzung oder verschiedene Keramikzusammensetzungen, die in alternierenden Schichten aufgebracht sind, aufweisen. Die kritische Eigenschaft ist, dass die Beschichtung so behandelt wird, dass sie alternierende Zone-I/Zone-II- oder Zone-III-Schicht-Strukturen bildet. Gemäß der Arbeit von Movchan et al. und Thornton kann jede Keramik offensichtlich mit Zone-I-, Zone-II- oder Zone-III-Strukturen aufgebracht werden, wenn die geeigneten Substratoberflächentemperaturen aufrechterhalten werden. Vorzugsweise sind die verwendeten Keramiken diejenigen, die an sich geringe thermische Bulk-Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Diese umfassen stabilisiertes Zirkonoxid, Ceroxid mit seltenen-Erde-Zusätzen und Oxid-Pyrochlor-Zusammensetzungen.

[0055] Wir bevorzugen, eine sublimierende Keramik zu verwenden, um die Zone-I-Schichten zu bilden, und eine Keramik vom verdampfenden Typ, um die Zone-II/III-Schichten zu bilden. Dies wurde in dem Beispiel veranschaulicht.

[0056] Die Anordnung der Keramikbeschichtung kann stark variiert werden. Die weitgehendste Beschreibung ist diejenige, dass die Beschichtung aus mehreren Schichten besteht, wobei mehr als drei Schichten so abgeschieden werden, dass sie eine Struktur vom Zone-I-Typ haben. Die Zone-I-Struktur wird anschließend wärmebehandelt, um Porosität zu

bilden. Die Schichten mit der Struktur vom Zone-I-Typ sind voneinander durch mindestens eine dazwischen angeordnete Zone-II- und/oder Zone-III-Struktur getrennt, um für mechanische Abstützung und Halt zu sorgen.

[0057] Wir glauben, dass feine Porosität am effektivsten ist, Wärmefluss zu reduzieren. Dies muss gegen die Idee abgewogen werden, dass kleine Poren weniger stabil sind, da sie dazu neigen, bei hohen Temperaturen zu schrumpfen und sich zu schließen oder zu heilen. Ein Porenverschluss wird kein wesentliches Problem sein, wenn die Verwendungstemperatur geringer als die Porenschrumpftemperatur ist.

[0058] Vorzugsweise hat die der Bindungsschicht oder dem Substrat benachbarte Schicht eine Struktur vom Zone-II-/Zone-III-Typ. Vorzugsweise hat die äußerste Schicht ebenfalls eine Struktur vom Zone-II-/Zone-III-Typ.

[0059] Unter bestimmten Umständen können andere Schichten eingebaut werden, ohne die Vorteile thermischer Isolation der Erfindung zu beeinträchtigen. Zum Beispiel kann eine äußere Schicht gewählt werden, um für besondere Eigenschaften, die für spezielle Anwendungen erwünscht sind, zu sorgen, wie z.B. thermisches Emissionsvermögen, Härte, Abriebwiderstandsfähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse (Oxidation, Sulfidation, Nitridation, etc.) und/oder Widerstandsfähigkeit gegen die Diffusion von nachteiligen Umgebungsstoffen wie z.B. Sauerstoff; der die darunter liegende Beschichtungsschicht und/oder die Verbindungsschicht und/oder das Substrat nachteilig beeinflussen würde. Beispielsweise kann Aluminiumoxid als eine äußere Schicht erwünscht sein, weil es relativ hart ist und widerstandsfähig gegen Diffusion von Sauerstoff ist.

[0060] Für Dichtungsanwendungen treffen viele derselben Betrachtungen zu. Die Gesamtbeschichtungsdicke wird im Allgemeinen größer sein, bis zu etwa 100 Mils (2,54 mm), vorzugsweise 50 Mils (1,27 mm). Die individuelle Schichtdicke und das Porenvolumen und die Porengröße werden optimiert, um für die mechanischen Eigenschaften zu sorgen, die für eine Abriebfähigkeit nötig sind.

V. Aluminiumdioxidschicht

[0061] Eine Aluminiumdioxidschicht ist ein wichtiges erfindungsgemäßes Merkmal, egal ob direkt an dem Substrat oder an einer Bindungsschicht ausgebildet. In der Regel wird die Aluminiumdioxidschicht thermisch aufgewachsen, es ist aber auch bekannt, Sputtern zu verwenden, um diese Schicht zu bilden. Die generelle Dicke der Aluminiumdioxidschicht ist 0,01 bis 2 µm, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 µm.

Patentansprüche

1. Poröses Keramikmaterial, das mehrere Keramikschichten aufweist, die durch physikalische Gasphasenabscheidung abgeschieden sind, wobei mindestens eine der Schichten eine erste Schicht ist, die mehr als 20 Vol.-% Porosität aufweist und mindestens eine andere Schicht eine zweite Schicht ist, die weniger als 5 Vol.-% Porosität aufweist, und wobei das Material mehr als drei erste Schichten hat und wobei die ersten Schichten von einander durch mindestens eine zweite dazwischen angeordnete Schicht getrennt sind.

2. Poröses Keramikmaterial nach Anspruch 1, wobei die erste Schicht eine Zone-I-Mikrostruktur hat.

3. Poröses Keramikmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei die zweite Schicht eine Zone-II-Mikrostruktur oder eine Zone-III-Mikrostruktur oder Mischungen aus diesen hat.

4. Poröses Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei die erste Schicht eine andere chemische Zusammensetzung als die zweite Schicht hat.

5. Poröses Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei zumindest die erste Schicht hauptsächlich Ceroxid aufweist.

6. Poröses Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die zweite Schicht auf Zirkonoxid basiert.

7. Poröses Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei die erste Schicht im Wesentlichen dieselbe chemische Zusammensetzung wie die zweite Schicht hat.

8. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die erste Schicht mehr als etwa 35 Vol.-% Porosität aufweist.

9. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die zweite Schicht weniger als etwa 2 Vol.-% Porosität aufweist.

10. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die erste Schicht Poren mit einer durchschnittlichen Porengröße, die größer ist als etwa 0,01 µm im Durchmesser, hat.

11. Poröses Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die ersten und zweiten Schichten etwa 0,05 bis etwa 5000 µm dick sind.

12. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die ersten und zwei-

ten Schichten etwa 0,1 bis etwa 1000 µm dick sind.

13. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die erste Schicht benachbart der zweiten Schicht ist.

14. Poröses Keramikmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Material mehr als 10 Schichten aufweist.

15. Poröses Keramikmaterial nach Anspruch 14, wobei das Material mehr als 10 erste Schichten hat.

16. Poröses Keramikmaterial nach Anspruch 14 oder 15, wobei das Material mehr als 100 Schichten aufweist.

17. Beschichtetes Substrat, aufweisend:
ein Substrat; und
eine geschichtete Keramikbeschichtung, die das poröse Keramikmaterial gemäß einem der vorangehenden Ansprüche aufweist.

18. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 17, wobei eine Bindungsschicht zwischen dem Substrat und der geschichteten Keramikbeschichtung vorgesehen ist.

19. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 18, wobei die Bindungsschicht ausgewählt ist aus MCrAlY oder Aluminid-Beschichtungen oder Kombinationen aus diesen, wobei M = Fe, Ni, Co oder (Ni + Co) ist.

20. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei eine Aluminiumoxidschicht zwischen dem Substrat und der geschichteten Keramikbeschichtung vorgesehen ist.

21. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 20, wobei die Aluminiumoxidschicht 0,01 bis 2 µm dick ist.

22. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 17 bis 21, wobei die geschichtete Keramikbeschichtung eine Gesamtdicke von 10 µm bis 5 mm hat.

23. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 17 bis 22, wobei das Substrat ein Superlegierungsmaterial ist.

24. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 23, wobei das Substrat eine Gasturbinemaschinenkomponente ist.

25. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 24, wobei die Gasturbinemaschinenkomponente eine Turbinenlaufschaufel, eine Turbinenleitschaufel oder eine abreibbare Dichtung aufweist.

26. Verfahren zum Aufbringen einer geschichteten Keramikbeschichtung, in der mindestens einige der Schichten porös sind, auf ein Substrat, aufweisend die folgenden Schritte:

Abscheiden einer Mehrzahl von Keramiksichten durch physikalische Gasphasenabscheidung auf das Substrat unter Bedingungen, die zu mindestens einer ersten Schicht mit einer Zone-I-Mikrostruktur und mindestens einer zweiten Schicht mit einer Zone-II-Mikrostruktur oder einer Zone-III-Mikrostruktur oder einer Mischung aus ihnen führen, wobei das Material mehr als drei der ersten Schichten mit einer Zone-I-Mikrostruktur hat; und

Wärmebehandeln des mit der Mehrzahl von Schichten beschichteten Substrats, um Porosität in den drei oder mehr Zone-I-Mikrostruktur-Schichten zu erzeugen, so dass sie mehr als 20 Vol.-% Porosität haben, wobei die mindestens eine Zone-II- und/oder -III-Mikrostruktur-Schicht weniger als 5 Vol.-% hat, wobei die ersten Schichten voneinander durch mindestens eine dazwischen angeordnete zweite Schicht getrennt sind.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei eine hauptsächlich Aluminiumoxid aufweisende Schicht an dem Substrat ausgebildet wird, bevor die geschichtete Keramikbeschichtung abgeschieden wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei die Aluminiumschicht in einer Dicke von 0,1 bis 2,0 µm ausgebildet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 27, wobei eine Bindungsschicht aus MCrAlY, wobei M gleich Fe, Ni, Co oder (Ni + Co) ist, oder Aluminid-Schichten oder Kombinationen aus diesen an dem Substrat abgeschieden wird und die Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche der Bindungsschicht ausgebildet wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 29, wobei die Zone-I- und Zone-II/III-Schichten in einer Dicke von etwa 0,05 bis 5000 µm abgeschieden werden.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 30, wobei die Zone-I-Strukturbildende Keramik unter Sublimationsbedingungen verdampft wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 31, wobei das Zone-II/III-Struktur-Material durch Verdampfung aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 32, wobei mindestens 10 Schichten mit einer Zone-I-Struktur abgeschieden werden.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 33, wobei die Gesamtdicke der abgeschiedenen Zone-I- und Zone-II/III-Schichten etwa 0,05 bis etwa

DE 698 31 779 T2 2006.07.06

5000 µm ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

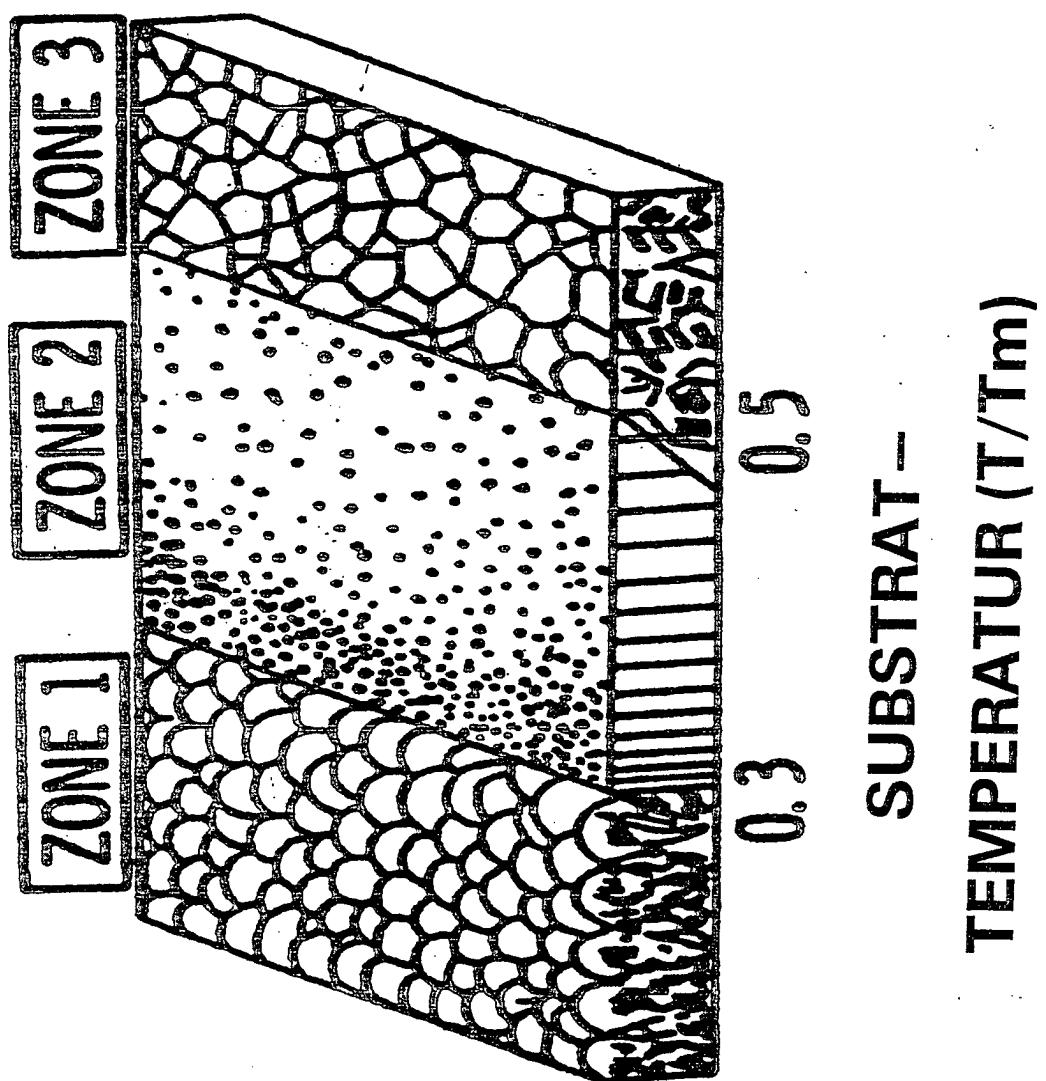


FIG. 1

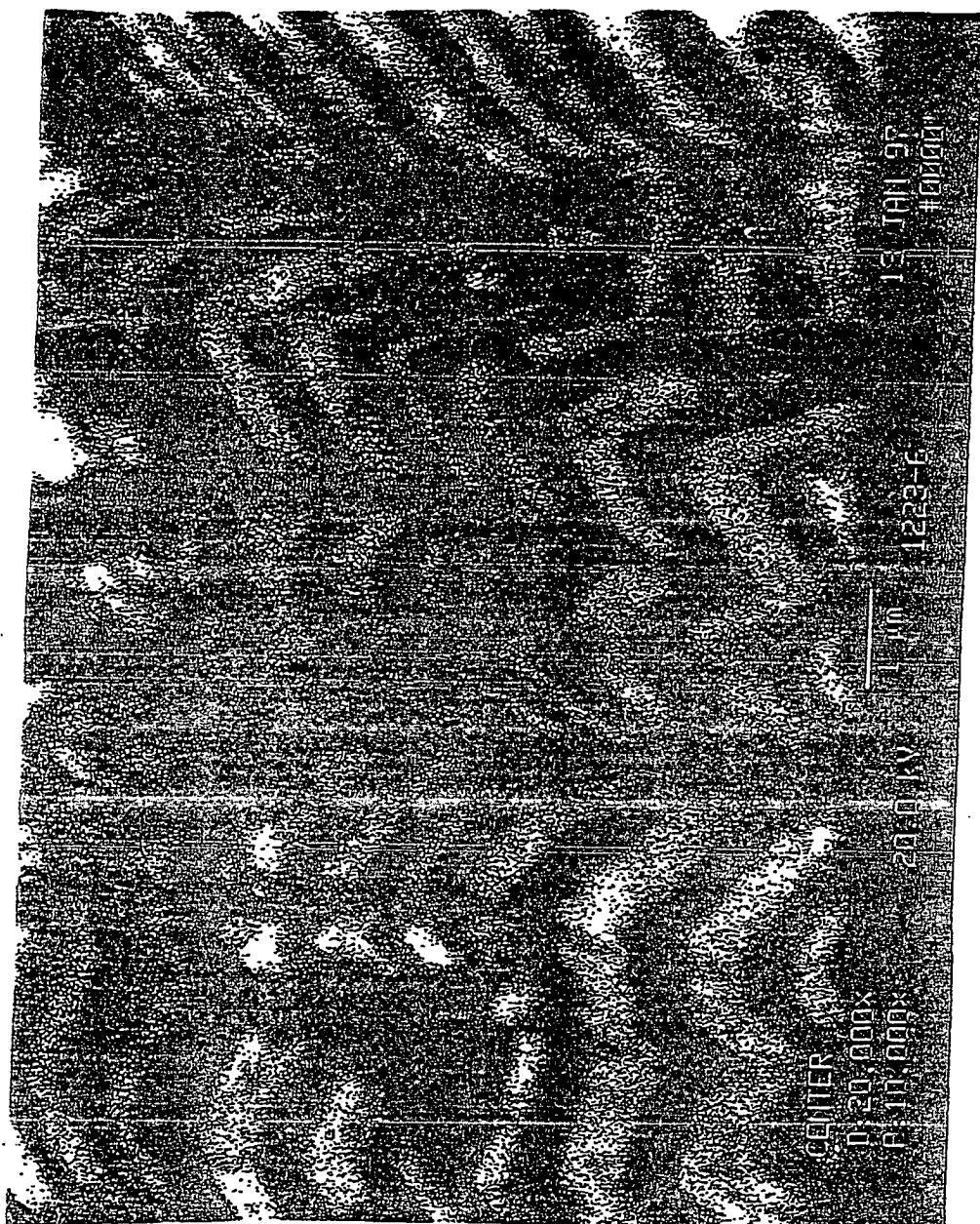


FIG.2



FIG. 3

FIG. 4

WÄRMELEITFÄHIGKEIT DER WÄRMEBARRIEREBESCHICHTUNG

