



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 667**

51 Int. Cl.:

C04B 35/44 (2006.01)

C04B 35/468 (2006.01)

C04B 35/48 (2006.01)

F16L 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08010858 .2**

96 Fecha de presentación : **14.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2025653**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Material calorífugo, así como uso del mismo.**

30 Prioridad: **21.07.2007 DE 10 2007 034 090**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73 Titular/es: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH**
Wilhelm-Johnen-Strasse
52425 Jülich, DE

72 Inventor/es: **Pracht, Gerhard;**
Marqués, José-Luis y
Vassen, Robert

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 667 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material calorífugo, así como uso del mismo.

5 La invención se refiere a un material calorífugo cerámico, en particular a un material calorífugo para su empleo a temperaturas por encima de 1150°C tal como, por ejemplo, para turbinas de gas, para centrales térmicas o grupos motopropulsores para aviación. Además, la invención se refiere al uso del material calorífugo con propiedades definidas en calidad de capa calorífuga.

Estado conocido de la técnica

10 Es conocido que la microestructura y las propiedades de una capa calorífuga no sólo vienen determinadas por las propiedades puras de los materiales sino, en gran medida, también por el procedimiento de fabricación y los parámetros del proceso seleccionados para ello. La estabilidad frente a la temperatura, necesaria para una buena capa calorífuga, se ve afectada, por una parte, por la estabilidad de fases del material y, por otra parte, por la estabilidad de la estructura la cual depende, de nuevo, de la microestructura.

15 En calidad de material clásico para la capa calorífuga para su empleo a altas temperaturas por encima de 1000°C se ha acreditado hasta ahora ZrO₂ tetragonal o estabilizado. Éste se presenta en forma de una capa de cubrición oxidica sobre el sustrato metálico el cual se compone, en particular, de un material a base de Ni de alta aleación. La capa calorífuga está dispuesta directamente sobre el sustrato o a través de una capa intermedia adicional que sirve como capa inductora de la adherencia. Para la aplicación de la capa de cubrición cerámica son adecuados la inyección por plasma atmosférico (APS) o también la vaporización por haz de electrones (EB-PVD).

20 Las capas de cubrición e inductoras de la adherencia utilizadas hasta ahora presentan, sin embargo, todavía algunos problemas en relación con su capacidad de esfuerzo alternativo, su estabilidad frente a la oxidación y estabilidad a largo plazo.

25 Para capas de cubrición a base de ZrO₂ es conocido que por encima de 1000°C no son lo suficientemente estables y aumenta su conductividad térmica. Al mismo tiempo, se manifiesta regularmente una compactación de la estructura porosa. Ambos efectos, los cuales se ven afectados esencialmente por la sinterización del material, conducen, en el caso de frecuentes cambios de temperatura, por norma general desventajosamente a un desprendimiento de la capa de cubrición.

30 El dióxido de zirconio parcialmente estabilizado con Y₂O₃ (YSZ), hasta ahora empleado como material calorífugo estandarizado, sufre, a temperaturas por encima de 1200°C, una transformación de fases que, en el enfriamiento puede conducir desventajosamente a un desprendimiento de la capa calorífuga. YSZ presenta, por norma general, un coeficiente de dilatación térmica menor que la capa de metal situada por debajo de la capa calorífuga, por ejemplo superaleaciones de níquel. Esto tiene como consecuencia a menudo formaciones de grietas en el caso de sollicitaciones térmicas. En el caso de empleo prolongado, YSZ muestra un comportamiento en la sinterización considerable, y el módulo E de la capa sinterizada aumenta claramente. Con ello, la capa calorífuga pierde su tolerancia a la tensión, de manera que en última instancia puede producirse un desprendimiento de toda la capa.

35 Además, YSZ presenta una buena conductividad iónica para el oxígeno a temperaturas por encima de 800°C. Esto favorece la oxidación de una capa inductora de la adherencia dispuesta entre la capa calorífuga y la capa de sustrato metálica. Como consecuencia de ello, se modifica el coeficiente de dilatación térmica de esta capa inductora de la adherencia de forma desventajosa, de manera que se favorece asimismo un desprendimiento de la capa calorífuga.

40 Es conocido que los hexa-aluminatos de lantano, en calidad de materiales calorífugos, presentan una buena estabilidad a largo plazo hasta 1400°C. Los hexa-aluminatos de lantano envejecen a estas elevadas temperaturas de una manera significativamente más lenta que las capas calorífugas comerciales a base de zirconio. La composición típica favorece la formación de plaquitas que impiden ventajosamente una compactación de la capa durante la sinterización. Un representante particularmente adecuado de esta clase presenta La₂O₃, Al₂O₃ y MgO. La estructura cristalina corresponde en este caso a una fase magnetoplumbita.

45 A partir del documento DE 198 07 163 C1 se conoce un material calorífugo que, termoquímicamente estable y estable en fases, es ventajosamente adecuado para su empleo a elevadas temperaturas. El material presenta la fórmula empírica

M₂O₃-xMeO-yAl₂O₃, con M = La o Nd, Me = metales alcalinotérreos, metales de transición o tierras raras, en particular Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr. Los coeficientes x

50 e y presentan el intervalo preferido de 0,2 ≤ x ≤ 3,3 y 10,0 ≤ y ≤ 13. Como composición ideal se da a conocer LaMgA₁₁O₁₉ que cristaliza en una estructura magnetoplumbita y que presenta aproximadamente 7,1% en moles de La₂O₃, aproximadamente 14,3% en moles de MgO y aproximadamente 78,6% en moles de Al₂O₃.

En el documento DE 10 2005 011 225 se describe, además, otro material calorífugo con una composición conforme a la fórmula M₁Li₂O-yM₂O₃. En este caso, M₁ significa lantano, neodimio o gadolinio o mezclas de los

mismos, y M2 significa aluminio, galio o hierro y mezclas de los mismos. El material se compone predominantemente de óxidos de M2 que, a distancias regulares, presentan monocapas a base de $M1_2O_3$ y óxido de litio. En lugar de óxido de aluminio puede utilizarse en particular también óxido de galio o de hierro como $M2_2O_3$. Asimismo, el óxido de lantano puede sustituirse por óxido de tierras raras, en particular por neodimio o gadolinio.

5 A partir del documento DE 102 00 803 se conoce un material calorífugo que, como material de partida, presenta un dióxido de zirconio total o parcialmente estabilizado, un compuesto perovskita, una espinela, una mullita o un compuesto de cerio. Mediante la adición de una fase extraña se obtiene un material calorífugo el cual muestra ventajosamente una tendencia a la sinterización menor que el material de partida puro.

10 Además, a partir de X, Q, Cao, R. Vassen, D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", Journal of the European Ceramic Society, volumen 24, ejemplar 1, enero del 2004, páginas 1-10 se conocen materiales calorífugos a base de, entre otros, YSZ, $La_2Zr_2O_7$, $BaZrO_3$ y $LaMgAl_{11}O_{19}$. En este caso, se menciona también un revestimiento de YSZ que presenta unas impurezas por parte de silicio con menos de 1% en peso. Esto puede conducir en la superficie ventajosamente a una estabilidad mejorada frente a la oxidación, pero dentro de la fase de forma desventajosa a una inestabilidad local y a una conductividad eléctrica reducida.

15 Misión y solución

La misión de la invención es proporcionar un sistema estratificado calorífugo para su empleo a elevadas temperaturas, en particular a temperaturas por encima de 1150°C que supere los inconvenientes antes mencionados del estado conocido de la técnica y, en particular, presente un muy buen comportamiento a largo plazo en virtud de sus tolerancias a la tensión.

20 El problema de la invención se resuelve mediante un material calorífugo con la totalidad de características conforme a la reivindicación principal, así como mediante el uso de este material conforme a la reivindicación subordinada. Ejecuciones ventajosas del material calorífugo se encuentran en las reivindicaciones correspondientemente dependientes.

Objeto de la invención

25 Hasta ahora, en la bibliografía se era de la opinión de que para capas calorífugas a base de dióxido de zirconio estabilizado con Y_2O_3 (YSZ) deberían estar presentes impurezas tales como, por ejemplo, SiO_2 o BN_3 , que son conocidas debido a su fuerte tendencia a la sinterización, sólo en muy pequeñas magnitudes en materiales calorífugos, ya que estas sustancias conducirían regularmente a un encogimiento incrementado del material y, con ello, a una vida acortada del mismo. Una fuerte sinterización fue hasta ahora valorada más bien negativamente en la producción de capas calorífugas de este tipo, ya que dicha sinterización conduce, por norma general, a un aumento de la rigidez la cual, de nuevo, favorece el desprendimiento de la capa de cubrición. De manera correspondiente, en la bibliografía se propone, por ejemplo, para materiales calorífugos de YSZ, permitir SiO_2 sólo en cantidades menores que 200 ppm, o Al_2O_3 en cantidades de menos de 500 ppm. Esto mismo es válido también para mezclas de TiO_2 .

30 A diferencia del efecto descrito en la bibliografía de que una sinterización reforzada fuese mala para el comportamiento a largo plazo de la capa calorífuga, se encontró ahora en el marco de la invención que, al contrario, la adición de coadyuvantes de sinterización en una cantidad de 0,5 a 10% en peso conduce a una microestructura modificada de la capa calorífuga que se traduce claramente de forma positiva sobre el comportamiento a largo plazo. En este caso, mediante la adición de los coadyuvantes de sinterización se generan, en la capa calorífuga producida mediante inyección por plasma, grietas de segmentación tales que procuran la tolerancia a la dilatación correspondientemente ventajosa en el caso de solicitaciones alternativas.

35 Como materiales de partida adecuados para la nueva capa calorífuga ventajosa se han de mencionar, por una parte, los dióxidos de zirconio estabilizados con Y_2O_3 , MgO , CaO , Yb_2O_3 , Er_2O_3 o Dy_2O_3 y, por otra parte, pirovskitas de alto punto de fusión, óxidos ternarios en estructura de pirocloro o fluorita defectuosa y óxidos complejos en estructura magnetoplumbita.

40 Ejemplos de pirovskitas adecuadas con estructura $A^{2+}B^{4+}O_3$ o $A^{3+}B^{3+}O_3$ son, en particular, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$ y $LaYbO_3$. Los pirocloros adecuados presentan la fórmula general $A_2B_2O_7$, con A = tierras raras de La a Gd y B = Zr, Hf o Ce. Candidatos adecuados como materiales de partida son, por ejemplo, $La_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ con o sin provisiones de Nd, Eu, Gd o Dy. Además, aluminatos con estructura magnetoplumbita tales como, p. ej. $LaMgAl_{11}O_{19}$, se manifiestan como particularmente prometedores.

45 En calidad de coadyuvantes de sinterización adecuados se han de mencionar, en el marco de esta invención, en particular SiO_2 , BO_3 , Li_2O y BeO , en donde estos aditivos no están solo limitados a la forma oxidica. Son adecuados también BN_3 y otros nitruros, o también Li_2CO_3 .

El efecto ventajoso de los coadyuvantes de sinterización se manifiesta en un intervalo de adición de 0,5 a 10% en peso, referido al del material de partida, en particular en el caso de adiciones en el intervalo de 1 a 5% en peso.

5 El material calorífugo de acuerdo con la invención es particularmente adecuado como capa superior ("toplayer") de un sistema de capas calorífugas. Mediante las grietas de segmentación dentro de esta capa, que resultan durante el empleo a altas temperaturas mediante sinterización, se alcanza la ventajosa tolerancia a la dilatación que conduce a una duración claramente mayor de esta capa. Las grietas de segmentación discurren, por norma general, verticales a la superficie. Sin embargo, también se encuentran grietas que discurren en parte horizontalmente. La segmentación es clara, pero no consistente.

1.0 Este material calorífugo de acuerdo con la invención puede emplearse ventajosamente también como una capa más gruesa que lo hasta ahora habitual, dado que la tolerancia a la dilatación reduce claramente el riesgo de un desprendimiento también de capas más gruesas. Sin embargo, una capa calorífuga más gruesa presenta la ventaja de que pueden ajustarse gradientes de temperatura mayores. Esto significa que la pieza constructiva provista de la capa calorífuga puede ser expuesta, por una parte, a una temperatura mayor o, por otra parte, a una elevada temperatura durante un tiempo claramente mayor que lo que era hasta ahora posible.

1.5 En una primera ejecución, el sistema de capas calorífugas de acuerdo con la invención presenta una capa inductora de la adherencia, la denominada capa adherente, así como, dispuesta sobre ella, la capa calorífuga segmentada en calidad de capa superior. Una capa inductora de la adherencia típica tiene, por ejemplo, la composición MCrAlY con M = Ni y/o Co. Para la mejora de la adherencia, ésta puede estar provista opcionalmente también de una capa de Al₂O₃ o de platino. Además, también son adecuadas capas de PtAl metálicas solas en calidad de capas adherentes.

2.0 En otra ejecución, entre la capa calorífuga segmentada en calidad de capa superior y la capa inductora de adherencia están dispuestas además una o varias capas intermedias que también pueden presentarse de forma graduada. Estas capas intermedias presentan asimismo propiedades calorífugas y están previstas en el sistema de capas calorífugas para la reducción de las tensiones. Como capa intermedia particularmente adecuada se ha manifestado YSZ, ya que presenta una menor conductividad térmica y un elevado coeficiente de dilatación térmico, que están muy bien adaptados a los sustratos habituales.

2.5 Para la reducción adicional de tensiones y para la adherencia mejorada están previstas, en particular, capas intermedias graduadas.

3.0 Mediante la aplicación del material calorífugo de acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre piezas componentes térmicamente muy solicitadas tanto capas calorífugas muy delgadas, como también más gruesas y muy efectivas, que son particularmente estables a largo plazo y que impiden regularmente un desprendimiento de la capa en el caso de solicitaciones alternativas de la temperatura.

Como procedimiento de aplicación son particularmente adecuados procedimientos de inyección térmicos y procedimientos de PVD/CVD, siendo en principio posibles también estructuras graduadas de capas.

Parte descriptiva especial

3.5 En lo que sigue se describe con mayor detalle la invención con ayuda de ejemplos de realización concretos y figuras, sin que con ello deba limitarse el alcance de protección de esta invención. En este caso, muestra

La Figura 1: Capas inyectadas por plasma de LaMgAl₁₁O₁₉ (izquierda) y LaLiAl₁₁O_{18,5} (derecha) después del tratamiento térmico a 1200°C durante 5 horas. Los dos materiales muestran grietas de segmentación típicas en la superficie que penetran hasta el sustrato metálico (véase la Figura 2).

4.0 La Figura 2: Una fotografía por microscopía óptica de una sección micrográfica de la capa de LaLiAl₁₁O_{18,5} inyectada por plasma térmicamente tratada de la imagen anterior,

La Figura 3: Imagen de una fotografía por microscopía óptica de una sección micrográfica de la capa inyectada por plasma de LaLiAl₁₁O_{18,5} tras los ensayos de termociclación (después de más de 650 horas de la acción de calor a 1341°C). En la capa de LaLiAl₁₁O_{18,5} se pueden observar muchas grietas.

4.5 En el caso de esta invención se trata, en general, de capas calorífugas a base de un material calorífugo con la ventajosa propiedad de configurar grietas de segmentación durante la aplicación. Capas calorífugas se emplean, en general, en turbinas para aviación y de centrales térmicas a solicitaciones de alta temperatura de 1200°C y mayores.

La estructura clásica en capas de un sistema de capas calorífugas es como sigue:

1- Sustrato metálico a base de una aleación base de níquel;

2.- capa adherente, p.ej. de NiCoCrAlY o capas de metales de PtAl (aprox. 150 µm de espesor) y, sobre ella

5.0 3. como capa de cubrición (capa superior) una capa cerámica que, según el estado actual de la técnica, se compone de dióxido de zirconio parcialmente estabilizado con ytrio (YSZ).

El nuevo material de acuerdo con la invención aquí considerado para la capa o capas calorífugas propiamente dichas muestra, a temperaturas superiores de 800°C, es decir un intervalo típico de empleo para capas calorífugas, la propiedad de segmentarse de forma autónoma.

Como base para este material puede ser adecuado también en teoría YSZ, bajo la adición de determinados coadyuvantes. En un primer ejemplo de aplicación, éste es sin embargo $\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{18,5}$ en una estructura de doble capa con YSZ.

Las diferencias de la nueva capa calorífuga con respecto al estado actual de la técnica se pueden listar como sigue:

1. Las capas calorífugas habituales no presentan grietas ni rendijas de segmentación. Las grietas de segmentación se incorporan explícitamente sólo durante el revestimiento y están presentes entonces en la capa según ha sido rociada. Frente a ello, las grietas de segmentación en la nueva capa calorífuga resultan con el empleo durante la aplicación.

2. En función de la tecnología de revestimiento, en el estado conocido de la técnica puede "incorporarse" conscientemente grietas de segmentación. Frente a ello, en el caso de la nueva capa calorífuga no es necesaria ninguna tecnología de revestimiento particular. Por ejemplo, pueden emplearse técnicas habituales tales como, p. ej., inyección por plasma o EB-VD.

3. Hasta ahora, las capas calorífugas porosas resultaban como estado final. Ahora resultan capas calorífugas porosas en el estado según han sido rociadas. Durante la aplicación, las capas se segmentan verticalmente y, en parte, también horizontalmente.

4. El coeficiente de dilatación térmico debería corresponder aproximadamente al del sustrato metálico, pero a menudo se encuentra en como máximo $11,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, lo cual sigue todavía representando una clara diferencia con respecto al sustrato. En el caso de la nueva capa calorífuga pueden emplearse metales convencionales con un coeficiente de dilatación térmico de aprox. $15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, dado que el coeficiente de dilatación térmico de la nueva capa calorífuga ya no es tan importante. Por ejemplo, éste se encuentra para el compuesto del ejemplo de realización que figura a continuación en $8-9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

5. Capas calorífugas se sinterizan durante la aplicación. La sinterización conduce regularmente a un rigidización de la capa y la tolerancia de dilatación disminuye con ello de manera considerable. En el caso de la nueva capa calorífuga, el material sinteriza asimismo, pero la nueva propiedad de las grietas de segmentación impide la influencia negativa de la rigidización.

6. En el caso de una elevada temperatura, hasta ahora capas más gruesas fallaron más rápidamente que las delgadas, por lo cual en el caso de piezas constructivas de turbinas solicitadas a alta temperatura tales como, p. ej., paletas, se han acreditado espesores de capa no superiores a 300 µm para capas inyectadas por plasma o de 150 µm para capas de EB-PVD. Con la nueva capa calorífuga son ya también posibles espesores de capa superiores de p. ej. 900 µm para piezas constructivas solicitadas a alta temperatura con una duración no disminuida del sistema de capas. Con ello, resulta un mayor gradiente de temperaturas, de modo que las piezas componentes, p. ej. turbinas, pueden ser puestas en funcionamiento también con una mayor temperatura, lo cual aumenta de nuevo el grado de eficacia.

En el primer ejemplo de aplicación se describe una doble capa cerámica. Las propiedades ventajosas no están sin embargo limitadas a capas dobles. Asimismo, también estructuras con más o menos capas pueden presentar estas propiedades.

En una serie de ensayo se llevó a cabo un ensayo de aplicación en cuanto a la idoneidad como material para turbinas a alta temperatura en el sentido de una capa calorífuga. Para ello, se llevaron a cabo ensayos de termociclación en los que una muestra patrón fue calentada durante 5 minutos con un quemador de gas natural a aproximadamente 1350°C en la superficie y, a continuación, fue enfriado bruscamente a menos de 60°C durante 2 minutos. Durante todo el tiempo, la muestra fue enfriada desde la cara posterior con aire comprimido, de modo que en el sistema de capas reinaba un fuerte gradiente de temperaturas. La temperatura en la superficie y en el centro del sustrato metálico se mide constantemente por medio de un pirómetro o termoelemento.

Para este ensayo se revistió, mediante inyección por plasma en vacío una aleación base de níquel IN738 con una capa inductora de la adherencia (capa adherente) a base de NiCoCrAlY . Sobre esta capa adherente se aplica una capa de cubrición cerámica por medio de inyección por plasma atmosférica. (para el estado conocido de la técnica, esta es una capa de dióxido de zirconio de 300 µm de espesor, parcialmente estabilizada con itrio, con 8% en peso de itrio (= YSZ)). Como un ejemplo de la invención se encuentra una capa de 150 µm de YSZ con una capa de $\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{18,5}$ de 920 µm de espesor, que no estaba segmentada después de la inyección por plasma.

En el caso de un ensayo de termochoque brusco de este tipo, el dióxido de zirconio parcialmente estabilizado conocido aguanta a 1320°C aproximadamente 2000 ciclos de termochoque (espesor de la capa 300 µm) a un gradiente de temperaturas de escasamente 1°C/µm.

La nueva muestra, que durante el ensayo térmico desarrolló un modelo de grieta, alcanzó una duración de 8247 ciclos a una temperatura media de la superficie de 1342°C y a una temperatura del sustrato de 946°C. En este caso, se eligió un espesor de capa mayor, dado que $\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{18,5}$ muestra, con $3,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (a 1000°C) una conductividad térmica ciertamente elevada.

5 La duración de esta muestra es mayor que YSZ para una temperatura de la capa adherente similar. Ciertamente significativa es sin embargo una duración de este tipo a la elevada temperatura de la superficie a la que un sistema de capas calorífugas convencionales a base de YSZ sólo hubiese aguantado un número esencialmente menor de ciclos antes de que se observaran los primeros deterioros en la superficie. La microestructura de las nuevas muestras investigadas está, como era de esperar, fuertemente segmentada, aun cuando no de forma continua desde la superficie hasta la capa adherente (véase la Figura 4). En este caso, las capas siguen siendo mecánicamente estables. La capa actúa de forma fuertemente sinterizante. Esta capa de $\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{18,5}$ representa de forma ejemplar la buena estabilidad de choque térmico de capas calorífugas cerámicas para aplicaciones a alta temperatura que se pueden formar, en la sollicitación a alta temperatura, durante la sinterización grietas de segmentación. Las grietas de segmentación forman una propiedad tolerante a la dilatación que para una larga duración de capas de este tipo representa una extraordinaria ventaja en la aplicación.

10 Capas nuevas de este tipo pueden formarse, en teoría, por muchos materiales cerámicos tales como p. ej., también por YSZ, cuando a materiales de las capas calorífugas de este tipo se les agregan coadyuvantes de sinterización tales como Li_2O , BO_3 , SiO_2 y otros coadyuvantes de sinterización. También es posible, como se muestra en este ejemplo de aplicación, el dotar a una estructura de componentes de la aleación, tales como Li y, con ello, alcanzar la propiedad deseada.

20 El material calorífugo de acuerdo con la invención se ofrece en particular como capa de cubrición en un sistema de capas calorífugas. Como capa a proteger podría estar prevista, por ejemplo, una capa de YSZ que ha sido aplicada con EB-PVD. Esto tiene la ventaja de que esta capa de EB-PVD en forma de tallo ya sea por sí misma un poco tolerante a la dilatación.

25 Además, pueden ser adecuadas capas a base de SiO_2 o bien esmaltes en calidad de capa a proteger. En el caso de capas de esmalte ya viene dado un tipo de protección frente a la corrosión. Además, capas de esmalte pueden configurar también una malla de grietas.

30 Alternativamente, la capa de material compuesto de vidrio y metal podría ser adecuada como capa a proteger, ya que ésta se puede adaptar en el coeficiente térmico de dilatación. La protección de esta capa es razonable, ya que ésta falla ciertamente de forma rápida a elevadas temperaturas, y estas capas habían sido ya también sometidas a ensayo para su empleo en la turbina de gas o bien siempre son de interés para la capa de protección en el sector de los motores diesel.

REIVINDICACIONES

1.- Material calorífugo, que comprende

5 - un primer componente base de dióxido de zirconio total o parcialmente estabilizado, una perovskita de alto punto de fusión, un óxido ternario con estructura de pirocloro o fluorita defectuosa o un óxido complejo en estructura de magnetoplumbita,

- así como un segundo componente coadyuvante de la sinterización con una proporción de 0,5 a 10% en peso, referido al componente base que comprende boro, litio o berilio.

2.- Material calorífugo según la reivindicación 1, en el que el componente base con Y_2O_3 , MgO , CaO , Yb_2O_3 , Er_2O_3 o Dy_2O_3 comprende dióxido de zirconio total o parcialmente estabilizado.

1 0 3.- Material calorífugo según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente base comprende $SrZrO_3$, $BaZrO_3$ o $LaYbO_3$ en forma de perovskita de alto punto de fusión.

4.- Material calorífugo según la reivindicación 1, en el que el componente base presenta la composición $A_2B_2O_7$ con $A =$ tierras raras de La a Gd y $B = Zr, Hf$ o Ce en calidad de óxido ternario en estructura de pirocloro.

1 5 5.- Material calorífugo según la reivindicación 1, en el que el componente base comprende $LaMgAl_{11}O_{19}$ en calidad de óxido complejo con estructura de magnetoplumbita.

6.- Material calorífugo según la reivindicación 1, en el que el segundo componente coadyuvante de sinterización B comprende Li o Be en forma de óxidos o nitruros.

7.- Uso del material calorífugo según una de las reivindicaciones 1 a 6 como capa de cubrición en un sistema de capas calorífugas.

2 0 8.- Sistema de capas calorífugas que comprende una capa de cubrición a base de un material calorífugo según una de las reivindicaciones 1 a 6 y al menos otra capa que comprende YSZ.

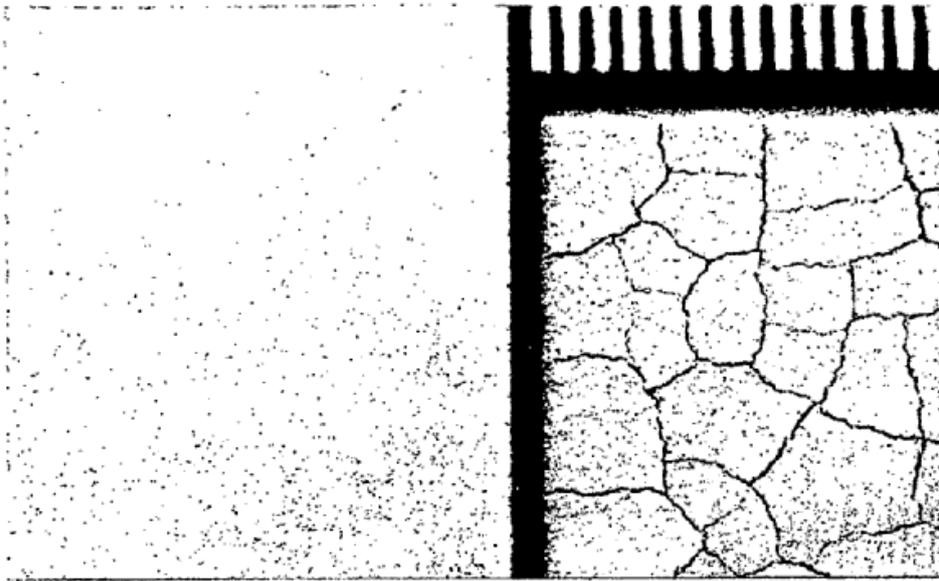


Figura 1

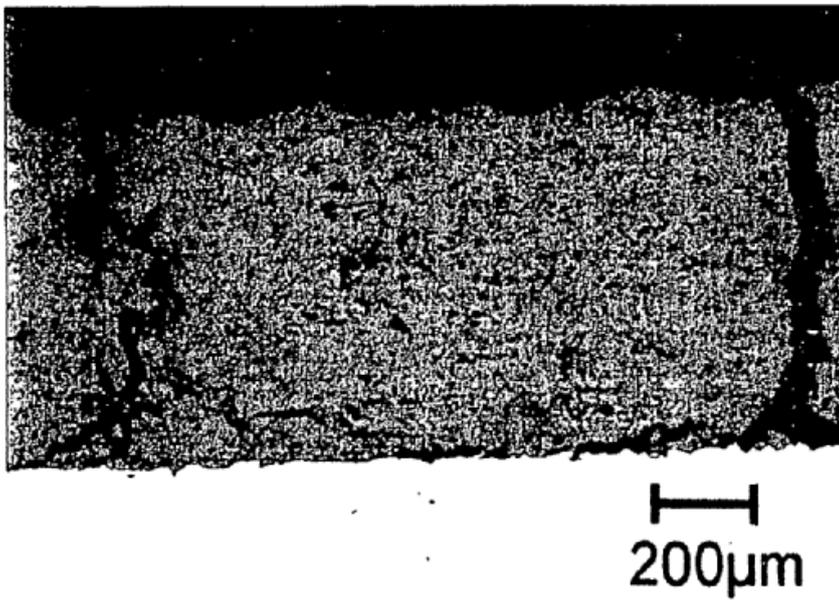


Figura 2

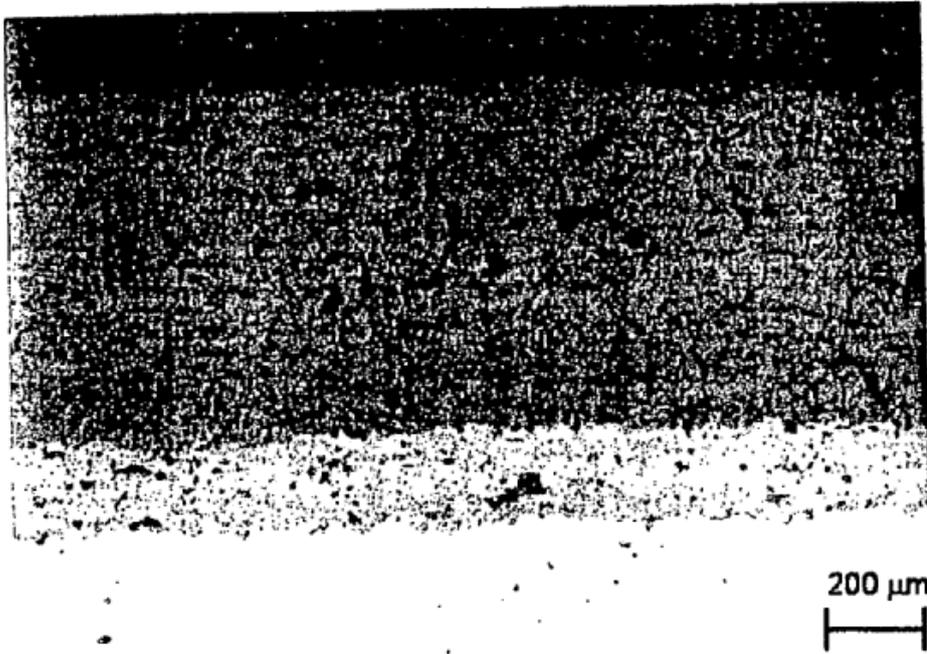


Figura 3