

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 309**

51 Int. Cl.:

C23C 18/00	(2006.01) B05B 15/04	(2006.01)
F01D 5/00	(2006.01) C25D 5/02	(2006.01)
F01D 5/28	(2006.01) B05D 3/04	(2006.01)
C23C 26/00	(2006.01) B05D 1/32	(2006.01)
C23C 28/00	(2006.01)	
C23C 16/40	(2006.01)	
C23C 10/04	(2006.01)	
C23C 16/04	(2006.01)	
C23C 16/455	(2006.01)	
F01D 5/18	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/FR2014/053103**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082819**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14825399 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 3077569**

54 Título: **Procedimiento y sistema para depositar óxido sobre un componente poroso**

30 Prioridad:

02.12.2013 FR 1361945

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

20.12.2017

73 Titular/es:

**OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE
RECHERCHES AÉROSPATIALES (ONERA)
(100.0%)
Chemin de la Hunière
91120 Palaiseau, FR**

72 Inventor/es:

**BACOS, MARIE-PIERRE;
ROUSSEAU, FRÉDÉRIC y
MORVAN, DANIEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 647 309 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 y sistema para depositar óxido sobre un componente poroso

La invención se refiere a un procedimiento para depositar óxido sobre componentes permeables que se han de revestir superficialmente.

- 5 El empleo de componentes con porosidad abierta, como por ejemplo los que tienen canales de enfriamiento, es común en muchas aplicaciones. Se cuentan entre ellas los álabes de las turbinas de alta presión de turbomáquinas, en particular de aviación, y las cámaras de combustión aeronáuticas o terrestres. Los álabes de turbina se enfrían típicamente mediante aire, tomado a nivel del compresor, aire que se inyecta en el pie del álabe (raíz de abeto) y atraviesa el álabe a través de canales que desembocan en la superficie, y más particularmente
10 cerca del borde de ataque y en el borde de fuga. Los documentos US 7670112 y US 6126396 proporcionan ejemplos de álabes enfriados por multicanales.

Las cámaras de combustión de los motores poseen igualmente canales o cavidades de enfriamiento. En la bibliografía están publicados muchos ejemplos de este tipo de cámara, por ejemplo en los documentos US 5775108 y EP 0892218 o por S. Angel *et al.* en *High temperature material process* 11 (2007) 321-342.

- 15 El uso de canales de enfriamiento combinado con la deposición de una barrera térmica superficial, como por ejemplo el óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, permite el empleo de estos componentes de motor a temperaturas superficiales superiores a la temperatura de quemado o de fusión del metal que constituye el componente.

- Típicamente, estas barreras térmicas se depositan sobre el componente a revestir, o bien mediante una técnica de proyección (en particular la proyección térmica, tal como el rociado por plasma de aire (APS, del inglés "Air Plasma Spray") o el rociado por plasma a baja presión (LPPS, del inglés "Low Pressure Plasma Spray") o el oxifuel de alta velocidad (HVOF, del inglés "High Velocity Oxy Fuel"), o bien mediante deposición por vía física en fase vapor, es decir, por evaporación (en particular por EB-PVD, del inglés "Electron Beam Physical Vapour Deposition", o deposición física de vapor por haz de electrones). También se han publicado técnicas alternativas a la técnica de proyección térmica por plasma habitualmente utilizada, como los procedimientos denominados SCP (del inglés "Spray Conversion Processing", o proceso de conversión de aerosol) o SPPS (del inglés "Solution Precursor Plasma Spray", o rociado de plasma de precursor en disolución) descritos por las publicaciones US 6025034 y US 2003/0077398. Existen otras técnicas de elaboración de óxidos cerámicos gruesos o de barreras térmicas, tales como la deposición química en fase vapor (CVD, del inglés "Chemical Vapour Deposition") simple o asistida por plasma (PE-CVD, del inglés "Plasma Enhanced - Chemical Vapour Deposition"), publicada en el documento FR 2695944, la vía sol-gel publicada en el documento US 5585136 o el procedimiento LPPR (del inglés "Low Pressure Plasma Reactor", o reactor de plasma a baja presión) publicado por Rousseau *et al.* (*Deposition of thick and 50% porous YpSZ layer by spraying nitrate solution in a low pressure plasma reactor*, Surface and Coating Technology 206 (7) (2011) 1621-1627). Este artículo describe un procedimiento para formar una barrera térmica
30 porosa sobre un sustrato de alúmina no poroso.

Las barreras térmicas depositadas pueden estar basadas en óxido de circonio o circonia, en particular óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, también denominado circonia itriada o YpSZ (del inglés "Yttria partially Stabilized Zirconia", o circonia parcialmente estabilizada con itrio), óxido de cerio, óxido de magnesio o cualquier otro óxido.

- 40 En general, para los componentes de tipo cámara de combustión, la barrera térmica se deposita mediante proyección por plasma. Para componentes de tipo cámara de combustión multiperforados, en los cuales el enfriamiento se realiza por inyección localizada y en donde la parte metálica es densa y no porosa, la perforación se efectúa sobre el sistema completo –cámara de combustión revestida con barrera térmica– es decir, después de la deposición de la barrera térmica. Para los componentes de tipo cámara de combustión transpirantes, en los cuales el enfriamiento se realiza por transpiración o efusión y en donde la parte metálica presenta una elevada porosidad abierta –por ejemplo, constituidos por esponja metálica o apilamiento de esferas huecas– la perforación se lleva a cabo solamente en la barrera térmica después de la deposición de la misma. Sin embargo, la operación de perforación es una operación larga y costosa que requiere herramientas sofisticadas y de alto precio, tales como un láser robótico avanzado. Además, en el caso de las denominadas cámaras de combustión transpirantes, la perforación con láser puede acarrear daños importantes, como los descritos por S. Angel *et al.* en *High temperature material process* 11 (2007) 321-342, en el caso de una espuma metálica con porosidad abierta coronada por una barrera térmica de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio.

- 55 Para los álabes de turbina, a menudo revestidos con una barrera térmica por EB-PVD (deposición física de vapor por haz de electrones) o PVD (deposición física de vapor), se taladran los canales de enfriamiento en el componente metálico antes de la deposición de la subcapa metálica, que se realiza típicamente mediante el procedimiento de aluminización termoquímica, y de la barrera térmica, que se deposita mediante EB-PVD. Aunque, con las técnicas utilizadas, las velocidades de deposición son bastante bajas (en comparación con la proyección por plasma), tras haber depositado la barrera térmica es necesario desatascar los canales, ya que una parte del depósito penetra en

los canales como se indica en la figura 4 de la publicación US 6408610.

El taponamiento de los orificios de estos canales de enfriamiento durante la deposición de la barrera térmica origina la aparición de puntos localmente muy calientes que conducen a agrietamientos o fusiones locales del metal del álabe y a la degradación de la barrera térmica. Por ello se han publicado muchos procedimientos para impedir este fenómeno de taponamiento u obstrucción de los orificios durante la deposición de una barrera térmica y para evitar la operación de desatasco después de la deposición de la barrera térmica.

Numerosas publicaciones proponen soluciones para evitar la obturación de los orificios, mediante el uso de tapones que más tarde se volatilizan, o de máscaras que hay que colocar individualmente en cada orificio, véase el documento US 4743462, o en varios orificios a la vez, véanse los documentos US 5985122, US 6258226, US 5565035 y US 5800695. Sin embargo, todas estas soluciones resultan costosas en tiempo y en equipo.

Otras soluciones consisten en inyectar dentro del componente agua a muy alta presión, véase el documento US 6004620, con o sin un producto agresivo análogo a la sosa, véase el documento US 6210488, o bien inyectar un abrasivo, véase el documento US 5702288, para desatascar los canales. Sin embargo, este tipo de procedimientos da lugar a contaminaciones en los canales de enfriamiento que después resultan perjudiciales.

Por último, las técnicas láser, véase el documento US 5216808, eliminan localmente la barrera térmica que ha obstruido los orificios, pero estas técnicas son complejas porque deben combinarse con máquinas de reconocimiento de las porosidades en los componentes.

En el curso de sus investigaciones, la solicitante ha llegado a la conclusión de que la única posibilidad para evitar todas estas operaciones de desatasco tras la deposición de la barrera térmica consiste en evitar que se produzca el depósito de la barrera térmica en la porosidad abierta.

Para formar la subcapa metálica de la barrera térmica, el documento EP 1 010 772 describe un procedimiento que permite evitar la obstrucción de los canales de enfriamiento de un álabe, partiendo de un gas cuya presión se controla experimentalmente en función del componente a tratar, gas que se inyecta a través del componente con flujo opuesto a los precursores que llegan al componente en estado gaseoso. Como se ha indicado más arriba, los precursores de la aluminización son gaseosos, y se trata de un proceso de aluminización en fase de vapor en el cual la temperatura necesaria para generar los precursores del depósito es bien conocida para el experto, típicamente en el entorno de 1.000-1.100°C, y en donde el componente a tratar está a la misma temperatura para que tenga lugar la reacción.

En cuanto a las barreras térmicas en sí, depósitos de óxido realizados a partir de precursores gaseosos (deposición física de vapor o procedimiento de pulverización por chorro de gas (en inglés, "Gas Jet Sputter")) o fundidos (proyección por plasma con haz de iones), el documento US 6 365 013 describe que la disminución del taponamiento de los orificios de un componente permeable por sobrepresión de gas inyectado a través de la porosidad del componente, con flujo opuesto a los precursores de la barrera térmica, requiere precalentar a una temperatura entre 100 y 900°C el gas a inyectar, y se aplica exclusivamente a componentes en los cuales el área total de desembocadura es pequeña, típicamente menor que 2% del área total del componente.

Para barreras térmicas depositadas mediante proyección por plasma (mediante soplete), el documento US 4 402 992 presenta un sistema que permite reducir el taponamiento de los orificios gracias a un sistema de gas neutro inyectado a través de los canales de enfriamiento. Para conseguir una disminución del taponamiento de orificios de diámetro comprendido entre 254 y 508 µm con este procedimiento se necesita inyectar una presión muy elevada de gas neutro, hasta de 551.580 Pa (80 libras por pulgada cuadrada absolutas) y un caudal máxico comprendido entre 2,2 y 6,8 · 10⁻³ kg/s (de 0,005 a 0,015 libras_m/s), correspondiente a un caudal volumétrico de argón de 77 a 231 L/minuto. Por lo tanto, este procedimiento está limitado a altas presiones de gas de inyección y solo a gases neutros. Además, este procedimiento, costoso en energía y en gas, no permite evitar la obstrucción de todos los orificios. Por último, las condiciones experimentales crean efectos de turbulencia en la superficie del componente a tratar, lo que interfiere con la calidad y la uniformidad del depósito.

La invención pretende remediar los inconvenientes de las técnicas antedichas, identificados por la solicitante. La solicitante ha concluido que existía la necesidad de revestir con un revestimiento de alta calidad a base de óxido componentes perforados, logrando una elevada conservación de las perforaciones abiertas sobre la superficie a revestir. Existe un interés en revestir un componente con gran porosidad abierta, es decir, cuyo valor de la relación entre el área de desembocadura de los orificios, con respecto al área total externa del componente a revestir, puede alcanzar 30% o más.

Más en particular, la invención propone un procedimiento que permite depositar un óxido sobre un componente permeable, sin obstruir las porosidades abiertas, a lo largo de un amplio intervalo de variación del valor del área de desembocadura de los orificios, con respecto a la superficie del componente, utilizando una doble inyección controlada, por un lado la inyección de un gas portador o de una mezcla de gases portadores, cargados, en un plasma a baja presión, en donde se introducen en estado líquido, de gel o sólido precursores del óxido y, por otro lado, la inyección de un fluido que atraviesa el componente permeable y sale del mismo en estado gaseoso, con flujo opuesto al del gas portador, y con escaso caudal máxico.

Según un aspecto de la invención, un procedimiento para formar una capa de óxido sobre un componente permeable constituido por un material o un apilamiento de materiales estable a 400°C, comprendiendo dicho componente una superficie externa a revestir y al menos un poro de diámetro comprendido entre 50 y 1.000 µm que desemboca en la superficie externa, comprende los pasos siguientes:

- 5 a) inyectar un gas portador cargado de gotitas de al menos un precursor del óxido en un plasma a baja presión dentro de un recinto de reactor de plasma que alberga el componente a revestir, e inyectar un fluido que pasa por el componente permeable y sale en estado gaseoso por dicho al menos un poro, con flujo opuesto al del gas portador en la cámara de plasma para evitar la obstrucción del poro, siendo la presión y el caudal másico de dicho fluido aguas arriba del componente permeable tales que la presión del gas a la salida del al menos un poro es mayor que la presión en la cámara de plasma y el caudal másico de inyección del fluido que pasa por el componente permeable es:
- 10 α) como máximo igual al caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, inyectado en la cámara de plasma; y
- 15 β) como mínimo igual al producto del caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, inyectado en la cámara de plasma, por la relación entre el área total de las porosidades abiertas del componente permeable y el área de la sección de paso de la cámara de plasma;
- de manera que la velocidad del gas a la salida del al menos un poro es mayor que o igual a la velocidad de llegada del gas portador cargado con al menos un precursor del óxido, indiferentemente de su estado –líquido, de gel o sólido–, a la superficie externa del componente.

- 20 Por encima del límite superior, se corre el riesgo de que el plasma se apague. Por debajo del límite inferior, la velocidad del gas a la salida de los orificios es demasiado baja.

En efecto, la velocidad a la salida de una porosidad depende únicamente del caudal másico del fluido inyectado y del área de salida del orificio. Por otro lado, en la solicitud de patente presentada con el número FR13.0061944 el 2 de diciembre de 2013 por la solicitante de la presente solicitud, el experto encontrará las enseñanzas necesarias para definir a su elección el estado del precursor.

- 25 b) inyectar el gas portador no cargado con precursor del óxido en un plasma dentro de la cámara de plasma, manteniéndose la inyección del fluido que pasa por el componente permeable, repitiéndose los pasos a) y b) para formar dicho óxido sobre la superficie externa, conservándose el diámetro del al menos un poro.

- 30 La inyección controlada de dicho fluido tiene lugar a través del componente permeable, con un flujo opuesto a los precursores del óxido introducidos en el plasma. El fluido inyectado en el componente permeable crea una sobrepresión (gaseosa) local al nivel de la porosidad abierta, que se opone a la formación del depósito en los poros que desembocan. Se puede parametrizar la inyección en función de la presión del reactor, de la velocidad del gas portador cargado con precursores del óxido inyectados en la cámara de plasma y de la permeabilidad del componente permeable a revestir. Se puede controlar la inyección midiendo la presión del fluido inyectado aguas arriba del componente permeable a revestir y el caudal másico de dicho fluido de inyección. Opcionalmente, se puede establecer una dependencia entre los parámetros de presión del reactor, caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, caudal másico del fluido de inyección que pasa por el material permeable y presión aguas arriba del componente permeable a revestir, para garantizar que el régimen sea laminar (número de Reynolds inferior a 2.100). El fluido utilizado puede ser aire, un gas neutro, agua u otro disolvente químicamente compatible con el componente a revestir. El mantenimiento de un régimen sustancialmente no turbulento reduce el riesgo de desactivar el plasma en el reactor.

La invención ofrece un procedimiento de bajo consumo energético en el cual el componente permeable (con porosidad abierta) a revestir permanece a baja temperatura durante la deposición (temperatura máxima 400°C), lo que permite el empleo de fluido oxidante, por ejemplo aire, agua, a través de dicho componente. La deposición se realiza a baja presión, por ejemplo seleccionada entre 1 y 20.000 Pa, lo que permite evitar el taponamiento de los poros mediante la aplicación de un caudal y una presión superior aguas arriba del componente permeable a revestir, por ejemplo seleccionada entre 10 y 40.000 Pa, es decir, por debajo de la presión atmosférica. La deposición se puede efectuar con precursores del óxido, por ejemplo, cerámicas, líquido, gel o sólido (tales como nitratos, acetatos, cloruros u otro líquido organometálico). Los diámetros de los precursores del óxido pueden estar comprendidos entre 100 nm y 2 mm, inyectados en un plasma de potencia comprendida entre 60 y 20.000 W. Se entiende por precursor del óxido una especie química que contiene al menos un elemento del óxido y que permite iniciar una reacción de formación de dicho óxido.

- 55 En un modo de realización, se determinan de antemano los parámetros del procedimiento que permite depositar el óxido: caudal másico del gas portador cargado de gotitas de precursor del óxido, tamaño de las gotitas de precursor del óxido, presión de la cámara de plasma y potencia del plasma.

En un modo de realización, la inyección de un fluido aguas arriba y a través de un componente permeable se realiza controlando la presión de este fluido aguas arriba. En un modo de realización, el valor de la presión de dicho fluido aguas arriba del componente permeable se determina en función de la geometría y la permeabilidad del componente, de manera que la presión del gas a la salida de la porosidad abierta sea siempre mayor que la presión

de la cámara de plasma.

5 En un modo de realización, el sistema de inyección de fluido en el componente permeable se regula con ayuda de un caudalímetro másico, de manera que la velocidad del gas a la salida de la porosidad abierta sea mayor que la velocidad de llegada de los precursores del óxido a la superficie del material permeable, manteniendo al mismo tiempo la estabilidad del plasma y la laminaridad del flujo.

10 En un modo de realización, se implementa una dependencia entre la presión del fluido de inyección aguas arriba del componente, la presión de la cámara de plasma y el caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, con el fin de guiar dentro de los límites definidos en α) y β) el caudal másico del fluido inyectado en el componente permeable, preservando un número de Reynolds por debajo de 2.100 con independencia del caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido.

En un modo de realización, la presión en la cámara de plasma está comprendida entre 1 y 20.000 Pa, preferiblemente entre 100 y 10.000 Pa.

En un modo de realización, la potencia del generador que suministra las ondas electromagnéticas para crear el plasma está comprendida entre 60 y 20.000 W, preferiblemente entre 200 y 10.000 W.

15 En un modo de realización, el fluido que pasa por el componente permeable está en estado gaseoso y el precursor del óxido está en estado líquido, de gel o sólido. El fluido apenas perturba el precursor de óxido. El fluido puede seleccionarse entre aire, gases neutros, agua y disolventes químicamente compatibles con el componente a revestir.

20 En un modo de realización, el componente permeable presenta poros abiertos con diámetro comprendido entre 50 y 1.000 μm . El componente permeable puede ser una pieza perforada con orificios calibrados. El componente permeable puede ser una espuma. El componente permeable puede ser un fieltro. El componente permeable puede ser un apilamiento de esferas huecas.

En un modo de realización, el precursor del óxido es un precursor de cerámica que comprende al menos un organometálico, preferiblemente nitrato, acetato y/o cloruro.

25 En un modo de realización, el precursor del óxido comprende al menos uno de nitratos de circonio, nitratos de itrio, nitratos de gadolinio y nitratos de europio, con concentración comprendida entre 0,005 y 0,5 moles por litro.

En un modo de realización, la disolución de precursores del óxido, tales como nitratos, acetatos, cloruros o cualquier otro organometálico líquido, se introduce mediante el uso de un inyector, por ejemplo un rociador, un chorro, un nebulizador, un atomizador, que permita producir gotitas de diámetro comprendido entre 100 nm y 2 mm.

30 En un modo de realización, la inyección se lleva a cabo mediante un capilar de diámetro comprendido entre 50 y 900 μm .

En un modo de realización, el procedimiento comprende inyecciones pulsadas del gas portador cargado con precursor del óxido, seguidas de inyección de gas portador no cargado con precursor del óxido, con una relación entre tiempo de inyección con precursores del óxido y tiempo de inyección sin precursores del óxido entre 1/5 y 1/30.

En un modo de realización, estos pasos se realizan de 6 a 30 veces.

35 En un modo de realización, el componente es nuevo.

En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de níquel. La aleación puede ser monocristalina para un álabe o policristalina para una cámara de combustión.

En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de cobalto.

En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de hierro.

40 En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de niobio.

En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de aluminio.

En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación a base de cobre.

En un modo de realización, la presión del fluido que pasa por el componente permeable está comprendida entre 10 y 40.000 Pa, preferiblemente entre 200 y 20.000 Pa.

45 En otro modo de realización, el componente está en reparación.

En un modo de realización, el procedimiento para reparar el componente comprende inyecciones pulsadas del gas portador cargado con precursor del óxido, seguidas de inyección de gas portador no cargado con precursor del óxido, con una relación entre tiempo de inyección con precursores del óxido y tiempo de inyección sin precursores

del óxido entre 1/5 y 1/30 y con, a partir de un ciclo determinado, una disminución en la presión de la cámara de plasma al comienzo de cada ciclo.

En un modo de realización, el procedimiento para reparar el componente comprende una dependencia entre la presión de la cámara de plasma, el caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, el caudal másico del fluido que atraviesa el componente permeable y la presión aguas arriba del fluido que atraviesa el componente permeable.

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto al examinar la descripción detallada que sigue y los dibujos adjuntos, en los cuales:

- 10 - la Figura 1 es una vista en sección de un componente de superaleación dotado de una capa de óxido;
- la Figura 2 es una vista en sección de un componente de acero inoxidable dotado de una capa de óxido;
- la Figura 3 es una vista esquemática de un aparato para implementar el procedimiento;
- la Figura 4 es un esquema general de un aparato para implementar el procedimiento; y
- las Figuras 5a a 5c son vistas de un componente durante los pasos del procedimiento.

15 La solicitante ha descubierto que una técnica procedente de las pilas de combustible era interesante. Se invita al lector a acudir al documento FR 2 729 400 que describe un procedimiento para depositar una película delgada de óxido metálico para una pila de combustible. Se dispone un sustrato en una cámara de vacío que comunica con una cámara de plasma que tiene una tobera convergente que desemboca en la cámara de vacío por un orificio de salida
20 dispuesto frente al sustrato y de diámetro comprendido entre 2 y 5 mm. La presión en la cámara de vacío está comprendida entre 10 y 2.000 Pa. Se inyecta de manera continua en la cámara de plasma cilíndrica, que presenta una sección de paso de aproximadamente 16 cm² (diámetro 4,5 cm), un pequeño caudal de un gas portador que comprende al menos el elemento de oxígeno, y se genera un plasma en la cámara de plasma por excitación electromagnética del gas portador. Se nebuliza una disolución acuosa que contiene al menos el elemento metálico, generando así un aerosol en un gas portador cargado que tiene una presión mayor que la presión que impera en la
25 cámara de vacío, y se hacen entrar secuencialmente, por succión, cantidades predeterminadas del gas portador cargado de aerosol en la cámara de plasma. Sin embargo, la técnica tal como la describe esta publicación no permite revestir un componente permeable sin obstruir sus poros abiertos, al tener las partículas de precursores diámetros comprendidos entre 100 nm y 1 mm, como describe Cyril Fourmond en "*Synthèse d'oxydes par plasma. Mise au point d'un réacteur plasma pour les tests de résistante au CMAS*". Tesis doctoral en la Universidad Pierre et Marie Curie, defendida el 29 de noviembre 2011, que corresponde a la gama de tamaños de poro de los materiales porosos habituales. La parte de las partículas de precursores del óxido cuyo diámetro es inferior al de los poros con desembocadura abierta puede infiltrarse en esos poros.

A partir del reactor del procedimiento descrito en el documento FR 2 729 400, la solicitante ha puesto a punto un procedimiento para formar capa de óxido sobre un sustrato poroso, conservando las propiedades estructurales y
35 funcionales de dichas porosidades una vez obtenido el revestimiento.

Tal como se ilustra en la Figura 1, un componente 1 puede ser un álabe de turbina de alta presión. El componente 1 está constituido de superaleación a base de níquel. El componente 1 está revestido por su cara externa con una capa 2 de unión hecha de aleación, por ejemplo aluminuro de níquel modificado con platino. El componente 1 tiene canales 5 de enfriamiento que desembocan en la cara externa. La capa 2 de unión comprende una cara externa
40 revestida de una capa 3 de óxido. La capa 2 de unión tiene un grosor comprendido entre 10 y 100 µm, preferiblemente entre 20 y 50 µm. La capa 2 de unión descansa sobre la superaleación 1 a base de níquel. La capa 3 de óxido presenta una cara externa revestida por la barrera térmica 4. La capa 3 de óxido tiene un grosor comprendido entre 0,1 y 1 µm, preferiblemente entre 0,3 y 0,6 µm. La capa 3 de óxido puede comprender alúmina. La barrera térmica 4, por ejemplo de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, aísla la superaleación de las altas temperaturas que imperan en el turborreactor, conservando los canales de enfriamiento. El grosor de la barrera térmica 4 está comprendido entre 100 y 150 µm. Tal como se ilustra en la Figura 2, un componente puede ser una pieza perforada 6 hecha de acero inoxidable. La pieza 6 está perforada por un orificio 8 que desemboca en la cara externa y está revestida en su cara externa por una capa protectora 7 de óxido. El grosor de la capa 7 de óxido está comprendido entre 5 y 150 µm. La capa 7 de óxido puede comprender óxido de circonio
50 parcialmente estabilizado con óxido de itrio.

Como puede verse en la Figura 3, el sistema comprende una cámara 12 de plasma en la que está dispuesto un portasustratos 13. El componente 30 puede estar instalado en el portasustratos 13. Un generador 14 de radiofrecuencia alimenta espiras inductivas 15 dispuestas alrededor de la cámara 12 de plasma. La masa eléctrica del generador de radiofrecuencia está conectada al portasustratos 13. Una bomba 16 de vacío está conectada,
55 mediante un conducto 17, con el interior de la cámara 12 de plasma. En el conducto 17 están previstos filtros 18 que permiten captar los ácidos y el polvo, y al menos una válvula accionada 19. En el conducto 17, entre la cámara 12 de plasma y la válvula accionada 19, está montado un indicador 20 de presión.

La cámara 12 de plasma está equipada con un dispositivo 22 para introducir el gas portador e inyectar los precursores del óxido, que comprende una válvula. El dispositivo introductor 22 está asimismo conectado
60 fluidicamente a un dispensador 23 de fluidos dotado de al menos un caudalímetro másico. El dispositivo

introdutor 22 comprende un capilar de diámetro fijo o ajustable según se requiera, o un nebulizador eventualmente acoplado a una válvula, para suministrar gas portador y precursores a la cámara 12 de plasma. Entre el distribuidor 23 de fluido y el portasustratos 13 está montado un conducto 25, con el fin de suministrar fluido para mantener abiertas perforaciones del componente a reparar. En el conducto 25, entre el distribuidor 23 de fluido y la cámara 12 de plasma, está montado un indicador 21 de presión.

Está conectada una central 24 de gobierno, adquisición y control a las salidas de los indicadores 20 y 21 de presión. La central 24 de gobierno comprende salidas de mando conectadas a la bomba 16 de vacío, al generador 14 de radiofrecuencia, a la válvula accionada 19, al dispositivo introdutor 22 y al distribuidor 23 de fluido. La central 24 también está en comunicación con un ordenador 26 equipado con una tarjeta de adquisición, y almacena los datos de implementación de la dependencia.

En la Figura 4 se han omitido algunos elementos de la Figura 3 para una mayor legibilidad.

La Figura 4 muestra un esquema más general del sistema para implementar el procedimiento. El sistema comprende una cámara 12 de plasma coronada por una fuente 27 de plasma y equipada con el dispositivo introdutor 22. La bomba 16 de vacío permite modificar la presión en la cámara 12 de plasma. La presión se controla a nivel de la cámara 12 de plasma mediante un indicador 20 de presión y a nivel del portasustratos 13 mediante un indicador 21 de presión. La central 24 de gobierno garantiza el gobierno y la dependencia en todo el procedimiento. La central 24 de gobierno permite el control de las presiones y los caudales de gas portador cargado con precursores del óxido al nivel del distribuidor 23 de fluido conectado al dispositivo introdutor 22, y del caudal de fluido inyectado aguas arriba del portasustratos 13, que está en contacto estanco con el componente permeable 30.

En el portasustratos 13 está montado un conector estanco 29 que soporta el componente permeable 30. El conector 29 es estanco en el sentido de que la corriente de fluido procedente del portasustratos 13 puede salir únicamente a través de los poros del componente permeable 30.

Durante el funcionamiento, la cámara de plasma recibe simultáneamente un gas, procedente del componente permeable a revestir, y un gas portador, cargado o no con precursores del óxido, en un plasma a baja presión. El fluido que circula a través del componente permeable impide la deposición de óxido en los poros.

El componente a revestir está constituido por un material o conjunto de materiales estable a 400°C. El área del componente que ha de ser revestida puede cubrir la totalidad o parte de la superficie externa del componente. En la superficie externa desemboca al menos un poro de diámetro comprendido entre 50 y 1.000 μm . En un plasma a baja presión, dentro de un recinto de reactor de plasma en el que está instalado el componente, se inyecta un gas portador cargado con gotitas de al menos un precursor del óxido. Se inyecta un fluido que pasa en estado gaseoso por al menos un poro del componente. El gas sale por el poro a la cámara de plasma, evitando la obstrucción del poro. La presión del fluido aguas arriba del componente permeable es tal que la presión del gas a la salida del poro es mayor que la presión en la cámara de plasma. En un plasma dentro de la cámara de plasma se inyecta un gas portador no cargado con precursor del óxido. Se repiten los pasos de inyectar gas portador cargado y no cargado, formando de este modo dicho óxido sobre la superficie externa. El diámetro del poro se conserva.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

El componente permeable 30 a revestir con una capa de óxido poroso es aquí un perno hexagonal 6 de acero inoxidable (de medida 12 mm) perforado en su centro por un orificio 8 de 0,6 mm de diámetro como se representa en la Figura 5a. El orificio debe permanecer libre para que circule un gas a través del perno. El óxido a depositar es, por ejemplo, óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio. La regulación del procedimiento es manual.

El perno permeable a revestir está fijado en la cámara 12 de plasma representada en la Figura 3, de un diámetro igual a 50 mm, y conectado por medio de un sistema estanco al portasustratos giratorio 13 y a una red de fluido constituida por un tubo interno de diámetro 6,35 mm ($\frac{1}{4}$ de pulgada). El portasustratos se puede calentar o enfriar (10-600°C). El plasma se genera en la cámara de plasma por medio de 5 o 6 espiras inductivas 15 en las que circula una corriente eléctrica de radiofrecuencia a 40 MHz. El generador 14 utilizado para suministrar esta corriente es un generador TOCCO-STEL que puede transferir al gas portador potencias comprendidas entre 60 y 600 W. Se puede dividir este generador en dos partes distintas. La primera parte es un compartimento que crea una corriente continua de alta tensión a partir de la corriente trifásica de la red. Se pueden leer I y U en las pantallas del generador. La segunda parte es un compartimento que produce la corriente de alta frecuencia (MHz) que atraviesa las espiras 15. Para ello, dicho compartimento está equipado con un triodo y provisto de un circuito oscilante de inductores y condensadores. El plasma se puede generar tanto por medios capacitivos como por medios inductivos. En las condiciones de transferencia de potencia y de presión de este ejemplo, el plasma parece ser generado por medios inductivos. Las espiras 15 situadas aguas arriba del portasustratos rodean la cámara 12, por ejemplo un tubo de cuarzo, y permiten iniciar y mantener un plasma. La cámara puede incluir un tubo de cuarzo. El plasma, además de contener reactivos químicos excitados y oxidantes, calienta la corriente de material que circula en la cámara de plasma.

Las condiciones previamente determinadas para la deposición del óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio son: caudales de gas portador (Ar: 2,1 L/minuto, es decir, $6,2 \cdot 10^{-5}$ kg/s, N₂: 0,275 L/minuto, es decir, $5,7 \cdot 10^{-6}$ kg/s, y O₂: 0,22 L/minuto, es decir, $5,2 \cdot 10^{-6}$ kg/s en condiciones normales de temperatura (25°C) y presión (100.000 Pa) (abreviadamente, STP), cargados con una disolución acuosa que contiene los precursores del óxido (oxinitrato hidratado de circonio(IV) y nitrato de itrio - relación molar 8,5/1) inyectada con un caudal de 0,7 mL/minuto. El caudal máximo de gas portador cargado con precursores del óxido es, por lo tanto, $7,3 \cdot 10^{-5}$ kg/s, y la presión varía desde 760 Pa (impulsión de gas portador no cargado con precursor del óxido) hasta 1.000 Pa (impulsión de gas portador cargado con precursor del óxido).

El inicio del procedimiento implica en primer lugar poner en marcha el sistema de bombeo (bomba 16 de vacío) para poner en depresión (presión: 500 Pa) la cámara de deposición. La presión se controla con ayuda de un indicador 20 MKSA. A continuación, se abre la llegada del fluido a nivel del portasustratos y luego se aspira el aire procedente de la sala de ensayos. La sobrepresión a nivel del portasustratos 13, aguas arriba del perno, es entonces igual a 10.000 Pa. La sobrepresión se controla mediante un indicador 21 de presión MKSA, acoplado al sistema de circulación de fluidos del portasustratos. La entrada de aire que tiene lugar a través del orificio del perno provoca entonces un aumento de la presión en la cámara de deposición hasta un valor de 700 Pa. La presión del aire a la salida del orificio es cercana a 10.000 Pa, ya que las pérdidas de carga son escasas en esta configuración (solamente un orificio). El caudal de aire circulante se ajusta a $1,38 \cdot 10^{-5}$ kg/s (0,7 L/minuto) (STP) gracias a un caudalímetro másico contenido en el distribuidor 23 de fluido. Dicho caudal másico de aire de $1,38 \cdot 10^{-5}$ kg/s se sitúa entre los dos límites definidos. Este caudal másico de aire es menor que el caudal másico total de los gases portadores cargados con precursor del óxido ($7,3 \cdot 10^{-5}$ kg/s) que entran a la cámara de plasma (límite superior). Este caudal másico de aire es mayor que el producto del valor del caudal másico total de los gases portadores cargados con precursor del óxido que entran a la cámara de plasma, por la relación entre el área total de las porosidades abiertas del perno permeable y el área de la sección de paso de la cámara de plasma, un valor igual a $7,3 \cdot 10^{-5} \cdot (0,6/50)^2 = 1,06 \cdot 10^{-8}$ kg/s.

El número de Reynolds se expresa como función del flujo másico $Q_{m\ STP}$ según la expresión

$$Re = (Q_{m\ STP} \cdot D) / (\mu \cdot \text{Área de la porosidad abierta})$$

Al ser

$Q_{m\ STP}$ = caudal másico en condiciones normales de presión y temperatura (en este caso, $1,38 \cdot 10^{-5}$ kg/s)

D = diámetro representativo del poro (en este caso, 0,6 mm = $600 \cdot 10^{-6}$ metros)

μ = viscosidad dinámica del fluido inyectado, en este caso μ_{aire} igual a $2,1 \cdot 10^{-5}$ Pa a 10.000 Pa,

y el área de la porosidad abierta igual, en este caso, a $\pi D^2/4$ expresada en m²,

se determina el valor del número de Reynolds $Re = (4 \cdot Q_{m\ STP} \cdot D) / (\mu \cdot \pi D^2)$

$Re = (4 \cdot Q_{m\ STP}) / (\mu \cdot \pi D) = 1.391$

El régimen es suficientemente laminar porque el número de Reynolds es inferior a 2.100.

A continuación se enciende el generador para iniciar el plasma. La potencia del generador que suministra las ondas electromagnéticas emitidas se ajusta en este ejemplo a un valor de 200 W. Después se pone en marcha casi inmediatamente el dispositivo inductor 22 para introducir el gas portador (Ar: 2,1 L/minuto, N₂: 0,275 L/minuto y O₂: 0,22 L/minuto en condiciones STP) y la disolución acuosa que contiene los precursores del óxido (oxinitrato hidratado de circonio(IV) y nitrato de itrio - relación molar 8,5/1 - caudal 0,7 mL/minuto). El sistema de inyección funciona de manera pulsada (está activo durante 0,2 s e inactivo durante 2 s) y forma un chorro de gas portador cargado en la cámara de plasma que contiene gotitas de nitratos en estado líquido/gel y de tamaño micrométrico. La presión en la cámara de plasma aumenta hasta 1.000 Pa cuando está activo el sistema de inyección y desciende a 760 Pa cuando está inactivo. El paso de inyección pulsada de los gases portadores cargados con precursores de óxido dura 2 minutos. El plasma, alimentado por los gases portadores cargados y por el agua que se evapora, contiene especies de tipo O y OH que actúan sobre la oxidación de los nitratos en la cámara de deposición. Las gotitas de precursores de óxido que circulan con el chorro de gas portador cargado impactan sobre el sustrato y forman una capa de óxido debido a las propiedades oxidantes del plasma. El flujo de aire que sale por el orificio del perno se opone naturalmente a la deposición del material, debido a su sobrepresión con respecto a los flujos de los gases portadores cargados y las gotitas que se le oponen. Tras los ensayos se constata la ausencia de nitratos que hayan penetrado o se hayan infiltrado en el orificio. Se ha evitado la obstrucción. Se corta a continuación el caudal de los nitratos, de manera que solo penetren a la cámara de plasma, a través del sistema de inyección, los gases portadores. El caudal de aire que entra en el perno a revestir se mantiene. A este paso de 8 minutos de duración se le denomina "postratamiento". Este paso tiene como finalidad mejorar la oxidación de los nitratos depositados sobre el perno a revestir (principalmente por la acción del O y el OH procedentes del agua residual presente en la cámara de plasma y en la capa de óxido). La temperatura del perno a revestir no supera 400°C.

La velocidad de deposición está comprendida entre 15 y 25 $\mu\text{m/h}$. Se repiten n veces los pasos de inyección y de postratamiento para obtener una capa de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio cuyo grosor es del orden de 150 μm . Una vez que se ha depositado el óxido sobre el perno perforado, se apaga todo el dispositivo (sistema eléctrico/gas/dispositivo de bombeo). Se vuelve a conectar con la atmósfera la cámara de plasma y después se retira de la cámara de deposición el portasustratos. El perno 6, que tenía un aspecto brillante de inoxidable antes del depósito (Figura 5a) aparece cubierto de una capa blanca 7 de óxido, con un orificio 8

claramente visible en su centro (Figura 5c). Una vez liberado del portasustratos, se pone bajo un microscopio óptico el perno 6 revestido, para observar el orificio 8 y la capa depositada 7. La observación del orificio 8 muestra que su diámetro es igual a 600 μm , es decir, el mismo valor que el diámetro del orificio inicial antes de la deposición. Esto significa que el flujo de aire saliente impide que el depósito comience a obstruir, incluso moderadamente en la periferia, el orificio 8 del perno hexagonal 6. La capa obtenida tras los ciclos de inyección y postratamiento tiene, al salir del reactor, una estructura cristalina claramente visible en los difractogramas, mientras que la temperatura en el plasma permanece moderada.

Por último, se somete el depósito de óxido a un recocido a una temperatura de 1.100°C (calentamiento/enfriamiento a razón de 50°C/h). Este tratamiento térmico conserva el orificio presente en el perno revestido. El recocido permite eliminar las eventuales trazas de nitratos y agua y mejorar la cristalización del depósito. También da origen a un proceso de crecimiento y estabilización de los granos que constituyen la capa porosa.

Por tanto, el procedimiento de deposición aquí referido permite revestir un perno 6 de acero inoxidable (Figura 5a) perforado con un orificio 8, con una capa 7 de óxido, presentando un efecto antiobstrucción siempre que dicho orificio sea atravesado por una corriente de aire durante la fase de deposición. La capa depositada sobre el perno para modificar sus propiedades superficiales no influye ni en la presencia ni en el tamaño del orificio. Así, este permanece libre y puede continuar cumpliendo la función de drenaje de gas después de la deposición de la capa de óxido.

Ejemplo 2

Se procede como en el Ejemplo 1, salvo por que el componente es, por ejemplo, un álabe de turbina de alta presión. También puede tratarse de una parte de cámara de combustión multiperforada de un turborreactor. El álabe, con un área de 28 cm^2 , presenta perforaciones de 0,5 mm de diámetro sobre 5% del área total. Se debe revestir el álabe con una barrera térmica, típicamente un óxido tal como el óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, para aislar a la superaleación de las altas temperaturas que imperan en el turborreactor. Por tanto, el óxido debe cubrir el álabe respetando las perforaciones. Se coloca el álabe en una cámara de plasma de 10 cm de diámetro (sección de paso 78,5 cm^2) que es, por consiguiente, mayor que la del Ejemplo 1. Este dispositivo posee un sistema de introducción de gas portador y de reactivos redimensionado (que funciona conforme al mismo principio que el citado en el Ejemplo 1) y está equipado con otro dispositivo de creación del plasma. Comprende un sistema de generación y transporte de energía de microondas. La energía de microondas la crean dos generadores de microondas en modo pulsado (2,45 GHz) del tipo SAIREM GMP 20 KE/D, con potencia ajustable de 200 a 10.000 W cada uno, colocados uno frente a otro. La energía es inyectada por dos guías de onda de latón dispuestas alrededor de un tubo de cuarzo que cuelga de la cámara de deposición. El acoplamiento con el gas portador se lleva a cabo en un excitador cilíndrico de acero. El plasma se genera por medios capacitivos.

Se inicia un plasma de argón/nitrógeno/oxígeno/vapor de agua, en las siguientes condiciones: potencia: 2.600 W, presión: de 780 a 1.000 Pa, caudal de argón 2,1 L/minuto STP, caudal de nitrógeno 0,275 L/minuto STP, caudal de oxígeno 0,22 L/minuto STP, caudal de agua: 1,5 mL/minuto, mediante inyecciones pulsadas de 2 minutos (conforme al ciclo siguiente: apertura de la válvula durante 0,2 segundos y tiempo de cierre de la válvula 2 segundos), duración 90 minutos, para crear una capa de óxido de tipo TGO con un grosor máximo de 0,5 μm , antes de depositar el óxido elegido, en este caso óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio.

Las condiciones iniciales para el depósito elegido son un plasma de argón/oxígeno con un caudal total de gas portador de 12 L/minuto STP. El caudal de oxígeno es de 5 L/minuto STP, es decir, $1,2 \cdot 10^{-4}$ kg/s STP, y el caudal de argón es de 7 L/minuto STP, es decir, $2,1 \cdot 10^{-4}$ kg/s STP, con un caudal de los precursores oxinitrato hidratado de circonio(IV) y nitrato de itrio igual a 20 mL/minuto. La presión de la cámara de plasma llega hasta 10.000 Pa (impulsión de gas portador cargado con precursor de óxido).

La presión aguas arriba del álabe permeable a revestir se fija en 20,000 Pa.

El caudal de aire inyectado a través del álabe permeable es igual a 5 L/minuto STP, es decir, un caudal másico de $0,98 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

El caudal másico de aire inyectado es menor que el valor del caudal másico total de gas portador cargado con precursores de óxido ($3,3 \cdot 10^{-4}$ kg/s) –límite superior– y es mayor que el valor del caudal másico total de los gases portadores cargados con precursor del óxido que entran en la cámara de plasma, multiplicado por la relación entre el área total de las porosidades abiertas del álabe permeable y el área de la sección de paso de la cámara de plasma, valor igual a $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ g/s} \cdot [(0,05 \cdot 28)/(78,5)] = 5,8 \cdot 10^{-6}$ kg/s –límite inferior.

Mediante un cálculo equivalente al del Ejemplo 1 se verifica que el número de Reynolds (en este caso, 14) es muy inferior a 2.100.

Después de n ciclos de inyección y postratamiento, y aplicando la regulación sobre las presiones y caudales tal como se ha descrito en lo que antecede, se obtiene sobre el álabe una barrera térmica de tipo óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, con los orificios de enfriamiento conservados tal como se muestra en la Figura 1.

El método de deposición aquí descrito permite por tanto aislar térmicamente con un óxido 4 de circonio parcialmente estabilizado con itrio una superaleación 1 previamente revestida con una capa 2 de unión, conservando los circuitos 5 de enfriamiento, sean o no perpendiculares a la superficie. Los circuitos 5 de enfriamiento permanecen abiertos después de la formación del óxido 3 y la deposición del óxido.

5 Ejemplo 3

Se procede como en el Ejemplo 2, salvo por que el componente es una sección de cámara de combustión constituida por una espuma metálica con base de níquel poroso, que tiene orificios de diámetro comprendido entre 50 y 500 μm sobre un área equivalente al 30% de la sección de cámara. La sección de cámara, con un área de 30 cm^2 , debe ser revestida con una barrera térmica, típicamente de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio. El protocolo de operación es el mismo que el citado en el Ejemplo 2, la regulación del caudal másico de fluido inyectado en la sección de cámara permeable y de la presión a la salida de los orificios tiene en cuenta el hecho de que la sección de cámara es una espuma con una porosidad superficial elevada (cálculo del límite inferior). Se obtienen resultados idénticos a los expuestos en el Ejemplo 2, a saber, que se conservan (no se obstruyen) las porosidades abiertas, mientras que la barrera térmica cubre bien la espuma.

15 Ejemplo 4

Se procede como en el Ejemplo 2, salvo por que el componente es una sección de cámara de combustión constituida por una aleación a base de cobalto, su capa de unión y una barrera térmica de óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, y que tiene canales de enfriamiento que desembocan en la superficie, con un diámetro de 500 μm . Se deben revestir ciertas zonas de la sección de cámara con un óxido protector, también denominado barrera ambiental, por ejemplo el circonato de gadolinio $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o el circonato de neodimio $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, para evitar localmente la degradación de la sección de cámara por agentes agresivos del tipo de silicatos de aluminio, de silicio y de magnesio que puedan estar presentes en las turbinas del motor. Las condiciones de deposición del óxido protector deben conservar abiertos los canales de enfriamiento de la sección de cámara, evitando su obstrucción. Las partes de la sección de cámara que no se quieren revestir con $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ están ocultas, por ejemplo, con una lámina de aluminio. Las condiciones para la deposición de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ son las mismas que las citadas en el Ejemplo 2, con excepción del paso de formación de una capa de óxido de tipo TGO, no aplicada aquí, y de los precursores inyectados, que son aquí el oxinitrato hidratado de circonio (IV) $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el nitrato hidratado de gadolinio $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o el nitrato hidratado de neodimio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se obtienen resultados idénticos a los expuestos en el Ejemplo 2, a saber, que las porosidades abiertas quedan intactas.

30 Ejemplo 5

Este es un ejemplo de reparación de componente usado.

El componente es, por ejemplo, un álabe de una turbina de alta presión de un turborreactor que tiene canales de enfriamiento de un diámetro medio de 500 μm , que desembocan típicamente a nivel del borde de ataque y del borde de fuga.

35 La capa externa de barrera térmica se ha creado mediante EB-PVD y comprende óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio (YpSZ). El grosor de la barrera térmica está comprendido entre 100 y 150 μm . La capa externa de barrera térmica descansa sobre una capa de óxido denominada TGO (del inglés Thermally Growth Oxide, u óxido de crecimiento térmico) de 0,5 μm de grosor, por ejemplo. La capa de óxido se ha producido *in situ* después de la deposición de la barrera térmica YpSZ. La capa de óxido descansa a su vez sobre una capa interna, por ejemplo, un aluminuro de níquel modificado con platino o dopado con circonio. El grosor de la capa interna está comprendido entre 20 y 50 μm . La capa interna descansa a su vez sobre la superaleación monocristalina a base de níquel.

Después de funcionar, el álabe presenta a veces descamaciones con un tamaño que va de varios mm^2 a varios cm^2 , con numerosas fisuras longitudinales de deslaminación entre la barrera térmica y el sustrato.

45 Se lleva a cabo entonces un ligero arenado del álabe, por ejemplo un arenado seco realizado con corindón, para limpiar el álabe de las partes de barrera térmica no adherentes. Después se coloca el álabe en la cámara de plasma a baja presión del sistema descrito en el Ejemplo 2 y se conecta al portasustratos como en el Ejemplo 2. Las partes sanas del álabe que no se quieren reparar pueden protegerse con una máscara, por ejemplo una lámina de aluminio. Se somete al álabe a una serie de limpiezas en la cámara de plasma como se describe a continuación.

50 Se enciende el generador para iniciar el plasma (t_0). Se crea entonces un plasma de hidrógeno para efectuar la limpieza del álabe en las siguientes condiciones: potencia del generador que suministra las ondas electromagnéticas emitidas: 2.000 W, presión: de 560 a 650 Pa, caudal de argón 1,8 L/minuto STP, caudal de nitrógeno 0,215 L/minuto STP, caudal de hidrógeno 0,1 L/minuto STP, duración: 25 minutos. Una vez liberada de impurezas y de compuestos poco adherentes la zona que se va a reparar, se forma la capa de óxido promotora de la adhesión. Se inicia un plasma de argón/nitrógeno/oxígeno/vapor de agua en las condiciones siguientes: potencia: 2.600 W, presión: de 780 a 1.000 Pa, caudal de argón 2,1 L/minuto STP, caudal de nitrógeno 0,275 L/minuto STP, caudal de oxígeno 0,22 L/minuto STP, caudal de agua: 1,5 mL/minuto, mediante inyecciones pulsadas de 2 minutos (según el ciclo

siguiente: apertura de la válvula durante 0,2 segundos y tiempo de cierre de la válvula 2 segundos), duración 90 minutos, con el fin de volver a crear la capa de óxido TGO en los lugares donde se había despegado.

5 Se mantiene el plasma de argón/nitrógeno/oxígeno en las condiciones antes mencionadas. Entonces se incrementa la presión del reactor hasta 5.300 Pa, se mantiene el caudal másico del fluido inyectado en el álabe permeable igual al caudal másico total de los gases portadores cargados con precursores del óxido, siendo la presión aguas arriba del álabe a revestir superior en 2.000 Pa a la presión del reactor, estando comprendida la potencia del generador entre 2.000 y 2.600 W, y se pulveriza (diámetro del capilar 500 μm) una disolución de oxinitrato hidratado de circonio y nitrato de itrio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) (relación molar 8,5/1), con un caudal de 1,5 $\text{cm}^3/\text{minuto}$, mediante inyecciones pulsadas de 2 minutos (según el ciclo siguiente: apertura de la válvula durante 0,2 segundos y tiempo de cierre de la válvula 2 segundos) en el plasma (t_1 - t_2). Se miden de manera continua la conductividad y el pH de la solución inyectada.

10 Durante este paso, los nitratos de circonio y de itrio sufren la acción de las especies O y OH tanto en vuelo como sobre el sustrato. Las condiciones de presión en la cámara de plasma y la potencia generada por la cámara de plasma, combinadas con el tamaño de las gotitas producidas por el inyector, hacen que los nitratos lleguen al sustrato en estado líquido y puedan infiltrarse en las fisuras longitudinales y en las fisuras de deslaminación entre el sustrato y la barrera térmica.

15 Después se procede a un paso de postratamiento, con una duración del orden de 8 minutos, consistente en mantener los caudales plasmágenos de gas portador y el plasma encendido. Así, los nitratos de circonio y de itrio que se han depositados en y sobre el sustrato experimentan aún la química oxidante del plasma, principalmente la acción del O, puesto que ya no se introduce la disolución durante este paso. Además, también es posible alimentar agua a la cámara de plasma con el fin de producir radicales OH durante el postratamiento. La temperatura en el portasustratos permanece por debajo de 400°C.

20 Se repiten 10 veces los ciclos de inyección y postratamiento, y después se disminuye en 200 Pa la presión del reactor al principio de cada ciclo de introducción de gas portador cargado con precursores del óxido, hasta el 20 ciclo o hasta que el grosor del óxido depositado sea satisfactorio para la reparación.

25 En cada comienzo de ciclo se controla el caudal másico de introducción del fluido a través del álabe, para permanecer dentro del dominio laminar, a pesar de la disminución de la presión en la cámara de plasma, siendo siempre superior al caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, multiplicado por la relación entre el área total de las porosidades abiertas del álabe permeable y la sección de paso de la cámara de plasma.

30 El procedimiento descrito en lo que antecede permite reparar localmente la barrera térmica, al tiempo que conserva los canales de enfriamiento, creando de nuevo sobre la subcapa una capa de óxido allí donde la barrera térmica inicial y la TGO inicial se han separado, e infiltrando una nueva capa de cerámica, lo que permite así la repegadura de la barrera térmica inicial. Esto evita la operación de volver a perforar los orificios.

Ejemplo 6

35 Se procede como en el Ejemplo 5, salvo por que el caudal másico de fluido se introduce en el álabe permeable al final del paso de limpieza con hidrógeno y antes del paso de preoxidación para crear de nuevo el óxido de tipo TGO.

40 Se configura a continuación el procedimiento de manera que el caudal másico del fluido que circula a través del álabe lo regule la central 24 de gobierno. El programa de gobierno del ordenador 26 actúa sobre el sistema 22 de inyección a través de la central 24 de gobierno, de manera que el caudal másico del fluido que circula a través del álabe permeable esté comprendido entre los límites mínimo y máximo, y que su valor genere preferiblemente un número de Reynolds inferior a 2.100.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para formar una capa de óxido sobre un componente permeable constituido por un material o un apilamiento de materiales estable a 400°C, comprendiendo dicho componente una superficie externa a revestir y al menos un poro de diámetro comprendido entre 50 y 1.000 μm que desemboca en dicha superficie externa, que comprende los pasos siguientes:
- 5 a) inyectar un gas portador cargado de gotitas de al menos un precursor del óxido en un plasma a baja presión dentro de un recinto de reactor de plasma que alberga el componente a revestir, e inyectar un fluido que pasa por el componente permeable y sale en estado gaseoso por dicho al menos un poro, con flujo opuesto al del gas portador en la cámara de plasma para evitar la obstrucción del poro, siendo la presión y el caudal másico de dicho fluido
- 10 aguas arriba del componente permeable tales que la presión del gas a la salida del al menos un poro es mayor que la presión en la cámara de plasma y el caudal másico de inyección de fluido que pasa por el componente permeable es:
- α) como máximo igual al caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, inyectado en la cámara de plasma; y
- 15 β) como mínimo igual al producto del caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido, inyectado en la cámara de plasma, por la relación entre el área total de las porosidades abiertas del componente permeable y el área de la sección de paso de la cámara de plasma;
- de manera que la velocidad del gas a la salida del al menos un poro es mayor que o igual a la velocidad de llegada del gas portador cargado con al menos un precursor del óxido, indiferentemente de su estado –líquido, de gel o
- 20 sólido–, a la superficie externa del componente,
- b) inyectar un gas portador no cargado con precursor de óxido en un plasma dentro de la cámara de plasma, manteniéndose la inyección del fluido que pasa por el componente permeable, repitiéndose los pasos a) y b) para formar dicho óxido sobre la superficie externa, conservándose el diámetro del al menos un poro.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, en el paso a), la inyección del fluido que pasa por el componente permeable se efectúa gobernando la presión del fluido aguas arriba del componente permeable, el caudal másico del gas portador cargado con gotitas de precursor del óxido y la presión en la cámara de plasma.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual se implementa una dependencia entre la presión del fluido inyectado, aguas arriba del componente, la presión de la cámara de plasma y el caudal másico del gas portador
- 30 cargado con precursores del óxido, con el fin de guiar dentro de los límites definidos en α) y β) el caudal másico del fluido inyectado en el componente permeable, preservando preferiblemente un número de Reynolds por debajo de 2.100 con independencia del caudal másico del gas portador cargado con precursores del óxido.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el fluido que pasa por el componente permeable está en estado gaseoso y el precursor en estado líquido, de gel o sólido.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la presión en la cámara de plasma está comprendida entre 1 y 20.000 Pa, preferiblemente entre 100 y 10.000 Pa.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la presión del fluido que pasa por el componente permeable está comprendida entre 10 y 40.000 Pa, preferiblemente entre 200 y 20.000 Pa.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual un generador de ondas electromagnéticas implementado para crear el plasma está regulado para transferir al plasma una potencia comprendida entre 60 y 20.000 W, preferiblemente entre 200 y 10.000 W.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el componente permeable presenta poros abiertos de diámetro comprendido entre 50 y 1.000 μm .
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual las gotitas presentan un diámetro comprendido entre 100 nm y 2 mm en estado líquido, de gel o sólido.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la temperatura del componente permeable permanece por debajo de 400°C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el precursor del óxido es un precursor de cerámica que comprende al menos un organometálico, preferiblemente nitrato, acetato y/o cloruro.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el componente es nuevo.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el componente está en reparación.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el componente comprende una superaleación con base seleccionada de al menos uno de níquel, cobalto, hierro, cobre, aluminio, niobio.
15. Sistema para implementar el procedimiento para depositar óxido según una de las reivindicaciones precedentes,

que comprende:

una cámara (12) de plasma,

una fuente (27) de plasma que genera un plasma a baja presión en la cámara (12) de plasma,

un dispositivo (22) de inyección de gas portador de precursores del óxido, en la cámara (12) de plasma,

5 un dispositivo (21) de inyección de fluido,

un portasustratos (13) alimentado por el dispositivo (21) de inyección de fluido, portasustratos sobre el cual está instalado un componente permeable (30) que comprende una superficie a revestir, estando dotado el portasustratos de un conducto para suministrar un fluido procedente del dispositivo (21) de inyección de fluido y que atraviesa el componente y sale en estado gaseoso por dicha superficie a revestir, de manera que el flujo del gas portador es

10 opuesto al flujo del gas que sale de la superficie a revestir,

una bomba (16) de vacío que permite modificar la presión en la cámara (12) de plasma,

un indicador (20) de control de la presión en la cámara (12) de plasma,

un indicador (21) de control de la presión en el portasustratos (13), y

15 una central (24) de gobierno que garantiza el gobierno y la dependencia del procedimiento, permitiendo el control de las presiones y los caudales de gas portador cargado con precursores del óxido en un distribuidor (23) de fluido conectado al dispositivo (22) de inyección, y del caudal de fluido inyectado aguas arriba del portasustratos (13) que es apropiado para un contacto estanco con el componente permeable (30).

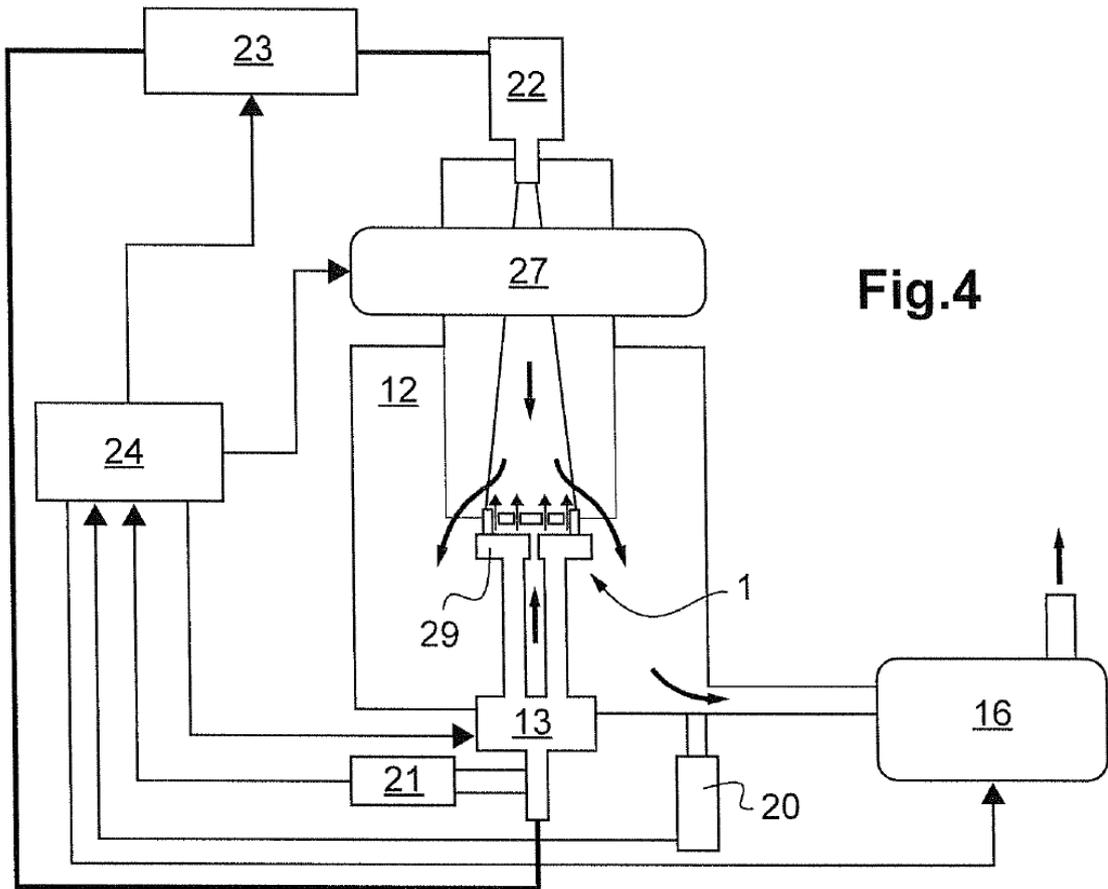


Fig.4

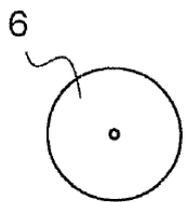


Fig.5a

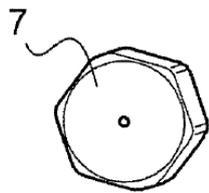


Fig.5b

Fig.5c

