



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

1 Número de publicación: $2\ 368\ 005$

(51) Int. Cl.:

C04B 35/468 (2006.01)

CO4B 35/01 (2006.01)

C04B 35/50 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 07009129 .3
- 96 Fecha de presentación : **07.05.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1990330 97) Fecha de publicación de la solicitud: 12.11.2008
- (54) Título: Polvo cerámico, capa cerámica y sistema de capas con fases pirocloro y óxidos.
 - (73) Titular/es: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Wittelsbacherplatz 2 80333 München, DE
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 11.11.2011
- (72) Inventor/es: Subramanian, Ramesh
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 11.11.2011
- (74) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 368 005 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

Polvo cerámico, capa cerámica y sistema de capas con fases pirocloro y óxidos

La presente invención comprende un polvo cerámico, una capa cerámica y un sistema de capas con pirocloros y óxidos acorde a las reivindicaciones 1, 15 y 16.

- 5 Un sistema de capas de este tipo presenta un sustrato con una aleación de metal a base de níquel o cobalto. Dichos productos sirven sobre todo como componentes de construcción de una turbina de gas, especialmente, como álabes de turbina de gas o escudos contra el calor. Dichos componentes están expuestos a un flujo de gas caliente y a gases de combustión agresivos. Por ello, deben poder resistir cargas térmicas elevadas. Por lo demás es encesario que dihcos componentes sean resistentes a la oxidación y a la corrosión. Sobre todo los componentes móviles, por 10 ejemplo, los álabes de turbina de gas, pero también los componentes estáticos deben cumplir además con requisitos mecánicos. La potencia y el rendimiento de una turbina de gas en la cual se utilizan componentes de construcción sometidos a gases calientes se incrementan a medida que aumenta la temperatura de servicio. Para obtener un mayor rendimiento y una mejor potencia, los componentes muy afectados por las temperaturas elevadas se revisten con un material cerámico. Éste actúa como capa de aislamiento térmico entre el flujo de gas caliente y el sustrato 15 metálico. El cuerpo base metálico es protegido del flujo de gas caliente gracias a los revestimientos. A su vez, los componentes modernos en general presentan varios revestimientos que cumplen tareas específicas. Es decir que cuentan con un sistema multicapa. Dado que la potencia y el rendimiento de las turbinas de gas aumentan al incrementar la temperatura de servicio, siempre se ha intentado obtener un mayor rendimiento de dichas turbinas de gas mediante una mejora del sistema de revestimiento.
- La memoria EP 0 944 746 B1 presenta la utilización de pirocloros como capa de aislamiento térmico. Sin embargo, para la utilización de un material como capa de aislamiento térmico no sólo se requieren características de aislamiento térmico, sino también características mecánicas adecuadas así como una buena adherencia al sustrato.

La memoria EP 0 992 603 A1 presenta un sistema de de aislamiento térmico de óxido de gadolinio y óxido de circonio sin estructura pirocloro.

25 La memoria US 2004/0106015 A1 presenta un polvo y una capa de aislamiento térmico con una estructura pirocloro.

Por ello, el objeto de la presente invención es presentar un polvo cerámico, una capa cerámica y un sistema de capas con características adecuadas de aislamiento térmico así como una buena adherencia al sustrato y, con ello, una vida útil prolongada de todo el sistema de capas.

La presente invención se basa en el conocimiento de que todo el sistema se debe considerar como unidad y no se debe pensar en capas individuales o en capas individuales aisladas entre sí para su optimización, para obtener una vida útil prolongada.

El objeto se alcanza con un polvo cerámico, una capa cerámica y un sistema de capas acordes a las reivindicaciones 1, 15 o 16.

En las subreivindicaciones se presentan otras medidas ventajosas que pueden ser combinadas libremente entre sí de manera ventajosa.

Se muestran:

45

Figura 1 un sistema de capas acorde a la invención,

Figura 2 una lista de superaleaciones,

Figura 3 una vista en perspectiva de un álabe,

40 Figura 4 una vista en perspectiva de una cámara de combustión,

Figura 5 una turbina de gas.

El polvo pirocloro cerámico acorde a la invención, de la fórmula general $A_2B_2O_7$ presenta, como componente adicional, un óxido CrOs de un metal (O = oxígeno; B = Hf, Zr, Ti, Sn; A = Gd, Sm, Nd, La, Y). El componente metálico del óxido secundario se identifica aquí con C. La composición del polvo cerámico también se explica a modo de ejemplo a partir de la composición de la capa cerámica 13 (figura 1). En general, siempre se pueden presentar desviaciones de la estequiometría de la estructura pirocloro general $A_2B_2O_7$.

Preferentemente se utilizan las estructuras priocloro en donde A = gadolinio, dado que con ello se logran muy buenas características de aislamiento térmico. Según la aplicación, se utiliza un hafnato o circonato, de modo que B = hafnio o circonio.

Preferentemente, se utiliza hafnato de gadolinio o circonato de gadolinio.

10

40

5 El hafnato de gadolinio presenta, en su forma en polvo, 43 % en peso a 50 % en peso, preferentemente, 44,7 % en peso a 47,7 % en peso de óxido de gadolinio y restos de óxido de hafnio y de óxidos secundarios, preferentemente, sólo óxido de circonio y los coadyuvantes de sinterización.

El circonato de gadolinio presenta, como polvo, 56 % a 63 %, preferentemente, 58 % a 61 % en peso de óxido de gadolinio y restos de óxido de circonio y de óxidos secundarios, preferentemente, sólo óxido de hafnio, y coadyuvantes de sinterización.

La capa cerámica 13 (figura 1) o el polvo cerámico presentan una fase pirocloro de la fórmula aditiva general $A_xB_yC_z$ con x, y \approx 2, z \approx 7 y un óxido secundario CrOs con r, s > 0. El óxido secundario CrOs se agrega de manera expresa al polvo, es decir, se encuentra claramente por encima del límite de detección mediante técnica de medición del óxido secundario, es decir, presenta al menos un valor doble al límite de detección del óxido secundario.

El óxido secundario presenta una proporción de 0,5 % a 10 % en peso, especialmente, una proporción de 1 % a 10 % en peso. La proporción máxima de óxido secundario se encuentra, preferentemente, en 8 % en peso, especialmente, como máximo, en 6 % en peso y, especialmente, entre 5 % y 7 % en peso. La proporción máxima de óxido secundario también se encuentra, preferentemente, en 3 % en peso, especialmente, como máximo, en 2 % en peso y, especialmente, entre 1,5 % y 2,5 % en peso. El polvo cerámico consiste especialmente en, al menos, una fase pirocloro y, al menos, un óxido secundario.

Para el óxido secundario no se utiliza el óxido de B (C ≠ B). Si B ≠C, se logra, sin embargo, un incremento de la resistencia mecánica.

Por ello se utiliza óxido de hafnio o de circonio, dado que son especialmente resistentes a temperaturas elevadas y no se producen difusiones y con ello, se evita una modificación de la fase de la estructura pirocloro.

La capa cerámica 13 o el polvo cerámico presenta sólo una fase pirocloro, de modo que en el caso de la utilización a temperaturas muy cambiantes no se presenten tensiones térmicas entre diferentes fases.

Preferentemente, la capa cerámica 13 o el polvo cerámico presentan sólo un óxido secundario. El óxido secundario puede ser óxido de hafnio u óxido de circonio.

Del mismo modo, se pueden utilizar dos óxidos secundarios, especialmente, óxido de hafnio y de circonio, para que las características mecánicas puedan ser mejoradas.

A su vez, los óxidos secundarios pueden encontrarse, preferentemente, sólo como óxido, de modo que se presente una fase secundaria que provoque un fortalecimiento mecánico o se encuentran presentes como cristales mixtos entre sí o con la fase pirocloro, de modo que se reduzcan aún más la conductividad térmica gracias a las tensiones creadas en la rejilla.

Para aprovechar las ventajas de ambos modos de presentación de los óxidos secundarios, el o los óxidos secundarios pueden presentarse tanto como óxidos o como cristales mixtos en la fase pirocloro.

Si B \neq C. En ese caso, un polvo pirocloro de circonato de gadolinio, especialmente, $Gd_2Zr_2O_7$, óxido de hafnio, especialmente, con una proporción de 1,5 % a 2,5 % en peso, sobre todo, 2 % en peso. Preferentemente, presenta hafnato de gadolinio, especialmente, $Gd_2Hf_2O_7$, óxido de circonio, especialmente, con una proporción de 5 % a 7 % en peso, sobre todo, de hasta 6 % en peso.

Preferentemente, el o los pirocloros presentan los siguientes componentes opcionales como coadyuvantes de la sinterización:

hasta 0,05 % en peso de óxido de silicio,

hasta 0,1% en peso de óxido de calcio,

45 hasta 0,1% en peso de óxido de magnesio,

(fortgesetzt)

10

15

20

45

hasta 0,1 % en peso de óxido de hierro,

hasta 0,1 % en peso de óxido de aluminio,

hasta 0,08 % en peso de óxido de titanio.

Al revestir en el caso de una posterior utilización a temperaturas elevadas, dichos coadyuvantes de sinterización contribuyen a crear capas herméticas y estables. Preferentemente no se utilizan coadyuvantes de sinterización adicionales.

La figura 1 muestra un sistema de capas 1 acorde a la invención.

El sistema de capas 1 presenta un sustrato metálico 4, que consiste, especialmente en el caso de componentes a utilizar a temperaturas elevadas, en superaleaciones basadas en níquel o cobalto (figura 2). Es preferible que directamente sobre el sustrato 4 se encuentre una capa metálica adherente 7, especialmente, del tipo NiCoCrALX, que presente, preferentemente, (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, (1,5 - 2,5) % en peso de renio y restos de níquel o, preferentemente, (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, (1 - 1,8) % en peso de renio y restos de níquel, o que consista en ello.

Preferentemente, en esta capa metálica adherente 7 se ha formado una capa de óxido de aluminio ya antes de aplicar otras capas cerámicas adicionales o durante el servicio se forma dicha capa de óxido de aluminio (TGO).

En la capa metálica adherente 7 o en la capa óxido de aluminio (no representada) o en el sustrato 4 hay, preferentemente, una capa cerámica interior 10, preferentemente, una capa de óxido de circonio parcial o totalmente estabilizada. Preferentemente, se utiliza óxido de circonio estabilizado con itrio, en donde se utiliza, preferentemente, 6 % - 8% en peso de itrio. Del mismo modo se puede utilizar óxido de calcio, óxido de cerio y/o óxido de hafnio para la estabilización de óxido de circonio. El óxido de circonio se aplica, preferentemente, como capa de proyección de plasma, también puede ser aplicada, preferentemente, como estructura columnar mediante depósito en fase de vapor por método físico de haz de electrones (EBPVD).

En la capa de óxido de circonio 10 estabilizada o en la capa adherente metálica 7 o en el sustrato está aplicada una capa cerámica exterior 13 de polvo cerámico. Preferentemente, la capa 13 es la capa exterior, expuesta directamente al gas caliente. La capa 13 consiste en su mayor parte en una fase pirocloro, es decir, en al menos 90 % en peso de fase pirocloro, que consiste preferentemente o bien en Gd₂Hf₂O₇ o Gd₂Zr₂O₇.

Los óxidos secundarios están distribuidos en la capa 13, preferentemente, de manera homogénea.

- 30 El grosor de capa de la capa interior 10 es de, preferentemente, entre 10 % y 50 %, especialmente, entre 10 % y 40 % del grosor de capa total de la capa interior 10 y la capa exterior 13. La capa cerámica interior 10 tiene, preferentemente, un grosor de 100 μm a 200 μm, especialmente, de 150 μm ± 10 %. El grosor de capa total de la capa interior 10 y de la capa exterior 13 es, preferentemente, de 300 μm o, preferentemente, de 450 μm. El máximo grosor de capa es, de manera ventajosa, 600 μm o, preferentemente, de, como máximo, 800 μm.
- Preferentemente, el grosor de la capa de la capa interior 10 se encuentra entre 10 % y 40 % o entre 10 % y 30 % del grosor de la capa total. Es igualmente ventajoso si el grosor de la capa de la capa interior 10 es de 10 % a 20 % del grosor de la capa total. Es igualmente ventajoso si el grosor de la capa de la capa interior 10 se encuentra entre 20 % y 50 % o entre 20 % y 40 % del grosor de la capa total. Si la proporción de la capa interior 10 se encuentra entre el 20 % y el 30 % del grosor de capa total, también se obtienen resultados ventajosos. Preferentemente, el grosor de la capa de la capa interior 10 es de 30 % a 50 % del grosor de la capa total. Es igualmente ventajoso si el grosor de la capa de la capa interior 10 es de 30% a 40% del grosor de la capa total. Es igualmente ventajoso si el grosor de la capa de la capa interior 10 es de 40 % a 50 % del grosor de la capa total.

Para el uso del sistema de capas en periodos cortos a temperaturas elevadas, la capa exterior 13 puede ser realizada, preferentemente, más delgada que la capa interior 10, es decir, el grosor de capa de la capa exterior 13 es de, como máximo, 40 % del grosor de capa total de la capa interior 10 y al exterior 13.

Preferentemente, el sistema de capas consiste en el sustrato 4, la capa metálica 7, la capa cerámica interior 10 y la capa cerámica exterior 13 así como, opcionalmente, la TGO.

La figura 3 muestra una vista en perspectiva de un álabe de distribuidor 120 o un álabe de rodete 130 de una turbomáquina, que se extiende a lo largo de un eje longitudinal 121.

La turbomáquina puede ser una turbina de gas de un avión o una usina para generar electricidad, una turbina de gas o un compresor.

5 El álabe 120, 130 presenta a lo largo del eje longitudinal 121 un área de sujeción 400, una plataforma de álabes colindante 403 así como una paleta de álabe 406. Como álabe del distribuidor 130 el álabe 130 puede presentar otra plataforma (no representada) en su extremo del álabe 415.

En el área de sujeción 400 está configurado un pie de álabe 183, que sirve para sujetar los álabes de rodete 120, 130 en un árbol o un disco (no representados). El pie del álabe 183 está configurado, por ejemplo, a modo de cabeza de martillo. Otras configuraciones como en espina de pescado o en forma de cola de milano también son posibles. El álabe 120, 130 presenta una arista de entrada de corriente 409 y una arista de salida de corriente 412 para un medio que fluye a lo largo de la paleta del álabe 406.

10

15

20

25

30

45

En los álabes usuales 120, 130 se utilizan, por ejemplo, materiales masivos metálicos en todas las áreas 400, 403, 406 del álabe 120, 130. Dichas superaleaciones se conocen, por ejemplo, por las memorias EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949. El álabe 120, 130 puede estar realizado por un procedimiento de fundición, también por un procedimiento de solidificación dirigida, por un procedimiento de forjado, por un procedimiento de fresado o por combinaciones de estos procedimientos.

Las piezas con estructura o estructuras monocristal son implementadas como piezas de construcción para máquinas que en el funcionamiento están expuestas a cargas mecánicas, térmicas y/o químicas elevadas. La confección de este tipo de piezas monocristal se realiza, por ejemplo, por solidificación dirigida de la colada. Se trata de un procedimiento de fundición en el cual la aleación líquida del metal se solidifica hasta formar una estructura monocristal, es decir, formando una pieza monocristal o de solidificación dirigida. A su vez, los cristales dendríticos son orientados a lo largo de la corriente de calor y forman o bien una estructura de grano de cristal columnal (en columna, es decir, granos, que discurren a lo largo de toda la pieza y se denominan aquí, siguiendo el uso habitual, como de solidificación dirigida) o una estructura monocristal, es decir, toda la pieza está formada por un solo cristal. En este procedimiento se debe evitar el paso a la solidificación globulítica (policristalina) que se forma por crecimiento no dirigido de límites de granos necesariamente transversales y longitudinales que destruyen la cualidad positiva de la pieza de construcción obtenida por solidificación dirigida o monocristalina. Si hablamos en general de estructuras solidificadas dirigidas, entonces nos referimos tanto a monocristales, que no presentan tamaños de granos o a lo sumo límites de grano de ángulo pequeño, como así también a estructuras de cristal columnal, que si bien presentan límites de grano que discurren en sentido longitudinal no presentan límites de grano transversal. En las estructuras cristalinas nombradas en segundo lugar se habla de estructuras de solidificación dirigida (directionally solidified structures). Ese tipo de procedimientos se conocen por las memorias US- PS 6 024 792 y EP 0 892 090

Asimismo, los álabes 120, 130 pueden presentar revestimientos contra la corrosión u oxidación (MCrAIX, M hace referencia a, al menos, un elemento del grupo hierro (Fe), cobalto (Co) o níquel (Ni), y X es un elemento activo y hace referencia a itrio (Y), o, al menos, a un elemento de tierras raras, por ejemplo, hafnio (Hf)). Dichas aleaciones ya se conocen por la memoria EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1.

Sobre la MCrAIX puede hallarse una capa cerámica de aislamiento térmico acorde a la invención 13.

A través de un procedimiento de revestimiento adecuado, como por ejemplo, depósito en fase de vapor por método físico de haz de electrones (EB- PVD) se generan granos columnales en la capa de aislamiento térmico.

El reacondicionamiento (refurbishment) significa que las piezas de construcción 120, 130 deben ser liberadas eventualmente de las capas de protección (por ejemplo, a través de limpieza por chorro de arena) tras la utilización. Después se realiza una eliminación de las capas o productos de corrosión y/u oxidación. Eventualmente también se arreglan las grietas en la pieza de construcción 12, 130. Luego se realiza un nuevo revestimiento de la pieza de construcción 120, 130 y una nueva utilización de la pieza de construcción 120, 130.

El álabe 120, 130 puede ser confeccionado masivo o hueco. Cuando el álabe 120, 130 debe ser refrigerado, es hueco o presenta eventualmente huecos de refrigeración de capa delgada (no representados).

La figura 4 muestra una cámara de combustión 110 de una turbina de gas 100 (figura 5). La cámara de combustión 110 está configurada, por ejemplo, como las denominadas cámaras de combustión anulares, en la cual una gran cantidad de quemadores 107 desembocan juntos en una cámara de combustión común 154, estos quemadores están, a su vez, dispuestos alrededor de un eje de rotación 102 en dirección de la circunferencia. A su vez, la

cámara de combustión 110 está configurada en su totalidad como estructura anular, posicionada alrededor del árbol de turbina 102.

Para alcanzar un grado de efectividad comparativamente elevado la cámara de combustión 110 está revestida para una temperatura comparativamente elevada del medio de trabajo M de aproximadamente entre 1000 °C y 1600 °C. Para posibilitar una vida útil comparativamente prolongada, incluso en el caso de estos parámetros adversos para los materiales, la pared de la cámara de combustión 153 está provista, en su cara orientada hacia el medio de trabajo M, con un revestimiento interior formado por un elemento de blindaje térmico 155.

5

10

35

40

45

50

Cada elemento de blindaje térmico 155 de una aleación está provisto de una capa de protección especialmente resistente al calor (capa de MCrAIX y/o un revestimiento cerámico) en su cara orientada hacia el medio de trabajo, o confeccionado de material resistente a altas temperaturas (piedras cerámicas masivas). Dichas capas de protección pueden ser similares a los álabes de turbinas, es decir, MCrAIX significa, por ejemplo: M al menos un elemento del conjunto de hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), X es un elemento activo y representa, por ejemplo, itrio (Y) y/o silicio y/o, al menos, un elemento de tierras raras, como hafnio (Hf). Dichas aleaciones ya se conocen por la memoria EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1.

- El reacondicionamiento (refurbishment) significa que los elementos de blindaje térmico 155, deben ser liberados eventualmente de las capas de protección (por ejemplo, a través de limpieza por chorro de arena) tras la utilización. Después se realiza una eliminación de las capas o productos de corrosión y/u oxidación. Eventualmente también se arreglan las grietas en los elementos de blindaje térmico 155. Luego se realiza un nuevo revestimiento del elemento de blindaje térmico 155 y una nueva utilización de los elementos de blindaje térmico 155.
- Debido a las altas temperaturas en el interior de la cámara de combustión 110 puede estar previsto, además, un sistema de refrigeración para los elementos de blindaje térmico 155 o para sus elementos de soporte. Los elementos de blindaje térmico 155 son, por ejemplo, huecos, y presentan, eventualmente, huecos de refrigeración de capa delgada (no representados) que desembocan en la cámara de combustión 154.
- La figura 5 muestra, a modo de ejemplo, una turbina de gas 100 en un corte longitudinal. La turbina de gas 100 presenta en el interior un rotor 103 con un árbol 101, también denominado rotor de turbina, dispuesto rotatoriamente sobre un eje de rotación 102. A lo largo del rotor 103 se suceden una carcasa de aspiración 104, un compresor 105, una cámara de combustión, por ejemplo toroidal 110, especialmente, una cámara de combustión anular con múltiples quemadores disgustos coaxialmente 107, una turbina 108 y la carcasa de gas de escape 109. La cámara de combustión anula 110 está comunicada con, por ejemplo, un canal de gas caliente anular 111. Allí, por ejemplo, cuatro escalones conectados en serie 112 forman la turbina 108. Cada escalón de turbina 112 está compuesto, por ejemplo, por dos aros de álabes. Visto en dirección de la corriente de un medio de trabajo 113, en el canal de gas caliente 111, una serie 125 formada por álabes de rodete 120 le suceden a una serie de álabes del distribuidor 115.

Los álabes del distribuidor 130 están, a su vez, adheridos a una carcasa interior 138 de un estator 143, por el contrario, los álabes de rodete 120 de una serie 125 están colocados por ejemplo en el rotor 103 mediante un disco de turbina 133. En el rotor 103 está acoplado un generador o una máquina de trabajo (no representados aquí).

Durante el funcionamiento de la turbina de gas 100 es absorbido aire 135 por parte del compresor 105 y a través de la carcasa de absorción 104, y luego es comprimido. El aire comprimido dispuesto en el extremo del compresor 105 del lado de la turbina, es llevado a los quemadores 107 y mezclado allí con un medio combustible. La mezcla es quemada luego en la cámara de combustión 113 al formarse el medio de trabajo. Desde allí, el medio de trabajo 113 fluye a lo largo del canal de gas caliente 111, pasando por los álabes del distribuidor 130 y los álabes de rodete 120. El los álabes de rodete 120 el medio de trabajo 113 se distiende transmitiendo impulsos, de modo que los álabes de rodete 120 impulsan al rotor 103 y la máquina de trabajo acoplada a él.

Las piezas expuestas al medio de trabajo caliente 113 sufren cargas térmicas durante el funcionamiento de la turbina de gas 100. Los álabes del distribuidor 130 y los álabes de rodete 120 del primer escalón de la turbina 112 visto en sentido de la corriente del medio de trabajo 113 sufren la mayor carga térmica, junto a las piedras de blindaje térmico que recubren la cámara de combustión anular 110. Para resistir a las temperaturas reinantes éstas pueden ser refrigeradas con medios refrigerantes. Del mismo modo los sustratos pueden presentar una estructura orientada, es decir, son monocristales (estructura SX) o presentan sólo granos orientados longitudinalmente (estructura DS). Como material de los componentes de la cámara de combustión 110, especialmente, de los álabes de turbinas 120, 130 se utilizan superaleaciones basadas en hierro, cobalto o níquel. Dichas superaleaciones se conocen, por ejemplo, por las memorias EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949.

El álabe del distribuidor 130 presenta un pie de álabe del distribuidor (no representado aquí), orientado a la carcasa interior 138 de la turbina 108 y una cabeza del álabe del distribuidor en el lado opuesto al pie del álabe del

ES 2 368 005 T3

distribuidor. La cabeza del álabe del distribuidor está orientada al rotor 103 y fijada en un aro de sujeción 140 del estator 143.

REIVINDICACIONES

- 1. Polvo cerámico que contiene sólo una fase pirocloro de la fórmula aditiva Ax- ByOz con x, y ≈2, z ≈7 y un óxido secundario CrOs con r, s > 0, especialmente, con una proporción de óxido secundario de 0,5 % a 10 % en peso, en donde C = hafnio (Hf) o C = circonio (Zr),
- 5 en donde B =hafnio (Hf) o B =circonio (Zr),

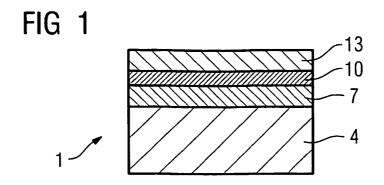
 $y C \neq B$.

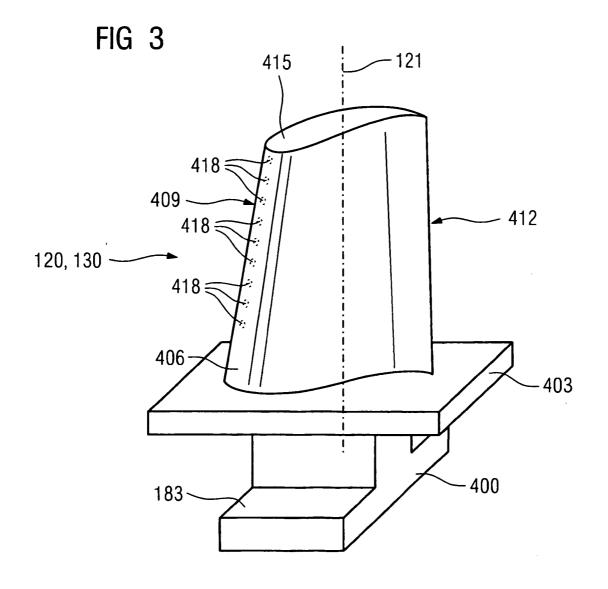
- 2. Polvo cerámico acorde a la reivindicación 1, en donde A = gadolinio (Gd).
- **3.** Polvo cerámico acorde a la reivindicación 1, que presenta, como máximo, 3% en peso, especialmente, como máximo, 2 % en peso y especialmente 1,5 % en peso a 2,5 % en peso de un óxido secundario.
- 4. Polvo cerámico acorde a la reivindicación 1, que presenta, como máximo, 8% en peso, especialmente, como máximo, 6 % en peso y especialmente 5 % en peso a 7 % en peso de un óxido secundario.
 - 5. Polvo cerámico acorde a la reivindicación 1 o 3, en donde el óxido secundario es óxido de hafnio (HfO₂).
 - 6. Polvo cerámico acorde a la reivindicación 1 o 4, en donde el óxido secundario es óxido de circonio (ZrO₂).
 - 7. Polvo cerámico acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta, como coadyuvante de sinterización:
- 15 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,
- 20 hasta 0,08 % en peso de óxido de titanio.
 - 8. Polvo cerámico acorde a una de las reivindicaciones anteriores, que sólo presenta un óxido secundario CrOs.
 - **9.** Polvo cerámico acorde a una de las reivindicaciones anteriores, que sólo presenta dos óxidos secundarios CrOs y C'_{r'}O_{s'}.
- **10.** Polvo cerámico acorde a una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el óxido secundario o los óxidos secundarios sólo se encuentran en forma de óxido.
 - **11.** Polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el cual el óxido secundario o los óxidos secundarios se encuentran en su totalidad como cristal mixto.
 - **12.** Polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el cual el óxido secundario o los óxidos secundarios se encuentran en forma de óxido o de cristal mixto.
- 30 **13.** Polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, que consiste en fases pirocloro A₂B₂O₇, óxidos y coadyuvantes de sinterización.
 - **14.** Polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, que consiste en fases pirocloro, óxidos secundarios y sin coadyuvantes de sinterización acorde a la reivindicación 7.
- **15.** Capa cerámica (13), obtenida a partir de un polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 14, especialmente, conformada exclusivamente por el polvo cerámico acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores 1 a 14.
 - **16.** Sistema de capas, que presenta un sustrato (4) y una capa cerámica (13) acorde a la reivindicación 19, que conforma, especialmente, la capa exterior (13).

- **17.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 16, que presenta una capa metálica adherente (7), que presenta (7), especialmente, una aleación de NiCoCrAIX, sobre todo, que consiste en ella.
- **18.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 16 o 17, que cuente con una capa cerámica interior (10), especialmente, sobre la capa metálica adherente (7), sobre todo, una capa de óxido de circonio estabilizada, especialmente, una capa de óxido de circonio estabilizada con itrio, en donde en la capa cerámica interior (10) se encuentre la capa cerámica (13).

5

- **19.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 10 % y 50 %, especialmente, entre 10 % y 40 %, del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
- 20. Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 10 % y 30% del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
 - 21. Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 20% y 40% del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
- **22.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 50 % y 90 %, especialmente, entre 60 % y 90 %, del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
 - 23. Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 70 % y 90 % del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
- **24.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de entre 60 % y 80 % del grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13).
 - **25.** sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 18 a 24, en donde la capa interior (10) presenta un grosor de capa de 100 μ m a 200 μ m, especialmente, de 150 μ m \pm 50 μ m.
- **26.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 17, en donde la capa metálica adherente (7) presenta una composición (en % en peso) de11 % 13 % de cobalto, 20 % 22 % de cromo, 10,5 % -11,5 % de aluminio, 0,3 % 0,5 % de itrio, 1,5 % 2,5 % de renio y un resto de níquel, especialmente, que consiste en ello.
 - **27.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 17, en donde la capa metálica adherente (7) presenta una composición (en % en peso) de 24 % 26% de cobalto, 16% 18% de cromo, 11 % de aluminio, 0,3 % 0,5 % de itrio, 1 % 1,8 % de renio y un resto de níquel, especialmente, que consiste en ello.
- **28.** Sistema de capas acorde a la reivindicación 18, en donde la capa de óxido de circonio estabilizada con itrio presenta 6 % 8 % en peso de itrio.
 - **29.** Sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 18 a 25, en el cual el grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13) es de, al menos, 300 μm, especialmente, de 300 μm.
 - **30.** Sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 18 a 25, en el cual el grosor de capa total de la capa interior (10) y de la capa exterior (13) es de, al menos, 450 μm, especialmente, de 450 μm.
- 35 **31.** Sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones 18 a 25, en el cual el grosor de capa total es de, como máximo 600 μm, especialmente, como máximo, 800 μm.
 - **32.** Sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores, que consiste en un sustrato (4), una capa metálica (7), una capa cerámica interior (10) y una capa cerámica exterior (13).
- 33. Sistema de capas acorde a una o múltiples de las reivindicaciones anteriores, que consiste en un sustrato (4), una capa metálica (7), una capa de óxido sobre la capa metálica (7) una capa cerámica interior (10) y una capa cerámica exterior (13).





(1)	L					Compo	Composición química en %	, nimica	% ue				
Material	ပ	ప	Ë	సి	Mo	>	Та	NP	A	Ti	8	72	Ξ
aleación de precisión	n a base	de Ni											
GTD 222	0.10	22.5	Rest	19.0		2.0	1.0		1.2	2.3	800.0		
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				5.9	2.9	900.0	0.05	
IN 738 LC	0.10	16.0	Rest	8.5	1.7	5.6	1.7	6.0	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	9.5	0.5	9.5	3.2		5.6	0.7	0.015	0.05	1.40
CMSX · 2	> 000	8.0	Rest	4.6	9.0	8.0	0.9		5.6	1.0	<.003	<.0075	
CMSX · 3	> 000	8.0	Rest	4.6	9.0	8.0	0.9		9.6	1.0	<.003	<.0075	0.10
CMSX · 4		0.9	Rest	10.0	9.0	0.9	0.9		9.6	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	> 000	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	
aleación de precisión	n a base	de Co											
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	09.0	
CM 247	0.07	8.3	Rest	10.0	0.5	9.5	3.2		5.5	0.7			1.5
		Re	Rest = Resto	sto									

FIG 2

FIG 4

