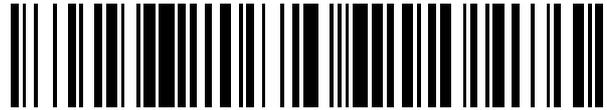


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 626**

51 Int. Cl.:

C23C 4/12 (2006.01)

C23C 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2002 E 02405095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 1260602**

54 Título: **Procedimiento para la generación de un sistema de capas de aislamiento térmico sobre un sustrato metálico**

30 Prioridad:

23.05.2001 CH 9552001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.05.2016

73 Titular/es:

**OERLIKON METCO AG, WOHLLEN (100.0%)
Rigackerstrasse 16
5610 Wohlen, CH**

72 Inventor/es:

**LOCH, MICHEL DR.-ING. y
BARBEZAT, GÉRARD**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 568 626 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 la generación de un sistema de capas de aislamiento térmico sobre un sustrato metálico

La invención se refiere a:

- 5
- un procedimiento para la generación de un sistema de capas de aislamiento térmico sobre un sustrato metálico de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1;
 - una aplicación de este procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 16 y 17; y a
 - los componentes descritos en las reivindicaciones 18 y 19.

10 Los mayores avances en la mejora de la capacidad de potencia de máquinas, como representan, por ejemplo, las turbinas, se consiguen con una elevación de la temperatura del proceso. Esto conduce a que los componentes metálicos de los elementos de construcción sean cargados por encima de los límites de su capacidad de potencia y no resistan su aplicación sin modificación o bien sin daño.

15 Es bien conocido que se emplean revestimientos, para proteger los componentes metálicos frente a estas cargas críticas. Así, por ejemplo, se emplean capas cerámicas de aislamiento térmico para reducir la conducción de calor entre el espacio del proceso y el componente, o capas metálicas para elevar la resistencia a la corrosión con gas caliente de los componentes metálicos en su superficie. Tales capas se fabrican desde hace años también por medio de revestimientos térmicos; actualmente son estado de la técnica.

20 Puesto que en los casos mínimos es suficiente una única capa para resistir – especialmente bajo carga alta – el ataque complejo de la carga, se aplican con preferencia sistema de capas de varias capas diferentes, poseyendo cada una de las capas unas propiedades que se caracterizan especialmente frente al ataque de la carga. Es muy típica la aplicación de una capa de óxido de circonio estabilizado como capa de aislamiento térmico sobre una capa metálica, que es resistencia a la corrosión de gas caliente, por ejemplo una capa de MCrAlY, en la que M representa un metal a base de Co, Ni o Fe. Esta capa se aplica con preferencia directamente sobre el componente a proteger.

25 En virtud de los requerimientos con respecto a la capacidad de potencia y a la duración de vida, han sido desarrolladas en el pasado otras capas, que se aplican adicionalmente al sistema de 2 capas “Óxido de circonio estabilizado / MCrAlY”. Puesto que entre la capa de MCrAlY y el sustrato se produce a altas temperaturas la difusión de átomos importantes de metal, se modifica la capa negativamente hasta que no puede cumplir ya su función. Para evitar esto, ha sido desarrollada una capa intermedia entre la capa de MCrAlY y el sustrato, que sirve o bien como bloqueo contra la difusión o como proveedor de átomos importantes de metal (designada a continuación como “capa de bloqueo”). Otra capa intermedia se emplea ya para la zona entre la capa de MCrAlY y la capa de aislamiento térmico, que reduce el ataque oxidativo sobre la capa de MCrAlY y provoca una mejora de la adhesión con la capa de aislamiento térmico.

30

35 Se conoce a partir del documento US-A-5 238 752 un sistema de capas de aislamiento térmico con un recubrimiento de adhesión intermetálica. El sistema de capas de aislamiento térmico está aplicado sobre un cuerpo de base metálico para una pala de grupo motopropulsor de vuelo a partir de una aleación de CR-Co-Fe. Como otros materiales para el cuerpo de base se mencionan aleaciones a base de Co y N. Directamente sobre este cuerpo de base se aplica una capa de adhesión intermetálica, en particular de un aluminido de Ni o un aluminido de Pt. En esta capa de adhesión se conecta una capa cerámica fina de óxido de aluminio, sobre la que se aplica la capa de aislamiento térmico propiamente dicha, en particular de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio. La capa de aislamiento térmico se separada por medio de un procedimiento EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition – Inyección Física de Vapor desde el Haz de Electrones) sobre el cuerpo de base, siendo vaporizados con un cañón de haz de electrones óxido de circonio y óxido de itrio a partir de un cuerpo de óxido de metal.

40

Otros procedimientos y ejemplos para la aplicación de un sistema de capas de aislamiento térmico sobre una pala de turbinas de gas se conocen a partir del documento US-A-5 514 482 así como a partir del documento U-A-4 409 659.

45 En las dos publicaciones US-A-4 321 311 y US-A-4 321 312 se describen, respectivamente, sistemas de capas de aislamiento térmico, que presentan una capa de adhesión a partir de una aleación del tipo MCrAlY entre la capa de óxido de circonio y el cuerpo de base metálico. Como procedimientos posibles para la fabricación de una capa de aislamiento térmico a partir de óxido de circonio se menciona un procedimiento PVD (Physical Vapour Deposition – Separación Física de Vapor).

50 Se conoce a partir del documento DE-A1-197 41 961 que es ventajoso fabricar, con relación a una prolongación de la duración de la vida útil y la adhesión de la capa de aislamiento térmico en el cuerpo de base, una ligazón química de la capa de aislamiento térmico en la capa de adhesión metálica. Esto se consigue, por ejemplo, por medio de una capa final de Al₂O₃. Como capa de mediación es adecuada de la misma manera una capa de un compuesto ternario

de Al-Zr-O. El compuesto ternario de Al-Zr-O, por ejemplo $\text{Al}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, es adecuado con preferencia para la unión de una capa de aislamiento térmico, que presenta óxido de circonio.

La capa de aislamiento térmico comprende con preferencia una sustancia metálica, en particular óxido de circonio. Este óxido de metal es aleado con preferencia para la prevención de una conversión de fases a altas temperatura con un estabilizador, óxido de itrio. El óxido de circonio se mezcla con preferencia con 3 a 20 % en peso, en particular con 8 % en peso de óxido de itrio. También se pueden utilizar otras tierras raras, como por ejemplo óxido de cerio u óxido de escandio, como estabilizadores para el óxido de circonio.

A partir de la publicación DE-A1-41 14 962 se conoce un procedimiento para la fabricación de estructura de capas múltiples por medio de inyección de plasma en vacío (VPS), en el que sobre un sustrato metálico se inyecta un compuesto de capas formado por capas finas individuales, siendo las capas localmente de diferente espesor.

La publicación EP-A1-0 835 010 publica un sistema de capas de aislamiento térmico, que está constituido por una capa adhesiva y por una capa de aislamiento térmico, que está constituida por dos componentes diferentes.

Todas estas capas se aplican predominantemente por razones condicionadas por los costes, en parte, con procedimientos muy diferentes: las capas de bloqueo se aplican, por ejemplo, galvánicamente; las capas de protección contra la corrosión de gas caliente, por ejemplo, por medio de LPPS (Low Pressure Plasma Spraying – Inyección de Plasma a Baja Presión) o HVOF (High Velocity Oxygen Fuel – Inyección de Plasma a Alta Velocidad; la capa de protección, por ejemplo, con PVD (Physical Vapour Deposition – Separación Física de Vapor); y la capa de aislamiento térmico, por ejemplo, con APS (Atmospheric Plasma Spraying – Inyección de Plasma a Presión Atmosférica) o EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition – Inyección Física de Vapor desde el Haz de Electrones). Esto condiciona un parque enorme de máquinas para las diferentes tecnologías y, en parte, altos costes de los procedimientos individuales. Se han revelado como desfavorables, por ejemplo, en el procedimiento EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition - Inyección Física de Vapor desde el Haz de Electrones) los altos costes de las instalaciones para los cañones de haz de electrones, para la generación de alto vacío, para la cámara de vacío y para el control de la presión parcial. Por lo demás, las capacidades de los procedimientos individuales no se pueden extender discrecionalmente sobre todas las capas. Así, por ejemplo, con el procedimiento EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition – Inyección Física de Vapor desde el Haz de Electrones) no se pueden recubrir y sólo en una medida insuficiente la superficies no visibles directamente del componente durante el ciclo de recubrimiento. Cuanto más variada es la selección de las diferentes capas, tanto más compleja es la pluralidad de las tecnologías de recubrimiento.

El cometido de la invención es ahora sustituir diferentes procedimientos de revestimiento, que eran necesarios hasta ahora para la generación de los sistemas de capas descritos, por un único procedimiento de revestimiento.

Este cometido se soluciona por medio de las medidas mencionadas en la parte de caracterización de la reivindicación 1.

A continuación se divide el procedimiento de inyección de plasma a baja presión (LPPS) en el procedimiento de capa gruesa-LPPS (LPPS convencional) y el procedimiento de película fina-LPPS (“Nuevo” PLLS según US-A-5 853 815).

Hasta ahora no era posible la simplificación de procesos alcanzada a través de la presente invención, puesto que los espesores de capa de las capas individuales se realizan muy diferentes, típicamente de pocos micrómetros para las capas intermedias y hasta milímetros para las capas de aislamiento térmico. Los procedimientos empleados hasta ahora pueden recubrir con preferencia o bien exclusivamente capa fina o exclusivamente capa gruesa, lo que tenía motivos tanto tecnológicos como también económicos. Se conoce a partir del documento US-A-5 853 815 un procedimiento de capa fina-LPPS, que es adecuado, en principio, para aplicar un sistema de capas de aislamiento térmico del tipo mencionado sobre un sustrato metálico.

En este procedimiento de película fina-LPPS se genera un chorro de plasma a una presión especialmente baja. En comparación con los procedimientos de capa fina-LPPS más antiguos, aparece un chorro de plasma, que se ensancha de forma considerable transversalmente y actúa desenfocando sobre un chorro de polvo, que se inyecta con gas de transporte en el plasma. Dentro de una duración, que es corta para procedimientos de revestimiento térmico, se puede cubrir una superficie grande con el chorro de plasma que conduce de forma dispersa el material de revestimiento. Con tal procedimiento de película fina-LPS, en el que se trabaja con chorros de plasma de por ejemplo hasta 2,5 m de largo, se obtienen capas uniformes y muy finas.

Para la configuración de un revestimiento con densidad definida debe constituirse el revestimiento con una pluralidad de aplicaciones individuales. El material de revestimiento adecuado está constituido por mezclas de partículas de polvo, cuyo diámetro medio de las partículas es con preferencia inferior a 50 μm . Cada partícula, cuyo diámetro no es esencialmente mayor que el diámetro medio, se funde parcial o totalmente en el chorro de plasma, de manera que cuando inciden las partículas calientes sobre un sustrato puede resultar una configuración de capa, que tiene una densidad y un espesor definidos. La estructura microscópica de la capa inyectada se puede ajustar en

su densidad o bien porosidad a través de la selección de los parámetros de inyección y del polvo.

El empleo del procedimiento de revestimiento-LPPS para la fabricación de todo el paquete de capas abre por primera vez la posibilidad de generar capas finas y gruesas, sin que deban cambiarse como hasta ahora los procedimientos para la aplicación de la capa.

5 El sistema de capa se puede tratar térmicamente en conjunto después de la aplicación.

Los parámetros preferidos de las capas en cuestión se agrupan en la Tabla siguiente.

Tabla

Capa	Material	Espesor de capa
10	Capa de bloqueo metálica en particular aleación de metal con preferencia aleación de NiAl o NiCr	1 a 20 μm , con preferencia de 8 a 12 μm
15	Capa de protección contra la corrosión de gas caliente metálica en particular aleación de MCrAlY (donde M representa Fe, Co o Ni) o aluminado de metal	50 a 500 μm con preferencia de 100 a 300 μm
20	Capa de protección óxido de aluminio o compuesto terciario de Al-Zr-O	1 a 20 μm con preferencia 8 a 10 μm
25	Capa de aislamiento térmico sustancia cerámica de óxido en particular sustancia que contiene óxido de circonio, y estabilizador, en particular óxidos de tierras raras, con preferencia óxido de itrio u óxido de cerio	100 a 2000 μm con preferencia 150 a 500 μm
30	Capa de lisura sustancia cerámica de óxido en particular sustancia que contiene óxido de circonio, y estabilizador, en particular óxidos de tierras raras, con preferencia óxido de itrio u óxido de cerio	1 a 50 μm con preferencia 10 a 30 μm

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de ejemplos de realización con referencia a un dibujo. En este caso:

La figura 1 muestra una vista esquemática en sección a través de una capa de aislamiento térmico fabricada de acuerdo con el siguiente ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención; y

35 La figura 2 muestra una toma microscópica de una capa de aislamiento térmico fabricada de acuerdo con este ejemplo de realización, en la que se pueden reconocer las diferentes estructuras de capas.

Ejemplo 1

En el presente ejemplo de realización para la fabricación del sistema de capas de aislamiento térmico por medio de procedimiento de revestimiento LPPS de acuerdo con la invención se aplica en primer lugar una capa de bloqueo en condiciones de película fina. A continuación se realiza la separación de la capa de adhesión y la capa de protección contra corrosión térmica en condiciones de capa gruesa, a continuación se realiza el revestimiento con la capa de protección en condiciones de película fina, luego se realiza la separación de la capa de aislamiento térmico en condiciones de capa gruesa y finalmente se realiza la aplicación de la capa de lisura en condiciones de película fina.

La capa de aislamiento térmico obtenida presenta la estructura que se deduce a partir de la figura 1. En ésta significan lo siguiente:

- 1 El sustrato (por ejemplo aleación de Ni O Co);
- 10 2 Capa metálica de bloqueo (por ejemplo, aleación de NiAl o NiCr – 1 a 20 μm),
- 3 Capa metálica de protección contra la corrosión de gas caliente (por ejemplo, aleación de MCrAlY- 50 a 500 μm)
- 4 Capa de protección cerámica de óxido (por ejemplo, Al_2O_3 – 1 a 20 μm);
- 5 Capa de aislamiento térmico cerámica de óxido (por ejemplo, $\text{CrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ – 100 a 2000 μm);
- 15 6 Capa de lisura cerámica de óxido (por ejemplo, $\text{CrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ – 1 a 50 μm).

Se entiende que el ejemplo de realización mostrado no debe considerarse de ninguna manera como limitativo, sino que con el procedimiento definido en las reivindicaciones de la patente se pueden aplicar sistemas de capas que se desvían del ejemplo anterior. En particular, la presente invención permite aplicar la capa en cualquier secuencia discrecional.

20 Ejemplo 2

De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se fabricó la secuencia de capas representada en la figura 2 con los siguientes parámetros:

- 10 Sustrato: Superaleación Inconel 718, 3 mm
- 11 Capa de bloqueo: AMDRY (Ni 80%Cr), 13 μm
- 25 12 Capa de protección contra la corrosión de gas caliente: AMDRY 9951 (Co 32%Ni 21%CR 8%Al 0.5%Y) 137 μm
- 13 Capa de protección: Metco 105 (99.5% Al_2O_3) 9 μm
- 14 Capa de aislamiento térmico: Metco 204, $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$, 360 μm
- 15 Capa de lisura: Metco 204, $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$, 15 μm

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la generación de un sistema de capas de aislamiento térmico sobre un sustrato metálico, cuyo sistema de capas comprende al menos tres de las siguientes capas individuales:

- capa de bloqueo;
- 5 - capa de protección contra la corrosión de gas caliente;
- capa de protección;
- capa de aislamiento térmico; y
- capa de lisura

10 **caracterizado** porque el sistema de capas comprende una capa de aislamiento térmico y se aplica a través de inyección de plasma de baja presión en forma de un procedimiento de revestimiento-LPPS en un único ciclo de trabajo.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el sistema de capas se aplica en un único ciclo de trabajo sin interrupción.

15 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el sistema de capas es tratado con calor en conjunto después de la aplicación.

4.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de bloqueo con un espesor de capa de 1 a 20 μm , con preferencia de 8 a 12 μm .

20 5.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de bloqueo metálica, en particular de una aleación de metal, con preferencia de una aleación de NiAl o NiCr.

6.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de protección contra la corrosión de gas caliente con un espesor de capa de 50 a 500 μm , con preferencia de 100 a 300 μm .

25 7.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de protección contra la corrosión de gas caliente, en particular de una aleación de MCrAlY, en la que M representa Fe, Co o Ni, o de un aluminio de metal.

8.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de protección con un espesor de capa de 1 a 20 μm , con preferencia de 8 a 12 μm .

30 9.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de protección, que está constituida por un óxido de aluminio o un compuesto ternario de Al-Zr-O.

10.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de aislamiento térmico con un espesor de capa de 100 a 2000 μm , con preferencia de 150 a 500 μm .

35 11.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de aislamiento térmico, que está constituida por una sustancia cerámica de óxido, en particular una sustancia que contiene óxido de circonio, y un estabilizador, en particular de óxidos de las tierras raras, con preferencia de óxido de itrio o de óxido de cerio.

12.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de lisura con un espesor de capa de 1 a 50 μm , con preferencia de 10 a 30 μm .

40 13.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se aplica una capa de lisura, que está constituida por una sustancia cerámica de óxido, en particular una sustancia que contiene óxido de circonio, y un estabilizador, en particular de óxidos de tierras raras, con preferencia óxido de itrio u óxido de cerio.

45 14.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato metálico se mueve con movimientos rotatorios o movimientos de articulación en la nube de partículas del chorro de plasma.

15.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se genera

ES 2 568 626 T3

un sistema de capas, que comprende a partir del sustrato las siguientes capas en la secuencia siguiente:

- una capa de bloqueo;
 - una capa de protección contra corrosión de gas caliente a partir de una aleación de MCrAlY, en la que M representa Fe, Co, o Ni, o a partir de aluminio de metal;
- 5
- una capa de protección sobre base oxídica para la protección de la capa de protección contra corrosión de gas caliente:
 - una capa de aislamiento térmico sobre base cerámica; y
 - una capa de lisura para la mejora de la resistencia a la erosión.
- 10
- 16.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el sistema de capa se genera sobre un cuerpo de base metálico a partir de una aleación de Ni o de Co o de otra aleación metálica resistente a alta temperatura.
- 15
- 17.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el sistema de capas es generado sobre una pala de turbina, en particular una pala de guía o pala de rodadura de una turbina de gas estacionaria o de una turbina de vuelo, o sobre un componente que puede ser impulsado con gas caliente de una turbina de gas estacionaria o de una turbina de vuelo.

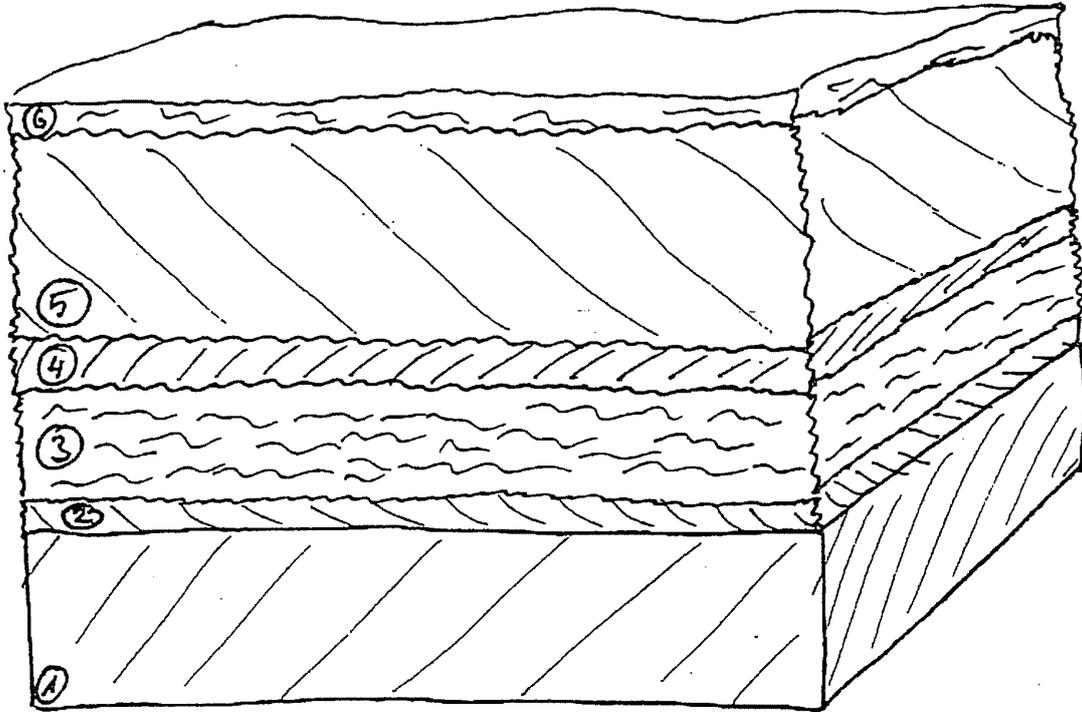


Fig. 1

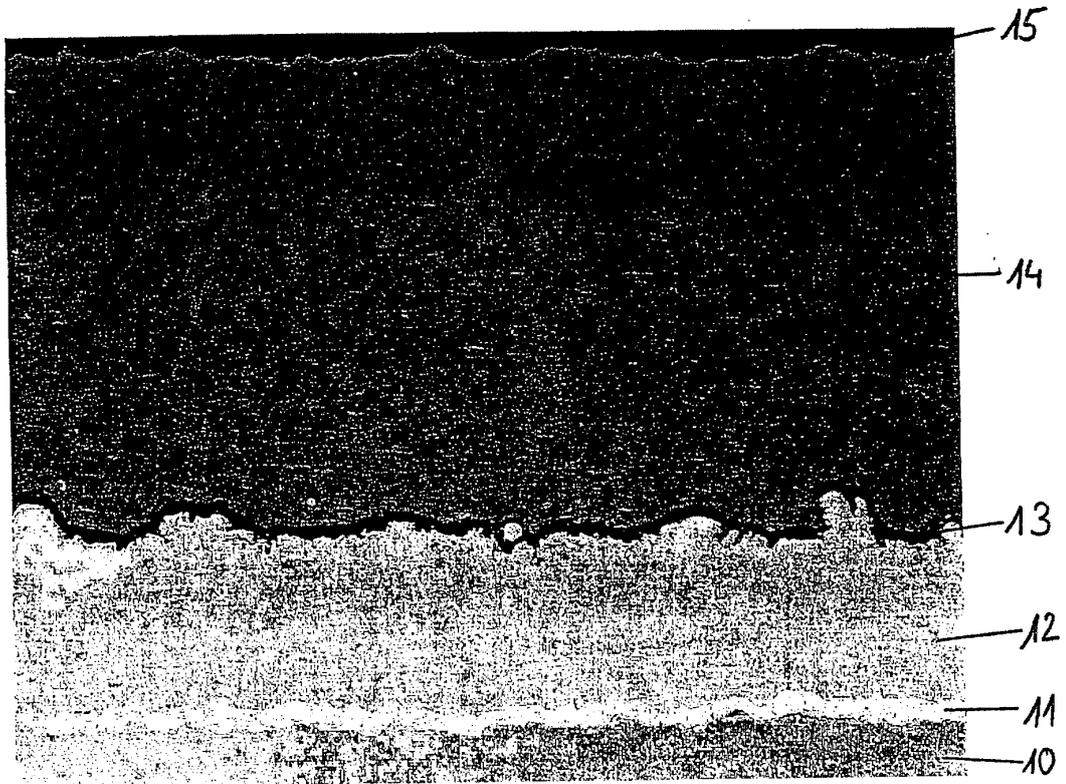


Fig. 2