



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 254**

51 Int. Cl.:
C04B 35/468 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07009113 .7**
96 Fecha de presentación : **07.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1990327**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **Polvo cerámico, capa cerámica y sistemas de capas con una fase de piroclo-cristal mixto-gadolinio y óxidos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2011

73 Titular/es: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
80333 München, DE

72 Inventor/es: **Subramanian, Ramesh**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Polvo cerámico, capa cerámica y sistemas de capas con una fase de pirocloro-cristal mixto-gadolinio y óxidos

La invención se refiere a un polvo cerámico, a una capa cerámica y a un sistema de capas con pirocloros y óxidos.

Un sistema así tiene un sustrato con una aleación de metal a base de níquel o cobalto. Productos de este tipo sirven ante todo como componente de una turbina a gas, principalmente como álabes de turbinas a gas o escudos térmicos. Los componentes se exponen a flujo de gas caliente de gases combustibles agresivos. Por lo tanto, deben poder soportar resistir altas cargas térmicas. Además se requiere que estos componentes sean resistentes a la oxidación y a la corrosión. Componentes especialmente movibles, por ejemplo álabes de turbinas, pero también componentes estáticos, se someten además a requerimientos mecánicos. El desempeño y el grado de acción de una turbina a gas en la que se usan componentes que pueden exponerse a gas caliente aumentan con temperatura creciente de operación. Para alcanzar un alto grado de acción y un alto desempeño, los componentes de la turbina a gas, particularmente expuestos a altas temperaturas, se recubren con un material cerámico. Este actúa como capa de aislamiento al calor entre la corriente de gas caliente y el sustrato metálico. El cuerpo de base metálico se protege mediante revestimientos frente a la corriente de gas caliente agresivo. En tal caso, los componentes modernos tienen casi siempre varios revestimientos que cumplen respectivamente tareas específicas. Por lo tanto, se presenta un sistema de múltiples capas. Puesto que el rendimiento y el grado de acción de las turbinas a gas aumentan con una temperatura creciente de operación, siempre se ha intentado lograr una capacidad de desempeño superior de las turbinas de gas mediante el mejoramiento del sistema de recubrimiento.

La EP 0 944 746 B1 divulga el uso de pirocloros como capa aislante de calor. Sin embargo, para el empleo de un material como capa aislante de calor son necesarias no solo buenas propiedades aislantes de calor, sino también un buen enlazamiento al sustrato.

La EP 0 992 603 A1 divulga un sistema de capas aislantes de calor hecho de óxido de gadolinio y óxido de circonio, el cual no tiene estructura de pirocloro.

La EP 1 806 432 A1 divulga un sistema de capas con dos fases de pirocloro en cuyo caso la fracción del cristal mixto es máximo de 20 % en peso.

Por lo tanto, el problema de la presente invención es producir un polvo cerámico, una capa cerámica y un sistema de capas que tengan buenas propiedades aislantes de calor así como un buen enlazamiento al sustrato y con esto un largo tiempo de vida.

El problema se resuelve mediante un polvo cerámico, una capa cerámica y un sistema de capas según las reivindicaciones 1, 19 o 20.

La invención se basa en la comprensión de que todo el sistema debe considerarse como una unidad y capas individuales no deben considerarse ni aislar capas individuales una de otra ni optimizarse para alcanzar una larga duración de vida.

En las reivindicaciones dependientes se listan más medidas ventajosas que pueden combinarse de cualquiera manera y modo ventajosos.

El sistema de capas de la invención se compone de una capa cerámica externa que tiene un cristal mixto de circonato de gadolinio y hafnato de gadolinio, el cual tiene propiedades térmicas particularmente buenas (coeficiente de expansión adaptado al sustrato, bajo coeficiente de conducción de calor) y está muy bien armonizado con una capa intermedia y el sustrato del componente.

Los ejemplos de realización de la invención se ilustran en mayor detalle a continuación con referencia a los dibujos.

Los dibujos muestran

Figura 1: un sistema de capas de acuerdo con la invención,

Figura 2: Composiciones de superaleaciones,

Figura 3: una turbina a gas,

Figura 4: un álabe de turbina en perspectiva y

Figura 5: una cámara de combustión en perspectiva.

La composición del polvo cerámico también se ilustra, a manera de ejemplo, por medio de la composición de la capa cerámica 13 (Fig. 1). En general, siempre pueden surgir desviaciones de la estequiometría de la estructura de pirocloro A2B2O7.

Una estructura de pirocloro tiene la fórmula sumatoria $Gd_v(Zr_xHf_y)O_z$, donde $v \approx 2$, $x + y \approx 2$ y $z \approx 7$. Pueden surgir desviaciones de esta composición estequiométrica para v , x , y y z debido a sitios vacantes o pequeños enriquecimientos, deliberados o no deliberados.

El polvo cerámico tiene además óxidos secundarios de circonio y/u óxido de hafnio con una fracción de 0,5 % en peso a 10% en peso, principalmente de 1% en peso a 10% en peso. El óxido secundario se adiciona deliberadamente al polvo, es decir se presenta distintivamente por sobre el límite de detección medido del óxido secundario; es decir, tiene al menos el valor doble del límite de detección del óxido secundario.

La fracción máxima del óxido secundario o de los óxidos secundarios se encuentra, o se encuentran, preferiblemente en 8% en peso, principalmente máximo en 6% en peso y muy particularmente entre 5% en peso y 7% en peso. Esto es válido preferiblemente para óxido.

La fracción máxima del óxido secundario se encuentra también preferiblemente en 3% en peso, principalmente máximo en 2% en peso y muy particularmente entre 1,5% en peso y 2,5% en peso. Principalmente son válidas las fracciones para el óxido de hafnio.

Según el caso de aplicación, el óxido secundario puede consistir solo de óxido de hafnio con el fin de alcanzar mejores propiedades de aislamiento de calor o el óxido secundario está formado solo por óxido de circonio para alcanzar una mejor adaptabilidad de los coeficientes de expansión a las capas subyacentes o al sustrato.

También puede lograrse una combinación de las propiedades ventajosas de óxido de hafnio y óxido de circonio mediante el uso de ambos óxidos secundarios.

El polvo cerámico puede tener, de manera preferible, respectivamente, y como una opción, ayudas de sinterización de hasta 0,05% en peso de óxido de silicio, hasta 0,1% en peso de óxido de calcio, hasta 1% en peso de óxido de calcio, hasta 0,1% en peso de óxido de magnesio, hasta 0,1% en peso de óxido de hierro, hasta 0,1% en peso de óxido de aluminio y hasta 0,08% en peso de óxido de titanio. Las ayudas de sinterización facilitan que la capa se mantenga junta después de la aplicación y/o al emplear altas temperaturas.

Preferiblemente se encuentran presentes dos óxidos secundarios, principalmente óxido de hafnio y óxido de circonio.

Hafnato de gadolinio tiene 43% en peso a 50% en peso, preferiblemente 44,7% en peso a 47,7% en peso de óxido de gadolinio en forma de polvo y el resto de óxido de hafnio y opcionalmente los óxidos secundarios, preferiblemente óxido de circonio, y las ayudas de sinterización. Circonato de gadolinio tiene en forma de polvo 56% en peso a 63% en peso, preferiblemente 58% en peso a 61% en peso de óxido de gadolinio y el resto de óxido de circonio y opcionalmente los óxidos secundario, preferiblemente óxido de hafnio, y ayudas de sinterización. Como cristal mixto se mezclan estas fracciones según proporción de entre Hf y Zr.

La capa cerámica externa 13 comprende preferiblemente $Gd_v(Hf_xZr_y)O_z$ donde v , $x+y \approx 2$, $z \approx 7$. La capa cerámica externa 13 también comprende preferiblemente $Gd_v(Hf_xZr_y)O_7$ donde $x+y \approx 2$, $v \approx 2$. La capa cerámica exterior 13 comprende preferiblemente $Gd_2(Hf_xZr_y)O_z$ donde $x+y \approx 2$, $z \approx 7$. La estructura de pirocloro del polvo cerámico se compone preferiblemente del polvo cerámico de $Gd_v(Hf_xZr_y)O_z$, principalmente donde $v \approx 2$, $x+y \approx 2$ y $z \approx 7$.

En tal caso pueden usarse diferentes proporciones de mezcla $y:x$ de circonio y hafnio. Preferiblemente se usa una fracción más grande de circonio. Así mismo se usan preferiblemente proporciones de mezcla de 10:90, 20:80, 30:70 o 40:60 para la proporción de hafnio a circonio. Además, es ventajoso usar proporciones de mezcla de 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 o 90:10 para proporción de hafnio a circonio. Para las proporciones de x a y son válidos de manera ventajosa los datos nombrados para la proporción de hafnio a circonio (Hf:Zr = 80:20 corresponde a $y:x = 1.6:0.4$).

La figura 1 muestra un sistema de capas 1 de acuerdo con la invención.

La composición del polvo cerámico se representa por medio de la capa cerámica 13.

El sistema de capa 1 tiene un sustrato metálico 4 que principalmente para componentes sometidos a altas temperaturas se componen de una super-aleación a base de níquel o cobalto (Fig. 2).

- 5 De manera preferiblemente directa sobre el sustrato 4, preferiblemente se encuentra presente una capa metálica de enlace 7 del tipo MCrAlX, principalmente del tipo NiCoCrAlX, que tiene preferiblemente o bien (11 - 13)% en peso de cobalto, (20 - 22)% en peso de cromo, (10,5 - 11,5) % en peso de aluminio, (0,3 - 0,5)% en peso de itrio (=X), (1,5 - 2,5) % en peso de renio y el resto de níquel, o bien preferiblemente de (24 - 26)% en peso de cobalto, (16 - 18)% en peso de cromo, (9,5 - 11)% en peso de aluminio, (0,3 - 0,5)% en peso de itrio (=X), (1 - 1,8)% en peso de renio y el resto de níquel. La capa de enlace 7 NiCoCrAl se compone principalmente de una de estas dos composiciones.

- 10 Sobre esta capa de enlace 7 se forma preferiblemente ya antes de la aplicación de otras capas cerámicas una capa de óxido de aluminio o durante la operación se forma una capa tal de óxido de aluminio (TGO). Sobre la capa metálica de enlace 7 o sobre la capa de óxido de aluminio (no representada) se encuentra presente preferiblemente una capa cerámica interna 10, preferiblemente una capa de óxido de circonio estabilizada total o parcialmente. Preferiblemente se usa óxido de circonio estabilizado el circonio, preferiblemente con 6% en peso - 8% en peso de itrio. Así mismo puede usarse óxido de calcio, óxido de cerio u óxido de hafnio para estabilizar óxido de circonio. El óxido de circonio se aplica preferiblemente como una capa pulverizada de plasma; también puede aplicarse preferiblemente como estructura de columna por medio de deposición de rayo de electrones (EBPVD).

- 15 Sobre el TGO, en la capa de enlazamiento 7 o en la capa interna 10 se aplica una capa cerámica externa 13 que de acuerdo con la invención comprende un cristal mixto de gadolinio, hafnio y circonio con estructura de pirocloro, es decir que se prepara del polvo cerámico arriba descrito. La capa cerámica 13 se prepara exclusivamente del polvo cerámico. La capa 13 representa preferiblemente la capa más externa que se expone al gas caliente.

Los óxidos secundarios se distribuyen en la capa cerámica 13, se distribuyen principalmente de manera homogénea.

La capa 13 puede haberse preparado de un polvo que da lugar a las fracciones de la composición arriba nombrada.

- 25 El espesor de capa de la capa interna 10 es preferiblemente de entre 10% y 50% del espesor total de capa D de la capa interna 10 más la capa externa 13. Preferiblemente, el espesor de capa de la capa interna 10 se encuentra entre 10% y 40% o entre 10% y 30% del espesor total de capa. Así mismo es ventajoso cuando el espesor de capa de la capa interna 10 tiene el 10% hasta el 20% del espesor total de capa. Así mismo es preferible cuando el espesor de capa de la capa interna 10 alcanza entre 20% y 50% o entre 20% y 40% del espesor total de la capa. Si la fracción de la capa interna 10 se encuentra entre 20% y 30% del espesor total de capa, se logran resultados así mismo ventajosos. El espesor de capa de la capa interna 10 alcanza preferiblemente 30% a 50% del espesor total de capa. Así mismo es ventajoso cuando el espesor de la capa interna 10 tiene 30% a 40% del espesor total de capa. Así mismo es preferible cuando el espesor de capa 10 alcanza entre 40% y 50% del espesor de capa total. A pesar de que la fase de pirocloro tiene mejores propiedades de aislamiento de calor que la capa de ZrO₂, la capa de ZrO₂ se realiza con igual espesor que la fase de pirocloro.

Para un empleo de tiempo corto a altas temperaturas del sistema de capas, la capa externa 13 puede formarse más delgada que la capa interna 10, es decir el espesor de capa de la capa externa 13 alcanza entre 10% y 40% del espesor total de capa de la capa interna 10 más la capa externa 13.

- 40 La capa cerámica interna 10 tiene preferiblemente un espesor de 100µm a 200µm, principalmente 150µm ± 10 %. El espesor total de capa de la capa interna 10 y de la capa externa 13 alcanza preferiblemente 300µm o preferiblemente 450 µm. el espesor total, máximo, de capa es ventajosamente de 800µm o preferiblemente es máximo de 600µm.

- 45 La figura 3 muestra por ejemplo una turbina a gas 100 en un corte longitudinal. La turbina a gas 100 tiene en el interior un rotor 103 montado para rotar alrededor de un eje de rotación 102 con un eje 101 que se denomina también rotor de turbina. A lo largo del rotor 103 siguen de manera sucesiva una carcasa de bombeo, un compresor 105, una cámara de combustible toroidal 110, principalmente una cámara de combustión de anillo, con varios quemadores 107 dispuestos de manera coaxial, una turbina 108 y la carcasa de gas de escape 109. La cámara de combustión anular 110 comunica con un canal de gas caliente 111 en forma de anillo, por ejemplo. Allí, cuatro etapas de turbina conectadas de manera sucesiva 112 forman la turbina 108. Cada etapa de turbina 112 se forma,

por ejemplo, a partir de dos anillos de álabe. Como se ve en la dirección de flujo de un medio de trabajo 113, en el canal de agua caliente 111 a una serie de álaves de guía 115 sigue una serie 125 formada de álaves de rotor.

Los álaves guía 130 se fijan en tal caso en una carcasa interna 138 de un estátor 143, mientras que los álaves de rotor 120 de una serie 125 se instalan por medio de un disco de turbinas 133 en el rotor 103. En el rotor 103 está acoplado un generador o una máquina de trabajo (no representada).

Durante la operación de la turbina a gas 100 se bombea aire 135 por el compresor 105 a través del colector de admisión 104 y se comprime. El aire comprimido suministrado en el extremo del compresor 105 se conduce a los quemadores 107 y allí se mezcla con un combustible. La mezcla luego arde en la cámara de combustión 110 formando el medio de trabajo 113. De allí el medio de trabajo 113 fluye a lo largo del canal de gas caliente 111 pasando los álaves guía 130 y los álaves de rotor 120. En los álaves de rotor 120 se expande el medio de trabajo 113 impartiendo un impulso de modo que los álaves de rotor 120 accionen el rotor 103 y éste la máquina de trabajo acoplada al mismo.

Los componentes expuestos al medio caliente de trabajo 113 se someten durante la operación de la turbina a gas 100 a cargas térmicas. Los álaves guías 130 y los álaves de rotor 120 de la primera etapa de turbina suministrada en dirección de flujo del medio de trabajo 113 se cargan térmicamente casi siempre térmicamente junto a los elementos escudos de calor que revisten la cámara de combustión anular 110. Para resistir las temperaturas que allí prevalecen, éstos pueden enfriarse mediante un refrigerante. Así mismo, los sustratos de los componentes pueden tener una estructura direccionada, es decir son mono-cristalinos (estructura SX) o tienen solo granos direccionados longitudinalmente (estructura DS). Como material para los componentes, principalmente para los álaves de turbinas 120, 130 y componentes de la cámara de combustión 110, se usan a manera de ejemplo super-aleaciones a base de hierro, níquel o de cobalto. Tales super-aleaciones se conocen, por ejemplo de las EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949; estas publicaciones son parte de la divulgación respecto de la composición química de las aleaciones.

El álabe guía 130 una basa de álabe guía (no representada aquí) enfrentada a la carcasa interna 138 de la turbina 108 y una cabeza de álabe guía que yace opuestamente a la basa de álabe guía. La cabeza de álabe guía está enfrentada al rotor 103 está sujeta en un anillo de fijación 140 del estátor 143.

La figura 4 muestra una vista en perspectiva de un álabe de rotor 120 o álabe guía 130 de una turbo-máquina que se extiende a lo largo de un eje longitudinal 121.

La turbomáquina puede ser una turbina a gas de un avión o de una planta de energía para generación de electricidad, una turbina a vapor o un compresor.

El álabe 120, 130 tiene a lo largo del eje longitudinal 121 sucesivamente una zona de sujeción 400, una plataforma de álabe 403 adyacente, así como una hoja de álabe 406 y una punta de álabe 415. Como álabe guía 130, el álabe 130 puede tener en su punta de álabe 415 otra plataforma (no representada).

En la zona de sujeción 400 se forma una basa de álabe 183, que sirve para sujetar los álaves de rotor 120, 130 a un eje o a un disco (no se representa). La basa de álabe 183 está configurada, por ejemplo, como cabeza de martillo. Son posibles otras configuraciones como abeto o basa de cola de golondrina. El álabe 120, 130 tiene como medio que fluye por la superficie del álabe 406, un borde de ataque 409 y un borde de arrastre 412.

En el caso de los álaves convencionales 120, 130 se usan en todas las zonas 400, 403, 406 del álabe 120, 130 por ejemplo, materiales metálicos, principalmente super-aleaciones. Tales super-aleaciones se conocen, por ejemplo, de las EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949; estos documentos son parte de la divulgación respecto de la composición química de la aleación.

Los álaves 120, 130 pueden manufacturarse en este caso mediante un método de colada, también mediante solidificación dirigida, mediante un método de forja, mediante un método de maquinado con fresadora o combinaciones de los mismos.

Se emplean piezas de trabajo con estructura o estructuras monocristalinas como componentes para máquinas que durante la operación se exponen a cargas mecánicas, térmicas y/o químicas altas. La elaboración de piezas de trabajo monocristalinas de este tipo se efectúa, por ejemplo, mediante solidificación dirigida a partir de los materiales fundidos. En tal caso se trata de métodos de colada en los que la aleación metálica líquida se solidifica para producir estructura monocristalina, es decir una pieza de trabajo monocristalina, o se solidifica de manera dirigida. En este caso se alinean cristales dendríticos a lo largo del flujo térmico y forman, o bien una estructura granular cristalina de

5 barra (de columna, es decir granos que se extienden por toda la longitud de la pieza de trabajo y aquí se denominan solidificados de manera direccional, según la terminología general en uso), o bien una estructura monocristalina, es decir la pieza de trabajo completa se compone de un cristal único. En este método se debe evitar la transición a la solidificación globulítica (policristalina), puesto que por el crecimiento no direccionado necesariamente se forman límites de grano transversales y longitudinales que echan por tierra las buenas propiedades del componente solidificado de manera dirigida o monocristalino. Si en general se refieren a estructuras solidificadas de manera dirigida, con esto se quiere decir tanto monocristales que no tienen límites de grano o a lo sumo límites de grano de ángulo pequeño, como también estructuras cristalinas de barra que si bien tienen límites de grano que se extienden en dirección longitudinal, no tienen límites de grano transversales. En el caso de estas estructuras cristalinas mencionadas en segundo lugar se habla también de estructuras solidificadas de manera dirigida (directionally solidified structures). Tales métodos se conocen de la US-PS 6,024,792 y de la EP 0 892 090 A1; Estos documentos son parte de esta divulgación en lo que respecta al método de solidificación.

15 Así mismo, los álabes 120, 130 pueden tener revestimientos contra la corrosión u oxidación, por ejemplo (MCrAlX; M es al menos un elemento del grupo de hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), X es un elemento activo y representa itrio (Y) y/o silicio y/o al menos un elemento de las tierras raras o hafnio (Hf)). Tales aleaciones se conocen de las EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1, que deben ser parte de esta divulgación respecto de la composición química de esta divulgación. La densidad se encuentra preferiblemente en 95% de la densidad teórica. De la capa de Sobre la capa MCrAlX (como capa intermedia o capa más externa) se forma una capa protectora de óxido de aluminio (TGO = thermal grown oxide layer).

20 Sobre la capa de MCrAlX puede estar presente además una capa aislante de calor, que es preferiblemente la capa más externa se compone del sistema de capas 1 de acuerdo con la invención. La capa aislante de calor cubre toda la capa de MCrAlX. Mediante métodos adecuados de recubrimiento, como por ejemplo deposición por rayo de electrones (EB-PVD) se generan granos con forma de barra en la capa de aislamiento de calor. Son concebibles otros métodos de revestimiento, por ejemplo atomización atmosférica de plasma (APS, por atmospheric plasma spraying), LPPS, VPS o CVD. La capa de aislamiento de calor puede tener granos porosos, micro-agrietados o macro-agrietados para una mejor resistencia al choque térmico. Es decir que la capa de aislamiento de calor es preferiblemente más porosa que la capa de MCrAlX.

El álabe 120, 130 puede diseñarse hueco o masivo. Si el álabe 120, 130 debe enfriarse, éste es hueco y tiene opcionalmente además agujeros de enfriamiento de película 418 (indicados mediante guiones).

30 La figura 5 muestra una cámara de combustión 110 de la turbina a gas 100. La cámara de combustión 110 se diseña, por ejemplo, como la cámara de combustión conocida como anular, en la que un gran número de quemadores 107, que generan las llamas 156, están ubicados en la dirección de la circunferencia alrededor de un eje de rotación 102 y desembocan a un espacio de combustión común 154. Para esto, la cámara de combustión 110 está diseñada en su totalidad como una estructura anular que está posicionada alrededor del eje de rotación 102.

35 Para lograr un grado comparativamente alto de acción, la cámara de combustión 110 se dimensiona para unas temperaturas comparativamente altas del medio de trabajo M de aproximadamente 1000°C hasta 1600°C. Para también a éstas hacer posible una duración de operación comparativamente larga para parámetros de operación desfavorables para los materiales, la pared de la cámara de combustión 153 en su lado enfrentado al medio de trabajo M está provista con revestimiento interior formado por elementos aislantes de calor 155.

40 Debido a las altas temperaturas en el interior de la cámara de combustión 110, para los elementos pantalla de calor 155 o para sus elementos está previsto un sistema de enfriamiento. Los elementos que sirven de pantalla de calor 155 con huecos, por ejemplo, y tienen opcionalmente agujeros de enfriamiento que desembocan al espacio de la cámara de combustión 154 (no se representa).

45 Cada elemento pantalla de calor 155 de una aleación está provisto, por el lado del medio de trabajo, con una capa de protección (capa de MCrAlX y /o revestimiento cerámico) particularmente resistente al calor o se elabora de material resistente a altas temperaturas (piedras cerámicas masivas). Estas capas de protección pueden ser similares a los álabes de turbinas, es decir significa por ejemplo MCrAlX: M es al menos un elemento del grupo de hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), X es un elemento activo y representa itrio (Y) y/o silicio y/o al menos un elemento de las tierras raras o hafnio (Hf). Tales aleaciones se conocen de las EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1, las cuales deben ser parte de esta divulgación respecto de la composición química de la aleación.

Sobre el MCrAlX puede estar presente además una capa aislante de calor hecho de cerámica y se compone del sistema de placas 1 de acuerdo con la invención. Mediante métodos de revestimiento adecuados como, por ejemplo deposición por rayos de electrones (EB-PVD), se generan granos con forma de varillas en la capa aislante de calor.

Otros métodos de revestimiento son concebibles, por ejemplo atomización atmosférica de plasma (APS), LPPS, VPS o CVD. La capa aislante de calor puede tener granos porosos, micro-agrietados o macro-agrietados para una mejor resistencia al choque térmico.

- 5 Reprocesamiento (refurbishment) significa que los álabes de turbina 120, 130, los elementos de pantalla de calor 155 después de su empleo opcionalmente deben liberarse de las capas de protección (por ejemplo, mediante chorros de arena). Después se efectúa una remoción de las capas o productos de corrosión y oxidación. Opcionalmente, también se reparan además grietas en el álabe de turbina 120, 130 o en el elemento pantalla de calor 155. Después se efectúa un re-recubrimiento de los álabes de turbina 120, 130, elementos pantalla de calor 155 y un empleo renovado de los álabes de turbina 120, 130 o de los elementos pantalla de calor 155.

10

REIVINDICACIONES

- 1.** Polvo cerámico que se compone de una estructura de cristal mixto de pirocloro $Gd_v(Zr_xHf_y)O_z$, y óxidos secundarios de circonio (Zr) y/o hafnio (Hf), con una fracción de 0,5% en peso a 10% en peso y opcionalmente ayudas de sinterización seleccionadas de
- 5 hasta 0,05% en peso de óxido de silicio
- hasta 0,1% en peso de óxido de calcio
- hasta 0,1% en peso de óxido de magnesio
- hasta 0,1% en peso de óxido de hierro
- hasta 0,1% en peso de óxido de aluminio y
- 10 hasta 0,08% en peso de óxido de titanio.
- 2.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, que tiene como óxido secundario solo óxido de hafnio.
- 3.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, que tiene como óxido secundario solo óxido de circonio.
- 4.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, que tiene como óxidos secundarios al óxido de circonio y al óxido de hafnio.
- 15 **5.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en el que el óxido secundario o los óxidos secundarios está(n) presente(s) solo como óxido(s).
- 6.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, que tiene máximo 3% en peso, principalmente máximo 2% en peso y muy principalmente 1,5% en peso hasta 2,5% en peso de un óxido secundario, principalmente de óxido de hafnio.
- 20 **7.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5 o 6, que tiene máximo 8% en peso, principalmente máximo 6% en peso y muy principalmente 5% en peso hasta 7% en peso de un óxido secundario, principalmente de óxido de circonio.
- 8.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, en el que la fase pirocloro del polvo cerámico comprende $Gd_v(Zr_xHf_y)O_z$, donde $v \approx 2$, $x+y \approx 2$, $z \approx 7$, consiste principalmente de éste.
- 25 **9.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, en el que la fase pirocloro del polvo cerámico comprende $Gd_v(Zr_xHf_y)O_z$ donde $x+y = 2$, $v = 2$, $z = 7$, se compone principalmente de éste.
- 10.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, en el que la fase pirocloro del polvo cerámico comprende $Gd_2(Zr_xHf_y)O_z$ donde $x+y \approx 2$, $z \approx 7$, principalmente se compone de éste.
- 30 **11.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8 o 10, en el que la fase pirocloro del polvo cerámico comprende $Gd_v(Zr_xHf_y)O_7$ donde $v \approx 2$, $x+y \approx 2$, principalmente se compone de éste.
- 12.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que la proporción de mezcla de hafnio y circonio en la fase pirocloro está entre 30:70 y 40:60.
- 13.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que la proporción de mezcla de hafnio y circonio en la fase de pirocloro es de 50:50.
- 35 **14.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que la proporción de mezcla de hafnio y circonio está entre 60:40 y 70:30.
- 15.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que la proporción de mezcla de hafnio y de circonio está entre 10:90 y 20:80.

- 16.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que la proporción de mezcla de hafnio y circonio en la fase pirocloro está entre 80:20 y 90:10.
- 17.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que $y > x$.
- 18.** Polvo cerámico según la reivindicación 1, 8, 9, 10 u 11, en el que $y < x$.
- 5 **19.** Capa cerámica (13) preparada a partir de un polvo según una o varias de las reivindicaciones precedentes sobre un sustrato.
- 20.** Sistema de capas con un sustrato que tiene una capa cerámica (13) según la reivindicación 19, que representa principalmente la capa más externa.
- 10 **21.** Sistema de capas según la reivindicación 20, en el que bajo la capa cerámica externa (13) está presente una capa cerámica interna (10), principalmente una capa de óxido de circonio estabilizada, principalmente una capa de óxido de circonio estabilizada con itrio.
- 22.** Sistema de capas según la reivindicación 21, en el que la capa cerámica interna (10) se compone de una capa de de 6% en peso - 8% en peso de óxido de circonio estabilizada con itrio.
- 15 **23.** Sistema de capas según la reivindicación 21 o 22, en el que la capa cerámica interna (10) tiene un espesor de capa entre 10% y 40%, principalmente entre 10% y 50% del espesor de toda la capa (D): de la capa cerámica interna (10) y de la capa cerámica externa (13).
- 24.** Sistema de capas según la reivindicación 21, 22 o 23, en el que el espesor de capa de la capa cerámica interna (10) y el espesor de capa de la capa cerámica externa (13) alcanzan juntos al menos 300 μm , principalmente 300 μm .
- 20 **25.** Sistema de capas según la reivindicación 21, 22 o 23, en el que el espesor de capa de la capa interna (10) y el de la capa externa (13) alcanzan juntos al menos 450 μm , principalmente 450 μm .
- 26.** Sistema de capas según la reivindicación 20 o 21, en el que sobre el sustrato (4) y bajo la capa cerámica interna (10) o bajo la capa cerámica externa (13) está presente una capa metálica de enlazamiento (7), principalmente de una aleación de NiCoCrAlX.
- 25 **27.** Sistema de capas según la reivindicación 26, en el que la capa metálica de enlazamiento (7) tiene una composición (en % en peso) de
- 11% - 13% de cobalto,
- 20% - 22% de cromo,
- 10,5% - 11,5% de aluminio,
- 30 0,3% - 0,5% de itrio,
- 1,5% - 2,5% de renio y
- el resto de níquel, se compone principalmente ésta.
- 28.** Sistema de capas según la reivindicación 26, en el que la capa metálica de enlazamiento (7) comprende una composición (en % en peso) de
- 35 24% - 26% de cobalto,
- 16% - 18% de cromo,
- 9,5% - 11% de aluminio,

0,3% - 0,5% de itrio,

1% - 1,8% de renio y

el resto de níquel, se compone principalmente de ésta.

5 **29.** Sistema de capas según la reivindicación 21 o 22, en el que la capa interna (10) comprende un espesor de capa entre 50% y 90%, principalmente entre 60% y 90% del espesor de toda la capa: de la capa interna (10) y de la capa externa (13).

30. Sistema de capas según la reivindicación 21 o 22, en el que la capa interna (10) tiene un espesor de capa entre 70% y 90% del espesor de toda la capa: de la capa interna (10) y de la capa externa (13).

10 **31.** Sistema de capas según la reivindicación 21 o 22, en el que la capa interna (10) tiene un espesor de capa entre 60% y 80% del espesor de toda la capa: de la capa interna (10) y de la capa externa (13).

32. Sistema de capas según la reivindicación 26 que se compone de sustrato (4), capa metálica (7), capa cerámica interna (10) y capa cerámica externa (13).

33. Sistema de capas según la reivindicación 26, que se compone de sustrato (4), capa metálica (7), capa de óxido sobre la capa (7), capa cerámica interna (10) y capa externa (13).

15

FIG 1

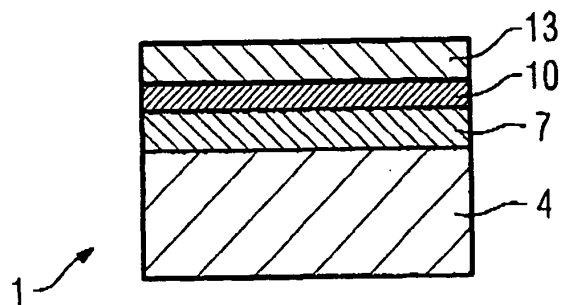


FIG 4

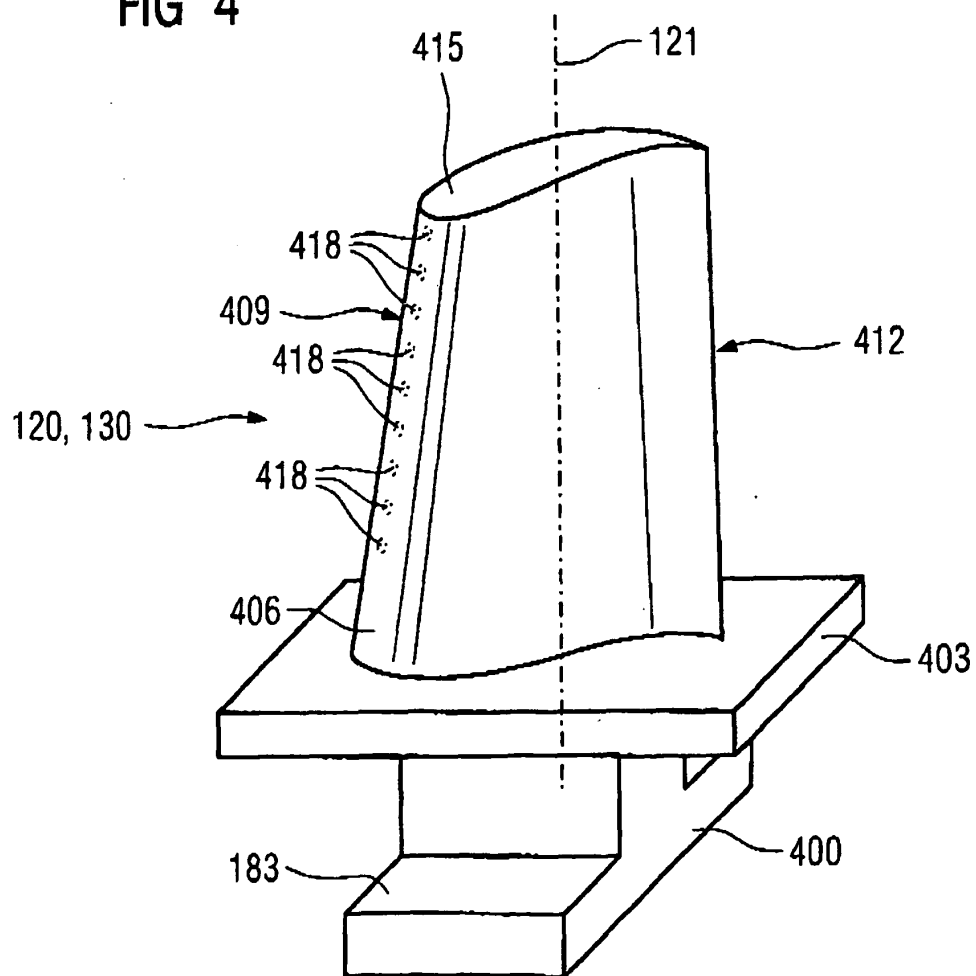


FIG 2

Material	Composición química en %													
	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	B	Zr	Hf	
Ni-Basis-Feingußlegierungen														
GTD 222	0.10	22.5	Rest	19.0		2.0	1.0		1.2	2.3	0.008			
IN 939	0.15	22.4	Rest	19.0		2.0	1.4	1.0	1.9	3.7	0.009	0.10		
IN 6203 DS	0.15	22.0	Rest	19.0		2.0	1.1	0.8	2.3	3.5	0.010	0.10	0.75	
Udimet 500	0.10	18.0	Rest	18.5	4.0				2.9	2.9	0.006	0.05		
IN 738 LC	0.10	16.0	Rest	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.010	0.10		
SC 16	<0.01	16.0	Rest		3.0		3.5		3.5	3.5	<0.005	<0.008		
Rene 80	0.17	14.0	Rest	9.5	4.0	4.0			3.0	5.0	0.015	0.03		
GTD 111	0.10	14.0	Rest	9.5	1.5	3.8	2.8		3.0	4.9	0.012	0.03		
GTD 111 DS														
IN 792 CC	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02		
IN 792 DS	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	1.00	
MAR M 002	0.15	9.0	Rest	10.0		10.0	2.5		5.5	1.5	0.015	0.05	1.50	
MAR M 247 LC DS	0.07	8.1	Rest	9.2	0.5	9.5	3.2		5.6	0.7	0.015	0.02	1.40	
CMSX-2	<.006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075		
CMSX-3	<.006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	0.10	
CMSX-4		6.0	Rest	10.0	0.6	6.0	6.0		5.6	1.0		Re=3.0	0.10	
CMSX-6	<.015	10.0	Rest	5.0	3.0	<.10	2.0	<.10	4.9	4.8	<.003	<.0075	0.10	
PWA 1480 SX	<.006	10.0	Rest	5.0		4.0	12.0		5.0	1.5	<.0075	<.0075		
PWA 1483 SX	0.07	12.2	Rest	9.0	1.9	3.8	5.0		3.6	4.2	0.0001	0.002		
Co-Basis-Feingußlegierungen														
FSX 414	0.25	29.0	10	Rest		7.5					0.010			
X 45	0.25	25.0	10	Rest		8.0					0.010			
ECY 768	0.65	24.0	10	51.7		7.5	4.0		0.25	0.3	0.010	0.05		
MAR-M-509	0.65	24.5	11	Rest		7.5	4			0.3	0.010	0.60		
CM 247	0.07	8.3	Rest	10.0	0.5	9.5	3.2		5.5	0.7			1.5	

FIG 3

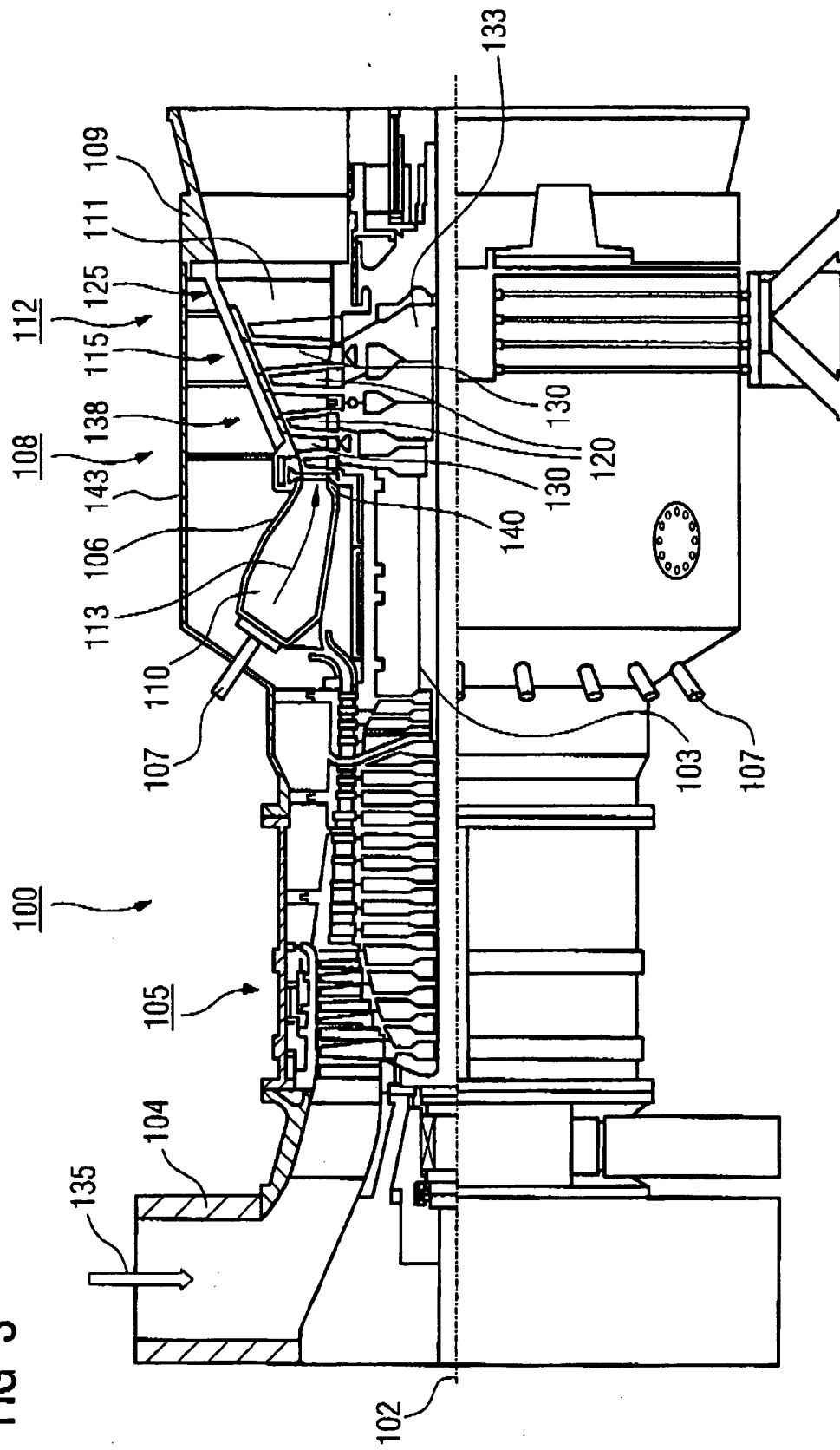


FIG 5

