

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 245**

51 Int. Cl.:
C23C 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09720321 .0**
96 Fecha de presentación: **13.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2260120**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **Procedimiento para formar un revestimiento protector que contiene aluminio y circonio sobre una pieza metálica**

30 Prioridad:
14.03.2008 FR 0801422

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.08.2012

73 Titular/es:
Snecma
2 Boulevard du Général Martial Valin
75015 Paris, FR

72 Inventor/es:
BROSSIER, Jérôme;
CADORET, Yannick;
MENUHEY, Justine y
PASQUET, Annie

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 245 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

Procedimiento para formar un revestimiento protector que contiene aluminio y circonio sobre una pieza metálica.

La presente invención concierne al depósito de un revestimiento protector a base de aluminio sobre una pieza metálica. Ésta se refiere de modo más particular a la aplicación de un revestimiento de este tipo sobre piezas de turbomáquina, especialmente de motor de turbina de gas.

Un motor de turbina de gas, tal como es utilizado para la propulsión en el ámbito aeronáutico comprende una entrada de aire atmosférico que comunica con uno o varios compresores, de los cuales generalmente una sopla, arrastrados en rotación alrededor de un mismo eje. El flujo primario de este aire tras haber sido comprimido alimenta a una cámara de combustión dispuesta anularmente alrededor de este eje y es mezclado con un carburante para facilitar gases calientes aguas abajo a una o varias turbinas a través de las cuales estos se expanden, arrastrando los rotores de turbina a los rotores de compresión. Los motores funcionan a una temperatura de los gases motores en la entrada de turbina que se intenta tan elevada como sea posible teniendo en cuenta las características que le están asociadas. Con este objetivo, los materiales son seleccionados para resistir estas condiciones de funcionamiento y las paredes de las piezas barridas por los gases calientes, tales como los distribuidores o las aletas móviles de turbina, están provistos de medios de enfriamiento. Por otra parte, en razón de su constitución metálica de superaleación a base de níquel o de cobalto, es necesario también prevenir a estos de la erosión y de la corrosión, generadas por los constituyentes de los gases motores a estas temperaturas.

Un medio conocido para asegurar la protección de estas piezas es disponer un revestimiento a base de aluminio sobre las superficies susceptibles de agresión por los gases. El aluminio se fija al substrato por interdifusión metálica y forma una capa protectora de óxido en superficie. El espesor del revestimiento es del orden de algunas decenas de micras.

La presente invención se refiere a la técnica, en sí conocida, de depósito del aluminio en fase de vapor o también designada aluminización por depósito en fase de vapor. De acuerdo con el procedimiento, se disponen las piezas que hay que tratar en el interior de un recinto semiestanco en el interior del cual la atmósfera está constituida por una mezcla de un gas inerte o reductor, por ejemplo argón o hidrógeno, y por un gas activo que comprenda un halogenuro de aluminio. A la temperatura de reacción, entre 900 °C y 1150 °C, el halogenuro se descompone en la superficie de la pieza en halógeno gaseoso y en aluminio que se difunde en el metal.

Se produce el halogenuro disponiendo en el interior del recinto, con las piezas que hay que tratar, un cemento donante de aluminio metálico o de aleación metálica de aluminio con uno o varios de los constituyentes metálicos, especialmente el cromo, del material que forma las piezas que hay que proteger, en presencia de gránulos de un compuesto de halógeno, cloro o flúor, que forman el activador. Se hace circular el gas inerte sobre el activador a una temperatura que permita la sublimación del halógeno que es arrastrado sobre el donante y con el cual reacciona para producir el halogenuro metálico que, a esta temperatura, está en forma de vapor.

Debiendo ser el activador gaseoso a la temperatura del revestimiento y no producir contaminantes, se eligen generalmente productos tales como el cloruro de amonio, el fluoruro de amonio o el bifluoruro de amonio. En presencia de hidrógeno o bajo gas neutro y a temperatura elevada, estas moléculas se descomponen en amoníaco y en halógeno. La temperatura de vaporización depende de la naturaleza de la sal halogenada elegida. Por ejemplo, ésta es de 340 °C para el cloruro de amonio. El activador solamente es utilizado para transportar con total seguridad un ácido halogenado al reactor donde debe efectuarse el depósito, es decir la caja semiestanca. El catión ligado a este halógeno (en este caso el amonio) es en consecuencia inútil.

El halogenuro se descompone a continuación en contacto con el substrato metálico que hay que revestir permitiendo el depósito de aluminio. En el transcurso de la aluminización, se instaura un proceso cíclico de depósito de aluminio que prosigue continuamente hasta que la actividad del aluminio de la superficie del substrato se haga igual a la impuesta por el cemento. El halógeno gaseoso es reformado. El revestimiento obtenido sirve eventualmente de capa intermedia entre el substrato metálico y una barrera de protección térmica de este substrato sobre el cual viene a aplicarse. El revestimiento permite también mejorar, tanto la resistencia de la barrera térmica en el substrato, como la capacidad de este último para conservar características de desgaste en caso de degradación de la barrera térmica.

Por otra parte, se conoce el efecto favorable del circonio sobre la adherencia de una capa de óxido sobre un substrato metálico, se forme esta capa por exposición al aire a alta temperatura o por depósito de una barrera térmica

En la patente FR 2853329, se describe un procedimiento de aluminización en fase vapor modificado de manera que permite la codeposición del aluminio y del circonio. El halogenuro de amonio del procedimiento APVS clásico es reemplazado al menos en parte por un compuesto de circonio cuya presencia se desea ver en el depósito en el estado de trazas.

Entre las sales de circonio susceptibles de desempeñar la función de un activador, se citan de modo no limitativo el cloruro de circonio $ZrCl_4$, el oxiclورو de circonio $ZrOCl_2$ y el fluorocirconato de amonio $(NH_4)_2ZrF_6$. Todas estas sales son gaseosas por encima de 250 °C. El oxiclورو de circonio es el activador preferido.

- 5 El principio del depósito permanece idéntico al del procedimiento APVS. Se deposita el cemento a base de aluminio o de aleación de aluminio y especialmente de cromo, en forma de granos de diámetro comprendido entre 1 mm y algunos cm, en una caja semiestanca apropiada. Las piezas que hay que revestir son dispuestas de modo que sean puestas en contacto con el halogenuro de aluminio gaseoso formado. El activador halogenuro de amonio es reemplazado todo o en parte por el oxiclورو de circonio. Se calienta el recinto en el cual esta colocada la caja hasta la temperatura del tratamiento APVS. Por encima de una cierta temperatura, el activador se evapora y forma un vapor rico en cloruro de circonio. Este último se descompone en la superficie del sustrato de superaleación de níquel o cobalto para formar, por una parte, circonio en el estado metálico y, por otra, un ácido halogenado disponible para formar en el cemento donante un halogenuro de aluminio. El circonio depositado en la superficie del sustrato se difunde a continuación en el revestimiento beta-NiAl en curso de formación para dar un intermetálico enriquecido como media entre 300 ppm y 1000 ppm (partes por millón) de circonio en el depósito.
- 10
- 15 La invención se refiere a un procedimiento mejorado de aluminización por depósito en fase de vapor de este tipo con codeposición de circonio, que permite especialmente gobernar la concentración de Zr en el depósito.
- El procedimiento de la invención para formar en la superficie de una pieza metálica un revestimiento protector que contiene aluminio y circonio, comprende la puesta en contacto de la citada pieza y un cemento de aleación de aluminio, a una temperatura de tratamiento con una atmósfera que contiene un gas activo que,
- 20 por una parte, reacciona con el cemento para formar un halogenuro de aluminio gaseoso, el cual se descompone en contacto con la pieza depositando en ella aluminio metálico,
- por otra, contiene $ZrOCl_2$ que se descompone en contacto de la pieza depositando en ella el metal Circonio, y está formado por vaporización de gránulos de $ZrOCl_2$ sólido a temperatura ambiente.
- 25 El procedimiento está caracterizado por el hecho de que se calientan progresiva y conjuntamente la pieza, el cemento y los gránulos de $ZrOCl_2$ en un recinto desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de tratamiento con un escalón a 400 °C \pm 200 °C o de modo más particular 500 °C \pm 100 °C.
- Preferentemente, la duración del escalón de calentamiento es de 5 minutos a 30 minutos, se calienta progresivamente a una velocidad de subida de temperatura comprendida entre 4 °C por minuto y 20 °C por minuto.
- 30 La ventaja del procedimiento de la invención es controlar la cantidad de circonio depositado. El escalón permite, por una parte, una buena homogeneización de la atmósfera de circonio con reacciones químicas completas, por otra, la subida rápida de temperatura tras la descomposición permite el depósito simultáneo de aluminio y de circonio.
- De acuerdo con una variante, se añade un halógeno o un halogenuro de amonio en el recinto: NH_4Cl , NH_4F y NH_4F , HF. En este caso hay que asegurarse de que la relación $ZrOCl_2/NH_4F$ por ejemplo sea una relación de 1 a 20.
- 35 La pieza contiene al menos níquel que se combina con el aluminio para formar en el revestimiento un compuesto intermetálico NiAl en el cual el aluminio es parcialmente sustituido por el circonio. De modo más particular, la pieza es de superaleación a base de níquel o de cobalto.
- Preferentemente, el cemento de aleación de aluminio comprende cromo. La aleación comprende además preferentemente del 20% al 30% de aluminio.
- 40 La atmósfera está formada, además del gas activo, por un gas inerte o reductor tal como el argón o el hidrógeno y la temperatura de tratamiento está comprendida entre 950 °C y 1200 °C y preferentemente aproximadamente 1080 °C.
- El procedimiento es particularmente ventajoso en el caso en que se forme una subcapa aluminizada de una barrera térmica tal como la formada de acuerdo con la técnica presentada por ejemplo en la patente EP 1473378.
- 45 El aluminio en la interfaz de la barrera térmica se combina con el oxígeno para formar alúmina que, cuando la capa es demasiado gruesa fragiliza la adherencia de la barrera térmica en la subcapa. El circonio en la subcapa en la interfaz metal óxido ralentiza el crecimiento de la capa de alúmina y favorece así la adherencia de la capa cerámica.
- Otras características y ventajas se deducirán de la descripción que sigue refiriéndose a las figuras anejas.
- La figura 1 es un gráfico que representa la evolución en temperatura de un procedimiento de acuerdo con la invención.

ES 2 386 245 T3

Las figuras 2 y 3 son dos gráficos que representan dos ejemplos de evolución de la tasa de circonio en función del espesor de la capa aluminizada.

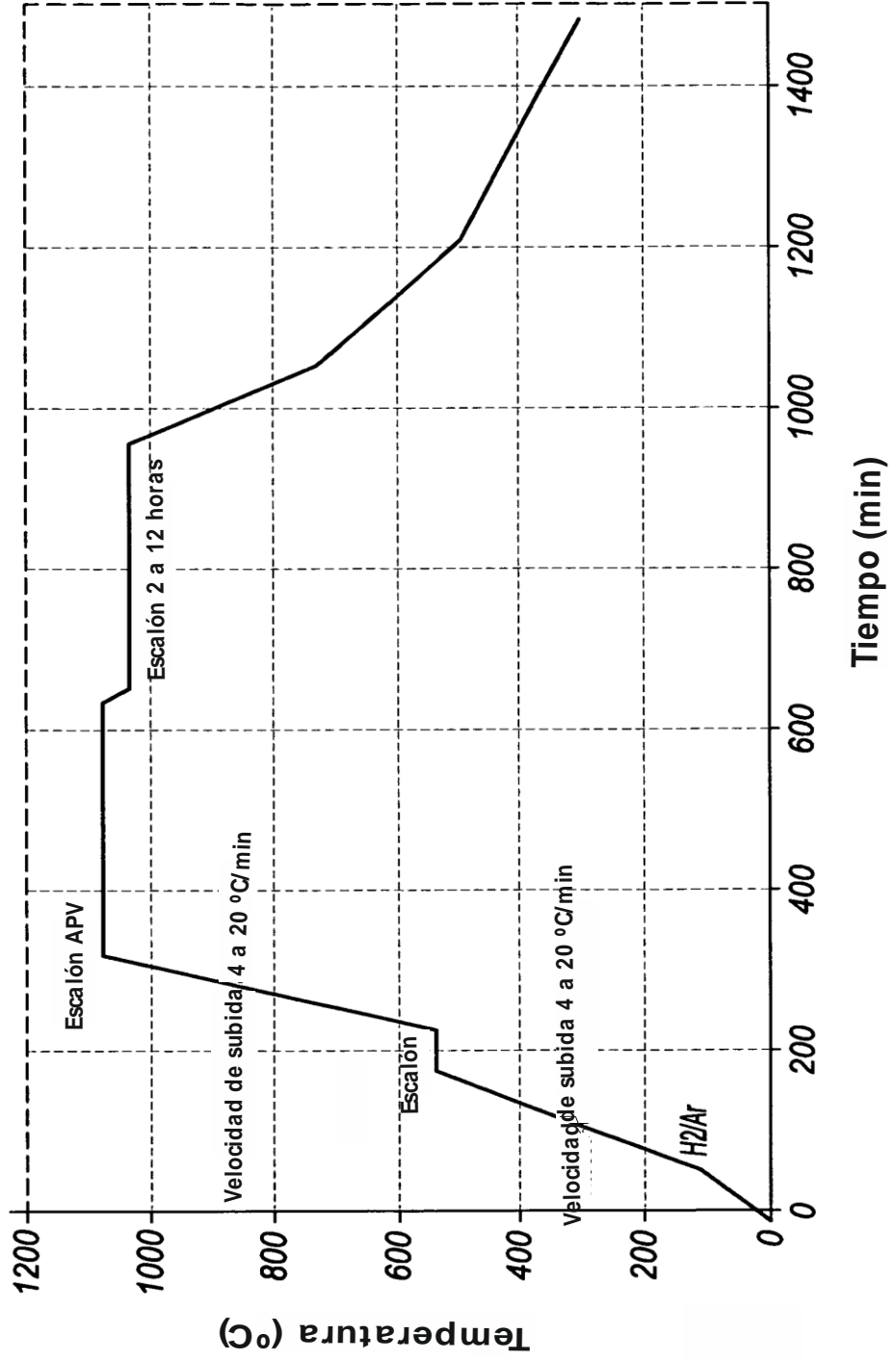
Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento se aplica ventajosamente al tratamiento de los álabes móviles de turbina o a las aletas de distribuidor.

- 5 Se dispone, con las piezas que hay que tratar, un cemento donante de aluminio constituido por una aleación de cromo-aluminio en una caja, colocada a su vez en el interior de un recinto cerrado de manera que pueda trabajar en atmósfera controlada. Se ha utilizado un cemento con 30% de aluminio. Otros contenidos de aluminio permiten la obtención de revestimientos de diferentes estructuras y de diferentes espesores.
- 10 Se coloca igualmente oxiclورو de circonio que forma el activador, que es sólido a temperatura ambiente, en proporción con respecto al cemento de algunos tantos por ciento, de modo más preciso entre el 0,1% y el 5%.
- El recinto es a continuación purgado antes de la introducción del gas que constituye la atmósfera inicial, argón o el hidrógeno.
- 15 El ciclo de tratamiento comprende, como puede verse en el gráfico anejo, una primera etapa de calentamiento. La subida en temperatura es progresiva. De acuerdo con la invención, la velocidad de subida en temperatura está comprendida entre 4 °C por minuto y 20 °C por minuto. Cuando la temperatura llega a 500 °C aproximadamente, se mantiene ésta constante durante una duración comprendida entre 5 minutos y 30 minutos de manera que se asegure la vaporización de los gránulos de oxiclورو de circonio. La subida de temperatura tras la descomposición es determinada de manera que se asegure el depósito de circonio con el del aluminio.
- 20 Cuando el recinto ha alcanzado la temperatura de tratamiento de aluminización, comprendida entre 1080 °C y 1180 °C, se mantiene ésta durante 4 horas a 16 horas de modo que permita el depósito del aluminio y su difusión en la pieza. Al mismo tiempo se produce el depósito de circonio de manera que se forme una capa superficial. El circonio está concentrado en la primera capa.
- 25 En las figuras 2 y 3, se han representado dos ejemplos de concentraciones de Zr, dadas en ppm, en función del espesor, dado en μm , desde la superficie de la pieza tratada de acuerdo con la invención. La evolución de la tasa es función de parámetros tales como la cantidad de activador, la atmósfera, la temperatura de escalón, y la velocidad de subida de temperatura. Se observa en los dos casos un pico de concentración de circonio que puede situarse en diferentes lugares en el espesor de la capa aluminizada en función de los parámetros anteriores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para formar en la superficie de una pieza metálica un revestimiento protector que contiene aluminio y circonio, en el cual se ponen en contacto la citada pieza y un cemento de aleación de aluminio, a una temperatura de tratamiento, con una atmósfera que contiene un gas activo que reacciona con el cemento para formar un halogenuro de aluminio gaseoso, el cual se descompone en contacto con la pieza depositando en ella aluminio metálico, conteniendo el gas activo $ZrOCl_2$ que se descompone en contacto con la pieza depositando en ella el metal Zr, y que está formado por vaporización de gránulos de $ZrOCl_2$ sólido a temperatura ambiente, caracterizado por el hecho de que se calientan progresiva y conjuntamente la pieza, el cemento y los gránulos de $ZrOCl_2$ en un recinto desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de tratamiento con un escalón a $400\text{ °C} \pm 200\text{ °C}$.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el escalón está a una temperatura de $500\text{ °C} \pm 100\text{ °C}$.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la duración del escalón de calentamiento es de 5 minutos a 30 minutos.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el cual se calienta progresivamente a una velocidad de subida de temperatura comprendida entre 4 °C por minuto y 20 °C por minuto.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el citado gas activo contiene además al menos un halogenuro de amonio.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente en el cual la relación entre $ZrOCl_2$ y el halogenuro de amonio es superior a 1 y en particular inferior a 20.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el cual la pieza contiene al menos níquel que se combina con el aluminio para formar en el revestimiento un compuesto intermetálico NiAl en el cual el aluminio es parcialmente sustituido por el circonio.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, en el cual la pieza es de superaleación a base de níquel o de cobalto.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el citado gas activo contiene al menos un halógeno
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la aleación de aluminio comprende cromo.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la citada atmósfera está formada, además del gas activo, por un gas inerte o reductor tal como el argón o el hidrógeno.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la citada temperatura de tratamiento está comprendida entre 950 °C y 1200 °C y preferentemente 1080 °C .

Ciclo APV para sub-capa NiAlZr



Evolución de la tasa de Zr en función del espesor de la capa aluminizada

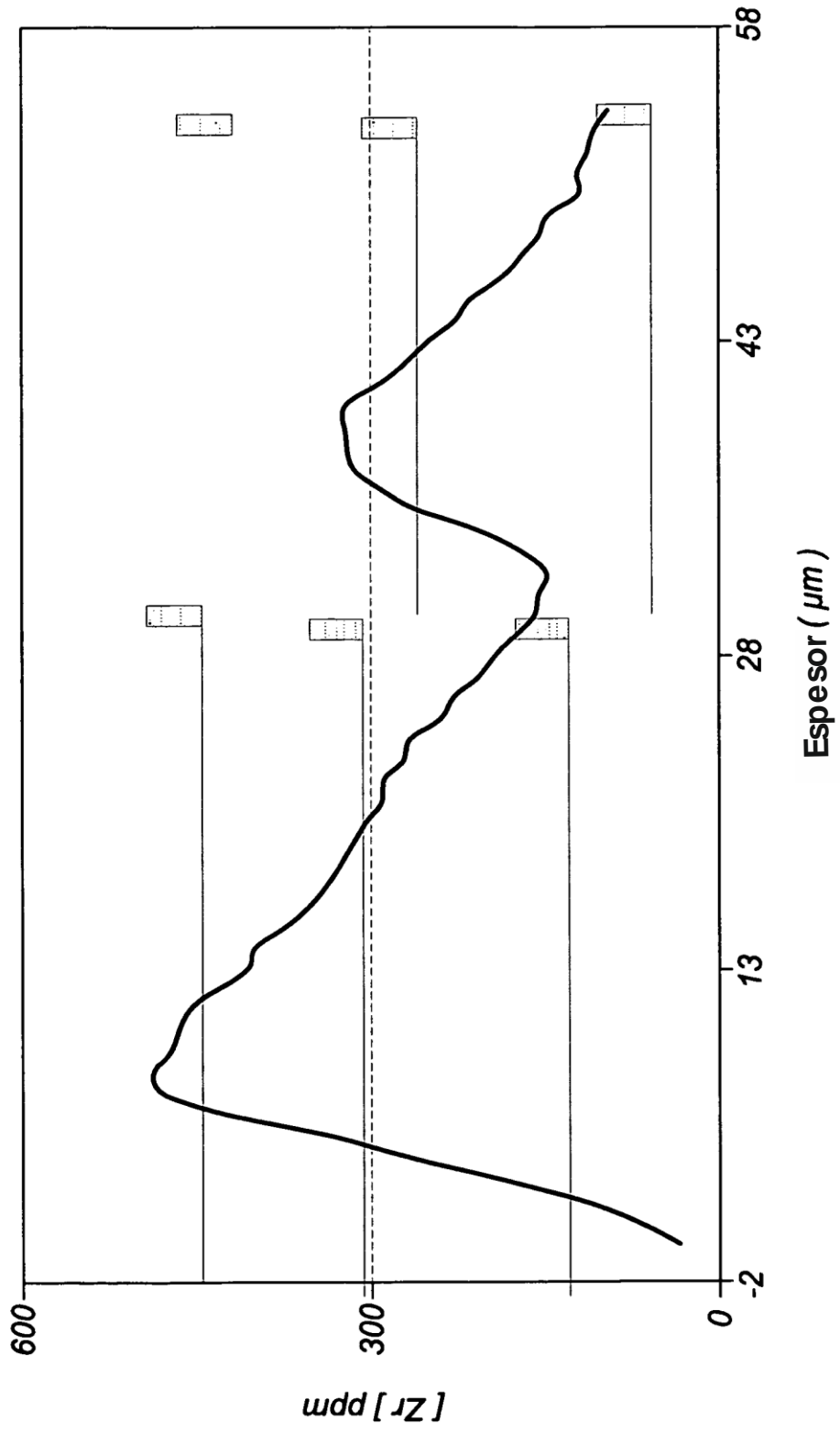


Fig. 2

Evolución de la tasa de Zr en función del espesor de la capa aluminizada

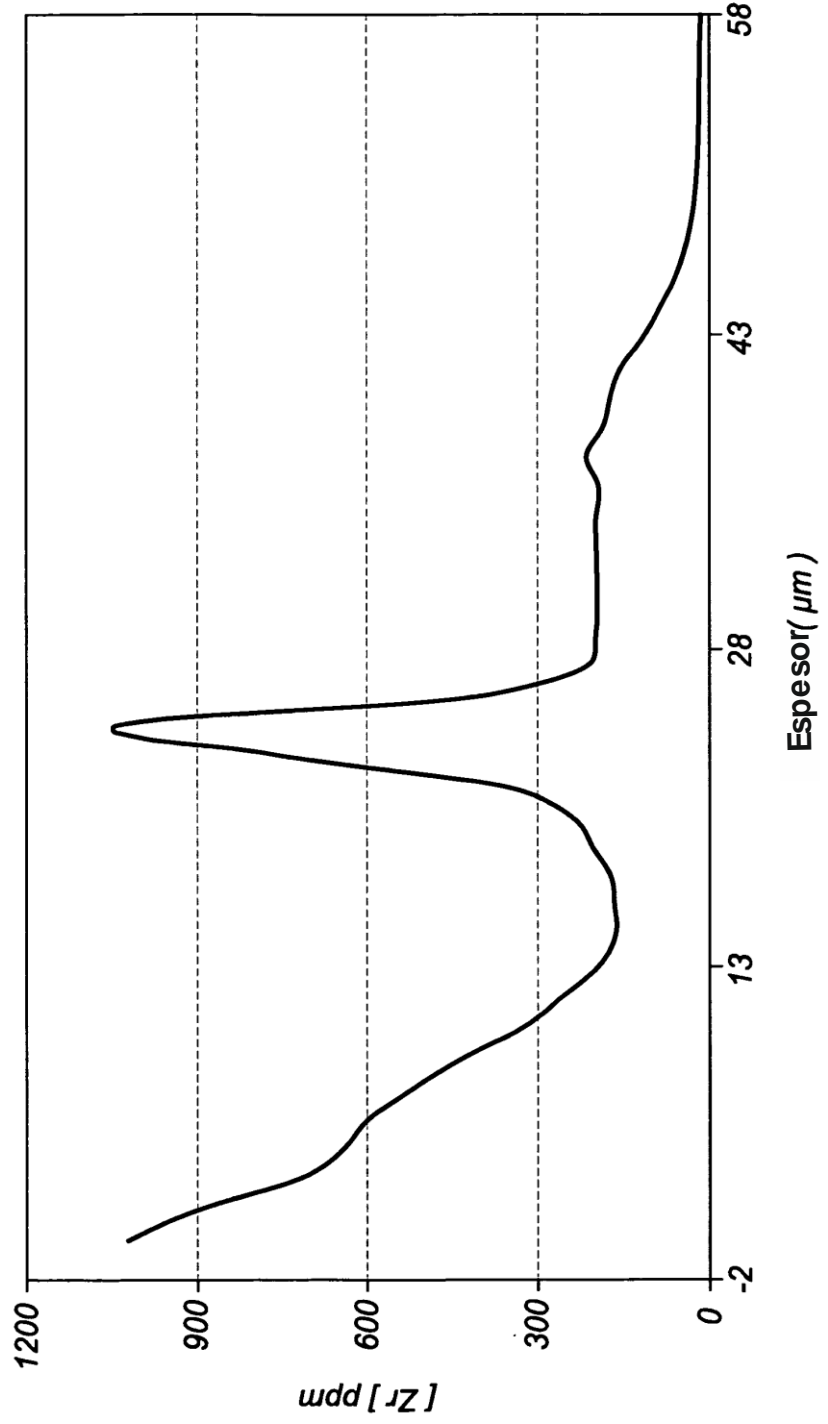


Fig. 3