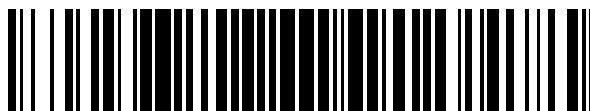


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 771**

51 Int. Cl.:  
**C23C 18/12** (2006.01)  
**F01D 5/28** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05112620 .9**
- 96 Fecha de presentación: **21.12.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1679390**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Procedimiento para formar una capa protectora sobre un sustrato de turbina metálico**

30 Prioridad:  
**11.01.2005 IT TO20050008**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**AVIO S.P.A. (100.0%)  
STRADA DEL DROSSO, 145  
10135 TORINO, IT**

72 Inventor/es:  
**BADINI, CLAUDIO;  
FINO, PAOLO;  
BIAMINO, SARA;  
SABBADINI, SILVIA y  
ZANON, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 389 771 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 una capa protectora sobre un sustrato de turbina metálico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para formar una capa protectora con las funciones de proteger frente a oxidación y corrosión y de actuar como una barrera térmica sobre un sustrato de turbina metálico, y también se refiere al sustrato de turbina metálico que se produce por medio del procedimiento.

10 Las turbinas que se usan en el campo aerospacial están sujetas a unos esfuerzos térmicos considerables debido a las altas temperaturas de 1.400 °C y superiores que alcanzan los productos de combustión que se forman en los motores de turbina. Si se alcanzan tales temperaturas, los componentes metálicos de la turbina, particularmente los álabes, que en general consisten en superaleaciones a base de níquel, pueden estar sujetos a fenómenos de deformación estructural y de corrosión y oxidación que puedan afectar de forma adversa a su funcionamiento.

15 Hay una forma conocida de formar una capa protectora sobre las superficies de los componentes metálicos, para actuar como una barrera térmica con el fin de proteger las turbinas frente a las altas temperaturas de funcionamiento.

20 En la actualidad, los procesos conocidos y ampliamente usados para formar una capa protectora se denominan "pulverización de plasma atmosférico", que también se conoce por el acrónimo "APS", y al que se hace referencia de esta forma en el siguiente texto, y "deposición física en fase de vapor asistida por haz de electrones", que se conoce también por el acrónimo "EB-PVD" y al que se hace referencia de esta forma en el siguiente texto.

25 En el procedimiento de APS, se hace que un flujo de un primer gas inerte, por ejemplo argón, entre en contacto con las superficies de unos electrodos que dan lugar a que el gas se ionice. El gas ionizado que se produce de este modo, que también se denomina "plasma", se pulveriza en una cámara en la que se introduce de forma simultánea, a través de un tubo de entrada, el polvo del material que va a formar la capa protectora, suspendido en un flujo de un segundo gas inerte. Cuando el plasma de alta temperatura entra en contacto con el polvo, el mismo funde este último para formar gotitas. Las gotitas que se producen de esta forma se pulverizan sobre la superficie que va a recubrirse.

30 Este procedimiento de deposición posibilita que se obtengan unas capas protectoras con una conducción de calor muy baja, si bien, debido a la estructura del material que forma la capa protectora, tiene una resistencia muy baja a la fatiga térmica en comparación con las barreras térmicas que se producen por el procedimiento de EB-PVD; de hecho, ésta tiende a desmenuzarse si se somete repetidamente a altas temperaturas.

Además, el procedimiento de APS proporciona buenos resultados sólo si la capa protectora se aplica a unas superficies con un alto grado de rugosidad.

40 Un ejemplo de tal procedimiento de APS se da a conocer por Gadow R. y col. "Lanthanum hexaaluminate - novel thermal barrier coatings for gas turbine applications - Materials and prozendevelopment" en Surface and Coating Technology 151-152 (2002) 392-399.

45 En el procedimiento de EB-PVD, el material que va a constituir la capa protectora se encuentra en forma de polvo colocado en un crisol, o se encuentra en forma de lingote. Por medio de un cañón que produce unos haces de electrones de alta energía, el material se vaporiza por los haces de electrones y a continuación se condensa sobre la superficie que va a recubrirse.

50 Este procedimiento proporciona unas capas protectoras que tienen unas características que son las opuestas de las que se obtienen mediante el procedimiento de APS, y de hecho estas capas tienen una alta resistencia a esfuerzos tanto térmicos como mecánicos, pero también tienen una alta conductividad térmica. Una desventaja adicional de este procedimiento de deposición radica en los muy altos costes del equipo usado.

55 Finalmente, tanto los procedimientos de APS como los de EB-PVD generan unas capas protectoras con una estructura áspera; en otras palabras, bajo examen micrográfico se encuentra que éstos tienen unos grandes tamaños de partícula y, debido al procedimiento mediante el que se lleva a cabo la deposición, éstos no pueden usarse para producir capas protectoras sobre ninguna cavidad microscópica o falta de uniformidad que pueda haberse formado sobre el sustrato metálico.

60 El documento EP1170251 da a conocer un proceso y una composición para formar una película fina de óxido de metal que contiene una sal de una amina y un complejo de metal formado por un ligando que tiene 5 o menos coordinaciones y un compuesto de metal se proporciona.

65 El documento US 6001416 da a conocer una película fina de óxido que comprende un óxido representado por AB<sub>3</sub>, en la que A comprende por lo menos un elemento que está seleccionado del grupo que consiste en los grupos IA, IIA, IIIA, IVB y VB de la tabla periódica, y B comprende por lo menos un elemento que está seleccionado del grupo

que consiste en los grupos IVA y VA de la tabla periódica, en la que dicha película fina de óxido tiene una estructura mixta en la que están dispersos granos de cristal en una fase amorfa o una fase de grano ultrafino.

5 El documento US 5318800 da a conocer un procedimiento de formación de unos revestimientos de óxido de metal térmicamente estables de alta temperatura resistentes a aberraciones y sin agujeros de escala micrométrica y submicrométrica uniformes delgados sobre metal, aislamiento y otros sustratos, que implica la aplicación de una disolución de precursor de complejo de metal polímero en el sustrato y la calcinación adecuada para la oxidación del metal y el revestimiento a la vez que se queman todas las trazas del polímero.

10 En el documento US 5955145 se proporciona un proceso para formar un artículo revestido que tiene un revestimiento resistente a desgaste que minimiza la generación y los efectos del desgaste por residuos.

Ninguna de las patentes anteriores soluciona los problemas que se mencionan anteriormente.

15 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, la provisión de un procedimiento para formar una capa protectora que soluciona los problemas que se describen anteriormente. En particular, sería preferible encontrar un procedimiento para depositar una capa protectora que resista no sólo las altas temperaturas, sino también los esfuerzos mecánicos, a la vez que tiene una baja conductividad térmica y es fiable y económico.

20 De acuerdo con la presente invención, el presente objeto se consigue por medio de un procedimiento para formar una capa protectora sobre un sustrato de turbina metálico de acuerdo con la reivindicación 1.

25 El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede usarse para obtener una capa protectora que proporciona una protección térmica, que consiste en un material de cerámica poroso a base de óxidos cerámicos puros o mixtos. Preferiblemente, la capa protectora comprende un óxido que está seleccionado del grupo que consiste en  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2+Y_2O_3$ ,  $ZrO_2+CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+SiO_2$ ,  $Al_2O_3+TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $BaZrO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $LaMgAl_{11}O_{19}$ ,  $LaMnAl_{11}O_{19}$ .

30 Incluso más preferiblemente, la capa protectora comprende  $LaMnAl_{11}O_{19}$ .

35 En el procedimiento para formar una capa protectora sobre un sustrato de turbina metálico de acuerdo con la presente invención, se prepara una disolución acuosa, en esa disolución puede disolverse fácilmente una sal o un alcóxido que tiene un catión que puede actuar como un precursor, en otras palabras, que puede formar el óxido cerámico sobre la superficie de dicho sustrato metálico.

Un segundo componente, que comprende por lo menos una sustancia que está seleccionada del grupo que consiste en urea, hidrazina y sus derivados, azina y sus derivados, se disuelve a continuación en la disolución acuosa.

40 El sustrato metálico se pone a continuación en contacto con la disolución y se calienta a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 800 °C, preferiblemente de 500 °C a 700 °C, hasta que, después de que el disolvente se ha volatilizado, se inicia una reacción fuertemente exotérmica para formar una capa de óxido delgada sobre la superficie del sustrato metálico.

45 Preferiblemente, el primer componente es una sal inorgánica que comprende un anión que está seleccionado del grupo que consiste en nitrato, nitrito, sulfato, haluro, acetato, carboxilato, citrato, en otras palabras, sales solubles en disoluciones acuosas.

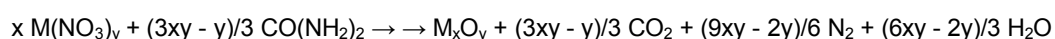
Preferiblemente, el primer componente comprende un nitrato.

50 Incluso más preferiblemente, el primer componente está seleccionado del grupo que consiste en nitrato de aluminio, nitrato de manganeso, nitrato de lantano, nitrato de itrio, nitrato de circonio, nitrato de cerio, nitrato de bario, siendo estos componentes capaces de formar unos óxidos cerámicos óptimos sobre sustratos metálicos para turbinas.

55 Como alternativa, también es posible usar unas sales que pueden descomponerse por calor, tal como oxisulfato de titanio o alcóxidos, por ejemplo tetraetilortosilicato.

El segundo componente es, preferiblemente, urea.

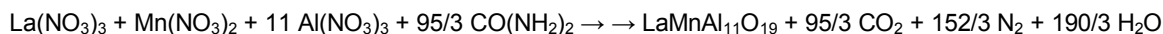
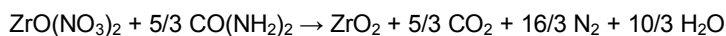
60 Una reacción sumamente exotérmica tiene lugar entre el primer componente y el combustible sacrificial; si la reacción tiene lugar entre un nitrato y urea, ésta es del siguiente tipo:



en la que M es el precursor del óxido que va a formarse como la capa protectora sobre el sustrato metálico.

65

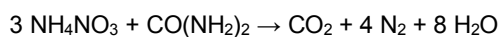
Si las sales que se usan como el primer componente son nitratos de Zr, La y Al, la reacción se vuelve:



5 La reacción, que se inicia térmicamente, es autosostenida debido a la alta exotermicidad y se completa en unas pocas décimas de segundo con la formación del producto de cerámica sólido y la emisión de especies gaseosas tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ . El combustible sacrificial puede experimentar una descomposición térmica parcial antes del inicio de la reacción principal con la formación de productos que reaccionan con las sales mediante reacciones secundarias, que en todos los casos conducen a la formación del producto de cerámica sólido y a especies gaseosas tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , y óxidos de nitrógeno.

10 La disolución puede comprender también un tercer componente que actúa como un adyuvante, por ejemplo nitrato de amonio, que reacciona de forma exotérmica con el combustible sacrificial para aumentar tanto la temperatura como la cantidad de gas emitido.

15 Preferiblemente, la reacción de adyuvante tiene lugar con urea, y en particular, si el adyuvante es nitrato de amonio, tiene lugar la siguiente reacción:



20 La presencia de nitrato de amonio puede requerir el uso de unas cantidades adicionales de combustible, no necesariamente en una cantidad estequiométrica, debido a que cualquier nitrato de amonio en exceso, así como cualquier combustible en exceso, se retira durante la síntesis por la descomposición y formación de productos gaseosos. El combustible sacrificial se usa por lo tanto en una cantidad estequiométrica para reaccionar directamente con las sales precursoras o en una cantidad subestoequiométrica o superestoequiométrica, con la condición de que sea suficiente para iniciar y completar el proceso. Las dimensiones de las partículas de óxido que forman la capa metálica y el grado correspondiente de porosidad variarán de acuerdo con las proporciones de sal respecto a combustible y cualquier adyuvante usado.

30 El procedimiento para formar la capa protectora de acuerdo con la invención se aplica preferiblemente a presión atmosférica y la reacción tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 800 °C, un intervalo en el que el inicio tiene lugar y conduce a la formación de los óxidos que forman la capa protectora.

35 Para conseguir unos resultados óptimos, la superficie del sustrato metálico que va a recubrirse puede limpiarse de antemano, por ejemplo por chorro de arena, para promover la adhesión de la capa protectora al sustrato metálico, y calentarse previamente antes de ponerse en contacto con la disolución que contiene los reactivos.

40 De forma ventajosa, la etapa de poner la disolución en contacto con el sustrato metálico puede realizarse mediante pulverización con una pistola de pulverización, o por impregnación.

45 Generalmente, la secuencia de etapas del procedimiento se inicia con la limpieza de la superficie del componente metálico y a continuación comprende una etapa de calentamiento previo del componente en un horno y la deposición posterior de la disolución de reactivo sobre la superficie. Después de lo anterior, el sustrato se mantiene en el horno hasta que se completa la reacción. El sustrato se saca a continuación y se le aplica aire comprimido para retirar cualquiera de los productos de cerámica que no se hayan adherido suficientemente a la superficie.

50 La capa protectora que se obtiene es, en general, muy delgada, con un espesor de, por ejemplo, aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , pero la deposición de la capa protectora puede repetirse una serie de veces de una forma automática para producir unas capas protectoras finales del espesor deseado, preferiblemente en el intervalo de 100  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .

Un examen de las características del procedimiento de acuerdo con la presente invención revelarán con claridad las ventajas que éste proporciona.

55 En particular, el presente procedimiento puede usarse ventajosamente para depositar unas capas protectoras que puedan ser o bien amorfas o bien cristalinas, en las que los tamaños de partícula son del orden de micrómetros o del orden de nanómetros. De forma ventajosa, los estados cristalinos no están sujetos a procesos de desvitrificación, con posibles variaciones dimensionales, cuando el componente funciona a altas temperaturas. El procedimiento puede usarse también para la deposición de capas protectoras que se generan mediante la deposición sucesiva de una pluralidad de capas que pueden tener diferentes composiciones químicas. Además, las condiciones de reacción que se mantienen durante el proceso, la separación de las moléculas de los reactivos en la disolución, la rapidez de la síntesis y la evolución de unas cantidades considerables de gas conducen a la producción de partículas incluso hasta unos tamaños reducidos a nanométricos y permiten que se controle el grado de porosidad de la capa protectora.

65 Incluso más ventajosamente, el procedimiento de deposición de acuerdo con la presente invención puede usarse para obtener una capa protectora con una porosidad muy fina y uniformemente distribuida, que tiene unas

excelentes características con respecto al aislamiento térmico.

De forma ventajosa, haciendo que varíen las condiciones de funcionamiento del procedimiento ilustrado, por ejemplo haciendo que la temperatura y la cantidad de combustible sacrificial y nitrato de amonio varíen,, es posible obtener polvos que tienen un área superficial que varía en el intervalo de 3 a 300 m<sup>2</sup>/g.

De forma ventajosa, el procedimiento de deposición de acuerdo con la invención puede aplicarse también a poros excesivamente grandes o a cavidades que se forman por accidente en las primeras etapas de producción del sustrato.

De forma ventajosa, el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse también a unas temperaturas que no dañan la estructura del sustrato metálico.

Finalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención requiere el uso de un equipo muy simple y económico, tal como un horno de cámara con resistencias como los elementos de calentamiento, y es por lo tanto mucho más económico que los procedimientos de deposición conocidos. El procedimiento permite la introducción de unos tratamientos térmicos auxiliares adicionales, tanto en las etapas intermedias de la deposición como al final del presente proceso. Estos tratamientos pueden tener el fin de cristalizar el material de cerámica depositado, sinterizar la capa protectora y mejorar la unión de interfase con el sustrato metálico.

Un tratamiento de cristalización puede ser útil para estabilizar la estructura de la capa superficial, evitando de este modo la aparición de cambios estructurales y dimensionales durante la vida útil. Por ejemplo, el LaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> depositado por el procedimiento de APS es de naturaleza amorfa y, si se calienta posteriormente, muestra la formación de grandes cavidades y una disminución de la resistencia mecánica debido a la contracción causada por la cristalización. El procedimiento que se ha desarrollado tiene la ventaja de ser capaz de eliminar las cavidades debido a la cristalización y de consolidar la capa protectora con deposiciones adicionales.

La porosidad de la capa puede disminuirse adicionalmente mediante un tratamiento de sinterización final.

Un tratamiento térmico final puede mejorar la unión de interfase entre la capa protectora y el sustrato mediante la activación de los procesos de difusión.

Las temperaturas que van a usarse para la cristalización, sinterización y difusión dependen del tipo de material de cerámica que forma la capa protectora y puede especificarse cada cierto tiempo, siendo la única limitación la temperatura máxima que puede soportar el sustrato.

Finalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede automatizarse fácilmente; esto se debe a que el componente puede moverse continuamente a través de una serie de puestos que llevan a cabo las sucesivas etapas del procedimiento, a saber, la etapa de calentamiento previo, la pulverización de la disolución, la reacción y la aplicación de aire. Por último, la serie de puestos puede agruparse para formar un ciclo.

Características adicionales de la presente invención se harán evidentes mediante la siguiente descripción de un ejemplo, que se proporciona únicamente con fines ilustrativos y sin propósito restrictivo, de un procedimiento para depositar una capa protectora de hexaluminato de lantano.

La primera etapa es la formación de una disolución que contiene:

- 7,36 g de nitrato de aluminio;
- 0,33 g de nitrato de manganeso;
- 0,54 g de nitrato de lantano;
- 3,24 g de urea, y
- 5 ml de agua.

La disolución que se produce de esta forma se pulveriza, hasta que se consigue una humectación completa, sobre un sustrato metálico previamente calentado en un horno programado a una temperatura constante de 600 °C. El sustrato metálico tratado de esta forma se devuelve al horno a 600 °C durante dos minutos. El sustrato metálico se saca a continuación del horno y se le aplica aire comprimido con el fin de retirar el material en exceso, en otras palabras, el que no se ha adherido a dicho sustrato metálico. El procedimiento se repite 20 veces para producir una capa protectora con un espesor de 100 µm.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para formar una capa protectora sobre un sustrato de turbina metálico, **caracterizado por que** éste comprende las etapas de:
- 5
- preparar una disolución acuosa que comprende un primer componente que comprende por lo menos una sal o un alcóxido, por lo menos parcialmente soluble en agua, que tiene por lo menos un catión que puede actuar como un precursor de un óxido cerámico;
  - disolver en dicha disolución acuosa un segundo componente que comprende por lo menos una sustancia que está seleccionada del grupo que consiste en urea, hidrazina y sus derivados, azina y sus derivados, que actúa como combustible sacrificial;
  - poner el sustrato metálico en contacto con la disolución;
  - calentar el sustrato metálico hasta una temperatura en el intervalo de 300 °C a 800 °C hasta que, después de que el disolvente se ha volatilizado, una reacción fuertemente exotérmica se inicia térmicamente y conduce a la formación de óxidos que forman una capa protectora sobre la superficie de dicho sustrato metálico;
- 10
- 15
- y por el hecho de que la reacción para formar un óxido es autosostenida.
- 20
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho segundo componente es urea.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por que** dicha disolución acuosa comprende nitrato de amonio como el tercer componente.
- 25
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho primer componente es una sal que tiene un anión que está seleccionado del grupo que consiste en nitrato, nitrito, sulfato, haluro, acetato, carboxilato y citrato.
- 30
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicho primer componente es una sal que tiene un nitrato como su anión.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** dicha sal de nitrato comprende un elemento que está seleccionado del grupo que consiste en aluminio, manganeso, lantano, circonio, cerio, bario e itrio.
- 35
7. Sustrato de turbina metálico, que comprende una capa protectora porosa, **caracterizado por que** dicha capa protectora es un óxido de naturaleza cerámica que se produce de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 40
8. Sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** dicha capa protectora comprende un óxido que está seleccionado del grupo que consiste en  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2+Y_2O_3$ ,  $ZrO_2+CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+SiO_2$ ,  $Al_2O_3+TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $BaZrO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $LaMgAl_{11}O_{19}$ ,  $LaMnAl_{11}O_{19}$ .
- 45
9. Sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** dicha capa protectora se basa en  $LaMnAl_{11}O_{19}$ .