(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2005/019370\ A2$

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C09K

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/051632

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 2004 (28.07.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 37 287.3

13. August 2003 (13.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAST, Ulrich [DE/DE]; Holzhofstr. 1, 81667 München (DE). ROSS-NER, Wolfgang [DE/DE]; Dekan-Imminger-Str. 25, 83607 Holzkirchen (DE).

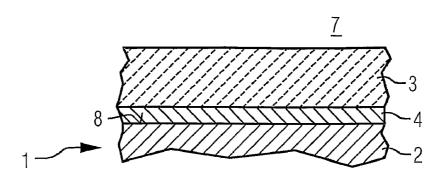
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HEAT-INSULATION MATERIAL AND ARRANGEMENT OF A HEAT-INSULATION LAYER CONTAINING SAID HEAT-INSULATION MATERIAL

(**54) Bezeichnung:** WÄRMEDÄMMSTOFF UND ANORDNUNG EINER WÄRMEDÄMMSCHICHT MIT DEM WÄRME-DÄMMSTOFF



(57) Abstract: Said invention relates to a heat-insulation material for a heat-insulation layer (3) for a carrier body (2) for preventing heat transfer between said carrier body and a surrounding area (7) therearound comprising at least one luminous substance which is excitable for emitting luminescent light having a defined emission wavelength and comprises at least one type of metal oxide containing at least one trivalent metal (A). Said invention also relates to an arrangement of at least one heat-insulation layer which contains said heat-insulation material and is applied to the carrier body. The inventive heat-insulation material is characterised in that the metal oxide is embodied in the form of a mixed oxide selected in a perovskite group of total formula $A_2B_2O_7$, wherein A' is the trivalent metal and B is a tetravalent metal. Said heat-insulation layer containing said heat-insulation material is preferably used for a gas turbine.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht (3) eines Trägerkörpers (2) zur Eindämmung einer Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper und einer Umgebung (7) des Trägerkörpers, wobei der Wärmedämmstoff mindestens einen Leuchtstoff aufweist, der zur Emission von Lumineszenzlicht mit einer bestimmten Emissionswellenlänge angeregt werden kann, und der Leuchtstoff mindestens ein Metalloxid mit mindestens einem dreiwertigen Metall A aufweist. Neben dem Wärmedämmstoff wird eine Anordnung mindestens einer Wärmdämmschicht mit dem Wärmedämmstoff auf einem Trägerkörper angegeben. Der Wärmedämmstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid ein aus der Gruppe Perowskit mit der Summenformel AA'0₃ und/oder Pyrochlor mit der Summenformel A₂B₂0₇ ausgewähltes Mischoxid ist, wobei A' ein dreiwertiges Metall und B ein vierwertiges Metall sind. Verwendung findet die Wärmedämmschicht mit dem Wärmedämmstoff vorzugsweise in einer Gasturbine.

WO 2005/019370 A2

WO 2005/019370 A2



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

1

Beschreibung

Wärmedämmstoff und Anordnung einer Wärmedämmschicht mit dem Wärmedammstoff

5

10

Die Erfindung betrifft einen Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht eines Trägerkörpers zur Eindämmung einer Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper und einer Umgebung des Trägerkörpers, wobei der Wärmedämmstoff mindestens einen Leuchtstoff aufweist, der zur Emission von Lumineszenzlicht mit einer bestimmten Emissionswellenlänge angeregt werden kann, und der Leuchtstoff mindestens ein Metalloxid mit mindestens einem dreiwertigen Metall A aufweist. Neben dem Wärmedämmstoff wird eine Anordnung mindestens einer Wärmdämmschicht mit dem Wärmedämmstoff auf einem Trägerkörper

15 angegeben.

Ein derartiger Wärmedämmstoff und eine derartige Anordnung sind aus der EP 1 105 550 B1 bekannt. Der Trägerkörper ist ein Bauteil einer Gasturbine. Der Trägerkörper ist aus einem 2.0 Metall. Aufgrund einer in einer Gasturbine auftretenden hohen Temperatur von über 1200° C in der Umgebung des Bauteils kann es zu einer Schädigung des Metalls des Bauteils kommen. Um dies zu verhindern, ist auf dem Bauteil eine Wärmedämmschicht (Thermal Barrier Coating, TBC) aufgebracht. Die 25 Wärmedämmschicht sorgt dafür, dass ein verminderter Wärmeaustausch zwischen dem Trägerkörper aus dem Metall und der Umgebung stattfindet. Dadurch heizt sich eine Metalloberfläche des Bauteils weniger stark auf. An der Metalloberfläche des Bauteils tritt eine 30 Oberflächentemperatur auf, die niedriger ist als die Temperatur in der Umgebung des Bauteils.

Der Wärmedämmstoff bildet ein Basismaterial der Wärmedämmschicht. Die mechanischen und thermischen 35 Eigenschaften der Wärmedämmschicht hängen im Wesentlichen von den Eigenschaften des Wärmedämmstoffs ab. Das Basismaterial

2

der bekannten Wärmedämmschicht ist ein Metalloxid. Das Metalloxid ist beispielsweise ein mit Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ). Eine thermische Leitfähigkeit dieses Wärmedämmstoffs beträgt zwischen 1 W/m·K und 3 W/m·K. Um einen effizienten Schutz des Trägerkörpers zu gewährleisten, beträgt eine Schichtdicke der Wärmedämmschicht etwa 250 µm. Als Alternative zum mit Yttrium stabilisierten Zirkoniumoxid ist als Wärmedämmstoff ein Metalloxid in Form eines Yttriumaluminiumgranats angegeben.

10

15

Um die Wärmedämmschicht und den Trägerkörper fest zu verbinden, ist auf der Oberfläche des Bauteils eine metallische Zwischenschicht (Bond Coat) aus einer Metalllegierung aufgebracht. Zur Verbesserung der Verbindung kann zwischen der Wärmedämmschicht und dem Bauteil zusätzlich eine keramische Zwischenschicht aus einem keramischen Material, beispielsweise Aluminiumoxid, angeordnet sein.

In die Wärmedämmschicht ist ein sogenannter Thermo-Lumineszenz-Indikator eingebettet. Dieser Indikator ist ein 20 Leuchtstoff (Luminophor), der durch Anregung mit Anregungslicht einer bestimmten Anregungswellenlänge zur Emission eines Lumineszenzlichts mit einer bestimmten Emissionswellenlänge angeregt werden kann. Das Anrequngslicht ist beispielsweise UV-Licht. Das Emissionslicht ist 25 beispielsweise sichtbares Licht. Der verwendete Leuchtstoff ist ein sogenannter Rekombinationsleuchtstoff. Durch elektronische Übergänge zwischen Energiezuständen des Aktivators wird der Leuchtvorgang hervorgerufen. Ein derartiger Leuchtstoff besteht beispielsweise aus einem Festkörper mit einem Kristallgitter (Wirtsgitter), in das ein sogenannter Aktivator eingebettet ist. Der Festkörper ist mit dem Aktivator dotiert. Der Aktivator ist zusammen mit dem gesamten Festkörper am Leuchtvorgang des Leuchtstoffs beteiligt. 35

3

Bei der bekannten Wärmedämmschicht ist das jeweilige
Basismaterial der Wärmedämmschicht mit einem Aktivator
dotiert. Es liegt eine Wärmedämmschicht aus dem Leuchtstoff
vor. Der dabei verwendete Aktivator ist jeweils ein
Seltenerdelement. Im Fall des mit Yttrium stabilisierten
Zirkoniumoxids ist das Seltenerdelement beispielsweise
Europium. Der Wärmedämmstoff Yttriumaluminiumgranat ist mit
den Seltenerdelementen Dysprosium oder Terbium dotiert.

10 Bei der bekannten Wärmedämmschicht wird die Tatsache ausgenutzt, dass eine Emissionseigenschaft des Lumineszenzlichts des Leuchtstoffs, beispielsweise eine Emissionsintensität oder eine Emissionsabklingzeit, von der Leuchtstofftemperatur des Leuchtstoffs abhängig ist. Aufgrund dieser Abhängigkeit wird auf die Temperatur der Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff geschlossen. Damit dieser Zusammenhang hergestellt werden kann, ist die Wärmedämmschicht für das Anregungslicht im UV-Bereich optisch zugänglich. Gleichzeitig ist dafür gesorgt, dass das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs von der Wärmedämmschicht abgestrahlt und detektiert werden kann.

Um die optische Zugänglichkeit zu gewährleisten, ist beispielsweise auf dem Trägerkörper nur eine einzige

25 Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff angeordnet. Als alternative Lösung dazu wird auf der Wärmedämmschicht eine weitere Wärmedämmschicht aufgetragen, die für das Anregungslicht und das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs transparent ist. Das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs kann durch die weitere Wärmedämmschicht hindurchtreten.

Eine Einsetzbarkeit einer Wärmedämmschicht aus einem der genannten lumineszierenden Wärmedämmstoffe ist aufgrund spezifischer Werkstoffeigenschaften, beispielsweise Phasenstabilität oder Sinterneigung, auf eine Einsatztemperatur von etwa 1200°C beschränkt. Daher sind diese Wärmedämmstoffe für zukünftige Gasturbinengenerationen

35

4

nicht geeignet, bei denen zur Wirkungsgraderhöhung die Einsatztemperatur gesteigert werden muss.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen lumineszierenden Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht eines Trägerkörpers anzugeben, die über eine Temperatur von 1200°C hinaus stabil ist.

Zur Lösung der Aufgabe wird ein Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht eines Trägerkörpers zur Eindämmung einer 10 Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper und einer Umgebung des Trägerkörpers angegeben, wobei der Wärmedämmstoff mindestens einen Leuchtstoff aufweist, der zur Emission von Lumineszenzlicht mit einer bestimmten Emissionswellenlänge angeregt werden kann, und der Leuchtstoff mindestens ein 15 Metalloxid mit mindestens einem dreiwertigen Metall A aufweist. Der Wärmedämmstoff ist dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid ein aus der Gruppe Perowskit mit der Summenformel AA'O3 und/oder Pyrochlor mit der Summenformel A₂B₂O₇ ausgewähltes Mischoxid ist, wobei A' ein dreiwertiges 20 Metall und B ein vierwertiges Metall sind.

Zur Lösung der Aufgabe wird auch eine Anordnung mindestens einer Wärmedämmschicht auf einem Trägerkörper zur Eindämmung einer Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper und einer Umgebung des Trägerkörpers angegeben, wobei die Wärmedämmschicht den beschriebenen Wärmedämmstoff mit dem Leuchtstoff aufweist.

25

20 Eine Wärmedämmschicht aus einem Perowskit und/oder einem Pyrochlor (Pyrochlorphase) zeichnet sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturen von über 1200° C aus. Diese stabilen Wärmedämmschichten weisen einen Leuchtstoff auf. Die Wärmedämmschicht kann dabei einphasig oder mehrphasig vorliegen. Einphasig bedeutet, dass eine vom Wärmedämmstoff gebildete keramische Phase der Wärmedämmschicht im Wesentlichen nur aus dem Leuchtstoff besteht. Der

5

Wärmedämmstoff der Wärmedämmschicht ist der Leuchtstoff. Bei einer mehrphasigen Wärmedämmschicht sind der Wärmedämmstoff und der Leuchtstoff unterschiedlich. Im Wärmedämmstoff sind Leuchtstoffpartikel aus dem Leuchtstoff enthalten. Die keramische Phase wird von unterschiedlichen Materialien gebildet. Vorzugsweise sind die Leuchtstoffpartikel homogen über die Wärmedämmschicht verteilt. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Wärmedämmstoff und der Leuchtstoff aus einer im Wesentlichen gleichen Art Festkörper bestehen. Der Leuchtstoff und der Wärmedämmstoff bestehen aus dem gleichen Metalloxid. Beide Stoffe unterscheiden sich lediglich durch ihre optischen Eigenschaften. Dazu ist der Leuchtstoff beispielsweise dotiert.

Der Leuchtstoff ist ein Rekombinationsleuchtstoff. Die 15 Emission des Lumineszenzlichts beruht dabei vorzugsweise auf der Anwesenheit eines Aktivators. Mit Hilfe eines Aktivators oder mehrerer Aktivatoren kann die Emissionseigenschaft des Leuchtstoffs, beispielsweise die Emissionswellenlänge und die Emissionsintensität, relativ einfach variiert werden. In 20 einer besonderen Ausgestaltung weist der Leuchtstoff zur Anregung der Emission von Lumineszenzlicht einen aus der Gruppe Cer und/oder Europium und/oder Dysprosium und/oder Terbium ausgewählten Aktivator auf. Seltenerdelemente lassen sich im allgemeinen aufgrund ihrer Ionenradien sehr gut in 25 die Kristallgitter von Perowskiten und Pyrochloren einbauen. Daher eignen sich Aktivatoren in Form von Seltenerdelementen generell. Als besonders gute Aktivatoren haben sich die aufgezählten Seltenenerdelemente erwiesen.

30

35

Bei Verwendung eines Aktivators ist dessen Anteil im Leuchtstoff derart gewählt, dass die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Metalloxids des Leuchtstoffs nahezu unbeeinflusst sind. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Metalloxids bleiben trotz Dotierung erhalten. In einer besonderen Ausgestaltung ist der Aktivator mit einem Anteil von bis zu 10 mol% im Leuchtstoff enthalten.

6

Vorzugsweise beträgt der Anteil unter 2 mol%. Beispielsweise ist der Anteil 1 mol%. Es hat sich gezeigt, dass dieser niedrige Anteil des Aktivators ausreicht, um eine verwertbare Emissionsintensität des Leuchtstoffs zu erzielen. Die thermische und mechanische Stabilität einer mit dem Leuchtstoff hergestellten Wärmedämmschicht bleibt dabei erhalten.

In einer besonderen Ausgestaltung ist das dreiwertige Metall

A und/oder das dreiwertige Metall A' ein Seltenerdelement Re.

Das dreiwertige Metall A und/oder das dreiwertige Metall A'
ist insbesondere ein aus der Gruppe Lanthan und/oder
Gadolinium und/oder Samarium ausgewähltes Seltenerdelement.
Weitere Seltenerdelemente sind ebenfalls denkbar. Durch die

Verwendung eines Perowskits und/oder eines Pyrochlors mit
Seltenerdelementen kann ein Aktivator in Form eines
Seltenerdelements aufgrund der ähnlichen Ionenradien sehr
leicht in das Kristallgitter des Perowskits bzw. des
Pyrochlors eingebaut werden.

20

25

30

35

Eines der dreiwertigen Metalle A und A' des Perowskits ist ein Hauptgruppen- oder Nebengruppenelement. Das vierwertige Metall B des Pyrochlors ist ebenfalls ein Haupt- oder Nebengruppenelement. In beiden Fällen können Mischungen unterschiedlicher Haupt- und Nebengruppenelemente vorgesehen sein. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien nehmen die Seltenerdelemente und die Haupt- bzw. Nebengruppenelemente bevorzugt unterschiedliche Plätze im Perowskit- bzw. Pyrochlor-Kristallgitter ein. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei als dreiwertiges Hauptgruppenelement Aluminium erwiesen. Zusammen mit Seltenerdelementen bildet Aluminium beispielsweise ein Perowskit, das zu einer mechanisch und thermisch stabilen Wärmedämmschicht führt. In einer besonderen Ausgestaltung ist der Perowskit daher ein Seltenerdaluminat. Die Summenformel lautet ReAlO3, wobei Re für eine Seltenerdelement steht. Vorzugsweise ist das Seltenerdaluminat ein Gadolinium-Lanthan-Aluminat. Die

7

Summenformel lautet beispielsweise $Gd_{0,25}La_{0,75}Alo_{3}$. Als vierwertiges Metall B des Pyrochlors werden insbesondere die Nebengruppenelemente Hafnium und/oder Titan und/oder Zirkonium eingesetzt. Der Pyrochlor ist daher vorzugsweise aus der Gruppe Seltenerdtitanat und/oder Seltenerdhafnat und/oder Seltenerdzirkonat ausgewählt. Insbesondere ist das Seltenerdzirkonat aus der Gruppe Gadoliniumzirkonat und/oder Samariumzirkonat ausgewählt. Die bevorzugten Summenformeln lauten $Gd_{2}Zr_{2}O_{7}$ und $Sm_{2}Zr_{2}O_{7}$. Das Seltenerdhafnat ist bevorzugt Lanthanhafnat. Die Summenformel lautet $La_{2}Hf_{2}O_{7}$.

Die Anregung des Leuchtstoffs zur Emission von
Lumineszenzlicht erfolgt optisch. Dabei wird der Leuchtstoff
mit Anregungslicht einer bestimmten Anregungswellenlänge
angestrahlt. Durch Absorption des Anregungslichts wird der
Leuchtstoff zur Emission von Lumineszenzlicht angeregt. Das
Anregungslicht ist beispielsweise UV-Licht und das
Lumineszenzlicht niederenergetischeres, sichtbares Licht.

10

30

35

Die Anregung des Leuchtstoffs mit Anregungslicht eignet sich zur Überprüfung eines Zustandes einer für das Anregungslicht und das Lumineszenzlicht optisch zugängliche Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff. Dazu ist beispielsweise nur die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff auf dem Trägerkörper aufgetragen.

In einer besonderen Ausgestaltung bezüglich der Anordnung aus Wärmedämmschicht auf dem Trägerkörper ist mindestens eine weitere Wärmedämmschicht vorhanden, die im Wesentlichen frei ist von dem Leuchtstoff. Im Wesentlichen frei bedeutet dabei, dass durch einen sehr geringen Anteil des Leuchtstoffs kein auswertbares Lumineszenzlicht detektiert werden kann. Die weitere Wärmedämmschicht kann dabei zwischen dem Trägerkörper und der Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff angeordnet sein. Die äußerste Wärmedämmschicht wird von der Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff gebildet. Eine Transmissionseigenschaft der weiteren Wärmedämmschicht bezüglich des Lumineszenzlichts

8

und/oder des Anregungslichts spielt keine Rolle. Die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff ist optisch zugänglich. Eine derartige Lösung ist beispielsweise für eine Wärmedämmschicht aus einem Pyrochlor vorteilhaft. Um eine feste Verbindung zwischen der Wärmedämmschicht und einer auf dem Trägerkörper aufgebrachten metallischen Zwischenschicht zu erzielen, wird direkt auf der metallischen Zwischenschicht eine weitere Wärmedämmschicht aus einem mit Yttrium stabilisierten Zirkoniumoxid aufgebracht. Über dieser weiteren Wärmedämmschicht wird die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff aufgebracht.

10

Die weitere Wärmedämmschicht kann aber auch für das Anregungslicht und das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs transparent sein. Das Anregungslicht und das Lumineszenzlicht 15 können durch die weitere Wärmedämmschicht hindurchtreten. Bei einer derartigen Lösung kann die Wärmedämmschicht zwischen der weiteren Wärmedämmschicht und dem Trägerkörper angeordnet sein. Durch die Transmissionseigenschaft der weiteren Wärmedämmschicht ist die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff 2.0 ständig optisch zugänglich. Auf diese Weise kann, wie in den Fällen, in denen entweder nur die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff vorhanden ist oder die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff die äußerste Wärmedämmschicht eines Mehrschichtaufbaus bildet, ein Zustand der Wärmdämmschicht 25 durch Beobachten einer der Emissionseigenschaften des Lumineszenzlichts ermittelt werden. So kann beispielsweise auf die Temperatur der Wärmedämmschicht geschlossen werden.

30 In einer besonderen Ausgestaltung ist die weitere Wärmedämmschicht für das Anregungslicht zur Anregung der Emission des Lumineszenzlichts des Leuchtstoffs und/oder für das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs opak. Das Anregungslicht und/oder das Lumineszenzlicht können durch die 35 weitere Wärmedämmschicht aufgrund der Transmissions- bzw. Absorptionseigenschaften der weiteren Wärmedämmschicht nicht oder nur zu einem geringen Teil hindurchtreten. In einer

9

besonderen Ausgestaltung ist die Wärmedämmschicht zwischen dem Trägerkörper und der weiteren Wärmedämmschicht derart angeordnet, dass das Anregungslicht des Leuchtstoffs und/oder das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs im Wesentlich nur durch Öffnungen der weiteren Wärmedämmschicht in die Umgebung des Trägerkörpers gelangen kann. Derartige Öffnungen sind beispielsweise Risse oder Spalte in der weiteren Wärmedämmschicht. Denkbar ist auch eine Öffnung, die durch Erosion (Abtrag) von weiterem Wärmedämmstoff der weiteren Wärmedämmschicht entstanden ist. Diese Öffnungen können einfach sichtbar gemacht werden. Das Sichtbarmachen gelingt durch Beleuchten der Anordnung mit dem Anregungslicht. An den Stellen, an denen das UV-Licht durch die Öffnungen auf die Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff gelangt, wird der Leuchtstoff zur Emission des Lumineszenzlichts angeregt. Das Lumineszenzlicht gelangt wieder durch die Öffnungen in die Umgebung des Trägerkörpers und kann dort detektiert werden. Aufgrund der Öffnungen tritt ein Lumineszenzlicht auf, das sich vom Untergrund deutlich abhebt.

20

25

30

5

10

15

Auf dem beschriebenen Weg kann während einer Betriebspause einer Vorrichtung die Wärmedämmschicht eines in der Vorrichtung eingesetzten Trägerkörpers auf einfache und sichere Weise überprüft werden. Die Vorrichtung ist beispielsweise eine Gasturbine. Der Trägerkörper ist beispielsweise eine Turbinenschaufel der Gasturbine. Auf der Turbinenschaufel befindet sich der Mehrschichtaufbau mit den Wärmedämmschichten. Durch Beleuchten der Turbinenschaufel und Beobachten des Lumineszenzlichts des Leuchtstoffs werden diejenigen Stellen der weiteren, äußersten Wärmedämmschicht sichtbar, die Öffnungen aufweisen.

Denkbar ist aber auch, dass eine Überprüfung des Zustands der Wärmedämmschicht während des Betriebs der Vorrichtung

35 durchgeführt wird. Dazu ist beispielsweise eine Brennkammer der oben beschriebenen Gasturbine, in der die Turbinenschaufeln eingesetzt werden, mit einem Fenster

10

versehen, durch das die Lumineszenz des Leuchtstoffs beobachtet werden kann. Das Auftreten von Lumineszenzlicht ist ein Hinweis darauf, dass die weitere, äußerste Wärmedämmschicht mindestens einer Turbinenschaufel einen Riss oder einen Spalt aufweist bzw. erodiert ist.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Anordnung besteht darin, dass infolge einer fortgeschrittenen Erosion auch Wärmedämmstoff mit dem Leuchtstoff abgetragen wird. In einem 10 Abgas der Gasturbine kann durch entsprechende Detektoren der Leuchtstoff nachgewiesen werden. Das ist ein Zeichen dafür, dass die Erosion bis zur Wärmedämmschicht mit dem Leuchtstoff vorangeschritten ist.

15 In einer besonderen Ausgestaltung ist der Trägerkörper ein Bauteil einer Verbrennungskraftmaschine. Die Brennkraftmaschine ist beispielsweise ein Dieselmotor. In einer besonderen Ausgestaltung ist die Verbrennungskraftmaschine eine Gasturbine. Der Trägerkörper 20 kann dabei eine Kachel sein, mit der eine Brennkammer der Gasturbine ausgekleidet ist. Insbesondere ist der Trägerkörper eine Turbinenschaufel der Gasturbine. Denkbar ist dabei, dass die unterschiedlichen Trägerkörper mit Wärmedämmschichten mit Leuchtstoffen versehen sind, die unterschiedliches Lumineszenzlicht emittieren. So kann auf 25 einfache Weise das Bauteil bestimmt werden, an dem Schäden vorhanden sind.

Zum Aufbringen der verschiedenen Schichten, insbesondere der 30 Wärmedämmschicht und der weiteren Wärmedämmschicht kann ein beliebiges Beschichtungsverfahren durchgeführt werden. Das Beschichtungsverfahren ist insbesondere ein Plasmaspritzverfahren. Das Beschichtungsverfahren kann auch ein Dampfabscheideverfahren sein, beispielsweise PVD (Physical Vapour Deposition) oder CVD (Chemical Vapour Deposition). Mit Hilfe der genannten Verfahren werden

11

Wärmedämmschichten mit Schichtdicken von 50 μm bis 600 μm und mehr aufgetragen.

Zusammenfassend ergeben sich mit der Erfindung folgende 5 besonderen Vorteile:

10

- Die verwendeten Materialien sind bei Temperaturen von über 1200° C stabil. Damit sind sie besonders geeignet für die Anwendung in Verbrennungskraftmaschinen, beispielsweise in einer Gasturbine.
- Die verwendete Mischoxide werden gezielt mit Aktivatoren dotiert. Dadurch werden auch bei Temperaturen von über 1200° C thermisch und mechanisch stabile Wärmedämmschichten mit lumineszierenden Leuchtstoffen erhalten, mit deren Hilfe der Zustand der Wärmedämmschichten während des Betriebs oder aber in Betriebspausen des Trägerkörpers auf einfache Weise überprüft werden kann.
- Anhand mehrerer Ausführungsbeispiele und der dazugehörigen Figuren wird die Erfindung im Folgenden näher erläutert. Die Figuren sind schematisch und stellen keine maßstabsgetreuen Abbildungen dar.
- Die Figuren 1 bis 3 zeigen jeweils einen Ausschnitt eines seitlichen Querschnitts einer Anordnung einer Wärmedämmschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einem Leuchtstoff von der Seite.
- Die Anordnung 1 besteht aus einem Trägerkörper 2, auf dem eine Wärmedämmschicht 3 angeordnet ist (Figur 1). Der Trägerkörper 2 ist eine Turbinenschaufel einer Gasturbine.

 Die Turbinenschaufel ist aus einem Metall. In der Brennkammer der Gasturbine, die die Umgebung 7 des Trägerkörpers 2
- darstellt, können im Betrieb der Gasturbine Temperaturen von über 1200° C auftreten. Um ein Überhitzen der Oberfläche 8 des Trägerkörpers 2 zu verhindern, ist die Wärmedämmschicht 3

12

vorhanden. Die Wärmedämmschicht 3 dient der Eindämmung einer Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper 2 und der Umgebung 7 des Trägerkörpers 2.

5 Zwischen der Wärmedämmschicht 3 und dem Trägerkörper 2 ist eine metallische Zwischenschicht 4 (Bond Coat) aus einer Metalllegierung aufgebracht. Die Wärmedämmschicht 3, die Zwischenschicht 4 und gegebenenfalls die weitere Wärmedämmschicht 5 sind mit Hilfe eines Plasmaspritzverfahren 10 auf der Oberfläche 8 des Trägerkörpers 2 aufgebracht.

Beispiel 1:

Der Wärmedämmstoff der Wärmedämmschicht 3 ist ein Metalloxid
in Form eines Seltenerdaluminats mit der Summenformel
Gd0,25La0,75AlO3. Gemäß einer ersten Ausführungsform ist das
Seltenerdaluminat mit 1 mol% Eu₂O₃ versetzt. Das
Seltenerdaluminat weist den Aktivator Europium mit einem
Anteil von 1 mol% auf. Durch Anregung des Leuchtstoffs mit
UV-Licht resultiert ein rotes Lumineszenzlicht mit einem
Emissionsmaximum bei etwa 610 nm. Die Anregungswellenlänge
beträgt beispielsweise 254 nm.

Gemäß einer dazu alternativen Ausführungsform ist das

25 Seltenerdaluminat mit 1 mol% Terbium dotiert. Es resultiert
ein Leuchtstoff mit grünem Lumineszenzlicht mit einer
Emissionswellenlänge bei 544 nm.

Beispiel 2:

30

35

Im Unterschied zum vorangegangenem Beispiel liegt ein Mehrschichtaufbau der Wärmedämmschicht 3 und einer weiteren Wärmedämmschicht 5 auf dem Trägerkörper 2 vor (Figur 2). Die Wärmedämmschicht 3 besteht aus einem Pyrochlor. Der Pyrochlor ist ein Gadoliniumzirkonat mit der Summenformel $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Zr}_2\mathrm{O}_7$. Zum Herstellen des Leuchtstoffs wird der Pyrochlor mit 1 mol%

13

 ${\rm Eu_2O_3}$ versetzt. Das Gadoliniumzirkonat weist den Aktivator Europium mit einem Anteil von 1 mol\$ auf.

Zur Verbesserung der Haftung auf dem Trägerkörper 2 ist eine weitere Wärmedämmschicht 5 zwischen der Bond-Coat-Schicht 4 und der Wärmedämmschicht 3 mit dem Leuchtstoff vorhanden. Die weitere Wärmedämmschicht 5 besteht aus Zirkoniumoxid, das mit Yttrium stabilisiert ist.

10 Beispiel 3:

Es liegt ebenfalls ein Mehrschichtaufbau vor (Figur 3). Im
Unterschied zum vorangegangenen Beispiel ist die
Wärmedämmschicht 3 mit dem Leuchtstoff zwischen der weiteren
15 Wärmedämmschicht 5 und dem Trägerkörper 5 angeordnet. Die
weitere Wärmedämmschicht 5 ist für das Anregungslicht
und/oder das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs opak. Nur wenn
die weitere Wärmedämmschicht 5 eine Öffnung 6 aufweist, kann
das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs in der Umgebung des
20 Trägerkörpers detektiert werden.

14

Patentansprüche

5

1.0

- 1. Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht (3) eines Trägerkörpers (2) zur Eindämmung einer Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper (2) und einer Umgebung (7) des Trägerkörpers (2), wobei
- der Wärmedämmstoff mindestens einen Leuchtstoff aufweist, der zur Emission von Lumineszenzlicht mit einer bestimmten Emissionswellenlänge angeregt werden kann, und
- der Leuchtstoff mindestens ein Metalloxid mit mindestens einem dreiwertigen Metall A aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass

- das Metalloxid ein aus der Gruppe Perowskit mit der Summenformel AA'O $_3$ und/oder Pyrochlor mit der Summenformel A $_2$ B $_2$ O $_7$ ausgewähltes Mischoxid ist, wobei A' ein dreiwertiges Metall und B ein vierwertiges Metall sind.
- 20 2. Wärmedämmstoff nach Anspruch 1, wobei der Leuchtstoff zur Anregung der Emission des Lumineszenzlichts einen aus der Gruppe Cer und/oder Europium und/oder Dysprosium und/oder Terbium ausgewählten Aktivator aufweist.
- 25 3. Wärmedämmstoff nach Anspruch 2, wobei der Aktivator mit einem Anteil von bis zu 10 mol% im Leuchtstoff enthalten ist.
- 4. Wärmedämmstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei 30 das dreiwertige Metall A und/oder das dreiwertige Metall A' ein Seltenerdelement Re ist.
- 5. Wärmedämmstoff nach Anspruch 4, wobei das dreiwertige
 Metall A und/oder das dreiwertige Metall A' ein aus der
 Gruppe Lanthan und/oder Gadolinium und/oder Samarium
 ausgewähltes Seltenerdelement ist.

15

- 6. Wärmedämmstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Perowskit ein Seltenerdaluminat ist.
- 7. Wärmedämmstoff nach Anspruch 6, wobei die Summenformel des Seltenerdaluminats Gd0,25La0,75AlO3 ist.
 - 8. Wärmedämmstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Pyrochlor aus der Gruppe Selterdhafnat und/oder Seltenerdtitanat und/oder Seltenerdzirkonat ausgewählt ist.
 - 9. Wärmedämmstoff nach Anspruch 8, wobei das Seltenerdzirkonat aus der Gruppe Gadoliniumzirkonat und/oder Samariumzirkonat ausgewählt ist.

15

10

- 10. Wärmedämmstoff nach Anspruch 8, wobei das Seltenerdhafnat Lanthanhafnat ist.
- 11. Anordnung mindestens einer Wärmedämmschicht (3) auf
 20. einem Trägerkörper (2) zur Eindämmung einer
 Wärmeübertragung zwischen dem Trägerkörper (2) und einer
 Umgebung (7) des Trägerkörpers (2), wobei die
 Wärmedämmschicht einen Wärmedämmstoff nach einem der
 Ansprüche 1 bis 10 aufweist.

25

- 12. Anordnung nach Anspruch 11, wobei mindestens eine weitere Wärmedämmschicht (5) vorhanden ist, die im Wesentlichen frei ist von dem Leuchtstoff.
- 30 13. Anordnung nach Anspruch 12, wobei die weitere Wärmedämmschicht (5) für das Anregungslicht zur Anregung der Emission von Lumineszenzlicht und/oder für das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs im Wesentlichen opak ist.

35

14. Anordnung nach Anspruch 13, wobei die Wärmedämmschicht (3) zwischen dem Trägerkörper (2) und der weiteren

16

Wärmedämmschicht(5) derart angeordnet ist, dass das Lumineszenzlicht des Leuchtstoffs im Wesentlichen nur durch Öffnungen (6) der weiteren Wärmedämmschicht (5) in die Umgebung (7) des Trägerkörpers (2) gelangen kann.

5

- 15. Anordnung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei der Trägerkörper ein Bauteil einer Verbrennungskraftmaschine ist.
- 10 16. Anordnung nach Anspruch 15, wobei die Verbrennungskraftmaschine eine Gasturbine ist.



