

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 532**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/00** (2006.01)

**F01D 5/00** (2006.01)

**F01D 5/28** (2006.01)

**C23C 26/00** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/FR2014/053101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14827467 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3077570**

54 Título: **Procedimiento de reparación local de barreras térmicas**

30 Prioridad:

**02.12.2013 FR 1361944**

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

**20.02.2018**

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;  
LAVIGNE, ODILE;  
RIO, CATHERINE;  
VIDAL-SETIF, MARIE-HÉLÈNE;  
ROUSSEAU, FRÉDÉRIC y  
MORVAN, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 655 532 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 de reparación local de barreras térmicas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reparación local de componentes que comprenden un sustrato revestido de una barrera térmica tales como los álabes de distribuidores, los álabes móviles de las turbinas de alta presión de turbomáquinas, principalmente de aviación, y las cámaras de combustión.

10 La mejora del rendimiento de las turbomáquinas, principalmente en el campo aeronáutico, ha llevado a un aumento de la temperatura de los gases salientes de la cámara de combustión hacia la turbina. Se ha llevado a cabo una adaptación de los componentes a esta elevación de temperatura gracias al desarrollo de nuevas aleaciones para los sustratos, en particular las superaleaciones monocristalinas a base de níquel, a la implementación de sistemas de enfriamiento por inyección de gas que atraviesa el componente, y al depósito de cerámicas como aislante térmico denominado barrera térmica. Esta barrera térmica crea para un componente enfriado en régimen permanente un gradiente de temperatura que puede llegar hasta 200°C para un espesor de barrera térmica de 150 µm de espesor aproximadamente. Las cualidades deseadas de una barrera térmica son una baja conductividad térmica, una alta adherencia al sustrato cuando el componente está en servicio, y una permanencia de esta adherencia, 15 principalmente durante los ciclos térmicos severos soportados por el componente.

20 Para satisfacer estas exigencias, se disponen en general una sub-capa de barrera térmica y un óxido protector entre el sustrato de superaleación y la barrera térmica. La subcapa puede ser de aleación de composición MCrAlY, en particular siendo M igual a hierro, a cobalto y/o a níquel o de aluminio de níquel simple o modificado por un metal de la mina de platino o dopado con un elemento reactivo, por ejemplo zirconio, hafnio o itrio, o bien de un depósito de platino difundido. La subcapa de barrera térmica permite adaptar las diferencias de coeficiente de dilatación entre la superaleación y la barrera térmica. La subcapa también permite proteger la superaleación contra la oxidación, siendo la barrera térmica porosa. La subcapa crea por interacción con el oxígeno, un óxido protector de crecimiento, generalmente de alúmina, denominado TGO por "*Thermally Growth Oxide*" en lengua inglesa. La capa de óxido TGO comienza a crecer durante el procedimiento de depósito de la barrera térmica y sirve de adhesivo para la fijación de la barrera térmica sobre la superaleación. 25

Las barreras térmicas se pueden depositar sobre el sustrato que se va a revestir bien mediante una técnica de proyección, por ejemplo la proyección térmica APS por "*Air Plasma Spray*" o LPPS por "*Low Pressure Plasma Spray*" o HVOF por "*High Velocity Oxy Fuel*", bien por depósito por vía física en fase vapor es decir por evaporación, por ejemplo por EB-PVD por "*Electron Beam-Physical Vapour Deposition*".

30 También se han publicado técnicas alternativas como los procedimientos SCP por "*Spray Conversion Processing*" o SPPS por "*Solution Precursor Plasma Spray*" descritos en los documentos US 6025034, US2003/0077398, Padture et al. "*Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray*" *Acta Materialia* (2001) 2251-2257 y M. Gell et al. "*Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process*" *Surface and Coating Technology* 177-178 (2004) 97-102 y que consisten en inyectar en la llama de una antorcha de plasma de alta potencia (35-45 kW) las partículas en forma de sales en estado líquido para transformarlas en óxido sólido y luego fundirlas en la antorcha de plasma y proyectarlas en forma de óxido fundido. Existen otras técnicas de elaboración de cerámicas oxídicas gruesas o barreras térmicas tales como el depósito químico en fase vapor conocido con el acrónimo CVD o asistido por plasma conocido con el acrónimo PE-CVD por "*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*", véase el documento FR 2.695.944, la vía sol-gel publicada en el documento US 5585136 o el procedimiento con reactor de plasma a baja presión del artículo 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. 35 40

45 Un depósito obtenido por proyección térmica presenta en general una estructura laminar que puede ser alterada por la presencia de infundidos. Las técnicas SPPS y SCP permiten obtener una estructura laminar menos marcada con una microporosidad y una nanoporosidad del depósito. La morfología de las barreras térmicas obtenidas por proyección térmica favorece una multifisuración y un agrietamiento en el seno de la cerámica siguiendo una fisura paralela a la interfaz subcapa/cerámica.

50 Un depósito obtenido por EB-PVD presenta una estructura de tipo columnar que permite una mejor adaptación a las tensiones mecánicas y térmicas y generalmente se prefiere para las aplicaciones a altas temperaturas tales como los álabes de las turbinas donde el daño se concentra a nivel de la capa de alúmina en la interfaz subcapa/cerámica.

55 La Solicitante se ha interesado particularmente en las barreras térmicas depositadas a base de zircona, principalmente zircona estabilizada con itrio, de óxido de cerio o de magnesio. En funcionamiento, las barreras térmicas pueden ser dañadas por la acción de contaminantes, principalmente la arena, el polvo, los sedimentos o las cenizas volcánicas presentes en el entorno del motor y que bajo la acción de la temperatura y de la atmósfera oxidante se descomponen y forman en la superficie de la barrera térmica compuestos líquidos o semilíquidos. Estos compuestos formados normalmente por óxidos de calcio, magnesio, aluminio y silicio, se denominan con el término genérico de CMAS. Estos compuestos no deseables también pueden contener otros óxidos tales como óxidos metálicos, por ejemplo de hierro, titanio o incluso de níquel, u óxidos alcalinos, por ejemplo Na<sub>2</sub>O o K<sub>2</sub>O. Debido a su

baja viscosidad, los CMAS fundidos se infiltran durante el funcionamiento del motor en la porosidad de la barrera térmica (poros propiamente dichos, fisuras, espacios inter-columnares) y se solidifican al enfriarse provocando la aparición de fisuras de delaminación en la barrera térmica infiltrada que pueden terminar en su agrietamiento. Además, también puede haber disolución de la barrera térmica en el CMAS fundido lo que lleva a una degradación y una modificación de la morfología y estructura de la barrera térmica en contacto con el CMAS. El documento US 2007/0160859 describe la composición de capas anti-CMAS a base de zircona dopada con diferentes óxidos de tierras raras o a base de compuestos de tipo  $X_2Zr_2O_7$ , siendo X una tierra rara. Generalmente la capa anti-CMAS considerada como la más eficaz es la descrita por S. Krámer, J. Yang y C. Levi, en *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [2] 576-583, (2008) y es a base de zirconato de gadolinio  $Gd_2Zr_2O_7$ .

Aunque se hayan hecho progresos para limitar la fisuración y el agrietamiento de estas barreras térmicas, la Solicitante ha identificado una necesidad primordial de poder repararlas de los daños locales. En efecto, el agrietamiento se puede producir bien justo después del depósito de la barrera térmica sobre el componente después de un choque mecánico o térmico, o bien más tarde durante el servicio. En este último caso, generalmente el agrietamiento se sitúa en las zonas con mayores tensiones térmicas y mecánicas como por ejemplo en la parte superior de las palas que puede experimentar un roce con el cárter, o el borde de ataque sede de impactos de partículas o de residuos. En el caso de impactos de delaminación superficial de la barrera térmica y/o de la capa anti-CMAS, la reparación se orientará a estas dos capas únicamente con reconstrucción de la barrera térmica y/o de su capa anti-CMAS, según el caso. En el caso de un agrietamiento de una parte de la barrera térmica después de sollicitaciones térmicas y/o mecánicas, la reparación local tendrá lugar en una subcapa descubierta, eventualmente oxidada, con presencia de fisuras en la interfaz subcapa/barrera térmica que se desean volver a tapar para adherir de nuevo la barrera térmica y su capa anti-CMAS.

Para reparar las barreras térmicas, el estado de la técnica habitual contempla quitar completamente la barrera térmica y su subcapa. Dicha operación comienza con técnicas abrasivas de tipo chorro de arena o chorro de agua o mediante técnicas de disolución en disoluciones alcalinas a alta temperatura y presión o mediante un tratamiento termoquímico con un gas fluorado. Va seguida a continuación por una desoxisulfuración y una desaluminización. Finalmente, sobre el sustrato descubierto, se deposita de nuevo el conjunto subcapa y barrera térmica. La presencia de daños muy locales lleva a un reacondicionamiento total del componente con la aplicación de técnicas agresivas que presentan riesgos de daños del componente, una reducción de las secciones de material y de las cotas lo que resulta desventajoso en las zonas de paredes finas y de radio de curvatura impuesto y finalmente la aplicación de medios específicos y complicados, tales como autoclave, gases fluorados, etc. Además, a menudo es difícil quitar toda la barrera térmica sobre todo durante un depósito por EB-PVD de microestructura columnar optimizada por una fuerte adherencia.

Con tal fin, los documentos FR 2827311 y US 7008522 describen un método de reparación de barreras térmicas. Después de las técnicas habituales de preparación de la zona que se va a reparar por chorro de arena, pulido, etc. y de reconstrucción de la subcapa por depósito de metales por corriente eléctrica, y formación de la capa de óxido de crecimiento, la barrera se reconstituye por EB-PVD. Es necesario entonces someter al componente a movimientos de oscilación, durante el depósito por EB-PVD, con el fin de uniformizar la reparación. Se trata por lo tanto de una técnica compleja que requiere a la vez una instalación de EB-PVD y una herramienta motorizada específica.

El documento US 5723078 describe una técnica de reparación local de una barrera térmica mediante limpieza local de la subcapa de la cerámica agrietada y nuevo depósito de una capa de cerámica mediante proyección de plasma. Este depósito se puede hacer después de un tratamiento de la capa de unión por chorro de arena, micromecanización, fotolitografía o ranurado por láser para aumentar su rugosidad tal como se describe en los documentos EP 0808913, US 7094450, US 2004/0219290 y US 2005/0191516. También se puede llevar a cabo después de haber quitado la capa agrietada de cerámica mediante chorro de agua después de haber creado un perfil adaptado al depósito de polvos que se proyectan por proyección de plasma atmosférico o en una instalación de HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel* o proyección por llama supersónica), véase los documentos EP 1832668 y US 2007/0202269, o por otras variantes de proyección tales como la pulverización por plasma, pulverización a la llama, y proyección por arco con electrodo y por plasma por arco soplado. El polvo cerámico se puede introducir en un soplete de tipo oxiacetilénico para proyectarlo semifundido sobre la parte que se va a reparar, véase US 2005/0129868. El polvo cerámico proyectado puede estar formado por una mezcla de polvos que tienen un punto de fusión suficientemente bajo para que la fase esté fundida en el momento de la proyección, véase el documento US 2005/0003097. El depósito cerámico proyectado también puede presentar un gradiente de composición variable o definido entre la subcapa y la barrera térmica tal como se describe en los documentos US 2011/287191 y WO 2011/144860.

Finalmente, el documento US 7115832 describe un dispositivo llamado portátil de reparación de barreras térmicas basado en la tecnología de los plasmas por arco atmosférico. Este procedimiento también denominado microplasma, consiste en una pistola equipada con una antorcha de plasma formada entre dos electrodos y con un inyector de polvo con argón como gas plasmógeno. La pistola de plasma se debe enfriar con agua y estar protegida por un gas, por ejemplo argón de 2-8 litros por minuto. No permite elaborar más que bandas reparadoras de poco ancho comprendido entre 0,5 y 5 mm.

Debido a las malas propiedades mecánicas de las capas laminares obtenidas por proyección de plasma, el conjunto de estas técnicas no es aplicable en las zonas muy solicitadas térmica y mecánicamente tales como los bordes de ataque, lugar preferente de los agrietamientos por erosión, o los intradoses. Además, las instalaciones de proyección conocidas tienen inconvenientes importantes ligados a su alto consumo de energía, gas y polvos con un rendimiento bajo e importantes inconvenientes medioambientales y de exposición de los trabajadores a polvos finos.

Los documentos US 7476703, US 6875464, US 2004/214938, US 2005/0111903, US 2005/0228098 y 2007/0134408 divulgan un método de reparación a partir de una pasta cerámica que comprende un material cerámico, un ligante y un lubricante, depositada sobre la superficie que se va a reparar y luego calentada hasta 700°C para obtener una reparación de tipo vítreo. Generalmente, el material cerámico está formado por partículas sólidas de zircona con partículas sólidas de itria y el ligante puede ser a base de resina de silicona. Las partículas de cerámica pueden ser nanométricas lo que permite tener un comportamiento tixotrópico de la reparación durante su aplicación.

Una variante publicada en el documento US 2005/0118331 propone aplicar una mezcla de partículas sólidas de cerámica, de esferas huecas de cerámica con un ligante precursor de sílice, y después tratar térmicamente. Sin embargo, la cerámica se inyecta en forma sólida lo que no permite llenar ni los pequeños intersticios ni las fisuras existentes en la interfaz sustrato/cerámica. Mediante dicho procedimiento, la reparación obtenida no tiene la morfología microporosa necesaria para resistir a las fuertes tensiones termomecánicas soportadas por el componente, principalmente el álabe. En efecto, durante el secado y el recocido, la capa aplicada tiene tendencia a sinterizar lo que acarrea la formación de fisuras, defectos de adherencia y agrietamiento. En este procedimiento intervienen polvos y productos peligrosos entre ellos algunos, principalmente el ligante y el lubricante, que al descomponerse van a contaminar la barrera térmica y van a modificar sus propiedades térmicas.

El documento US 2010/0247740 describe una técnica de reparación de barreras térmicas basada en el principio del depósito en la zona que se va a reparar, de una película cerámica portadora húmeda de un material de composición de la barrera térmica que se va a reparar. La película puede estar formada por una o varias capas, y ser previamente infiltrada por un depósito húmedo realizado mediante sol-gel o mediante barbotina, en inglés "slurry". Las temperaturas que se van a aplicar pueden estar comprendidas entre 400 y 2.000°C. Se pueden reparar diferentes tipos de barreras térmicas: zircona estabilizada o parcialmente estabilizada con óxidos de Ce, Hf, Y, Ca,... lo que no permite efectuar simplemente reparaciones en zonas de delaminación o de muy pequeña dimensión ya que las películas se deben cortar con las dimensiones de las zonas que se van a reparar. Además, es largo y costoso ya que es necesario infiltrar la película cerámica previamente y la temperatura de recocido debe ser elevada.

Las técnicas de reparación de barreras térmicas por vía sol-gel, véase el documento US 6235352, permiten una cierta infiltración en las zonas que se van a reparar de difícil acceso a la vez que llevan sin embargo a espesores demasiado pequeños. La reparación de una barrera térmica normalmente de espesor de 100 µm no se puede considerar con este tipo de técnica de depósito en capa fina ya que normalmente el espesor de una capa depositada por vía sol-gel es de 0,1 µm. El número de capas sucesivas que se van a depositar para reparar una barrera térmica en todo su espesor sería muy costoso en tiempo. Se han añadido partículas de óxido sólido, hasta 90% en masa, en las disoluciones sol-gel como por ejemplo en las publicaciones US 5585136 y US 2004/0258611 de forma que el espesor de una capa depositada sea más elevado. Si el espesor obtenido es entonces compatible con un procedimiento de reparación de una capa gruesa de barrera térmica, las partículas introducidas son sólidas y en consecuencia el procedimiento presenta las mismas desventajas que los de los procedimientos de proyección. Un ejemplo se da en L. Pin et al. "Processing, repairing and cycling oxidation behaviour of sol-gel thermal barrier coating" *Surface and Coating Technology* 206 (2011) 1609-1614, que divulga que el procedimiento sol-gel cargado de polvos sólidos lleva a un relleno no homogéneo de las fisuras.

A excepción del procedimiento EB-PVD, sofisticado y costoso en reparación, las otras técnicas de reparación de barreras térmicas utilizan bien la inyección de polvos sólidos o fundidos o bien una vía únicamente líquida principalmente sol-gel, pero con rendimientos incompatibles con la utilización.

La publicación de 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 propone elaborar sobre la alúmina una barrera térmica de zircona estabilizada con itria o YpSZ (*Yttria partially Stabilised Zirconia*) de espesor 200 µm al 50% de porosidad con una estructura nanoporosa y microfisuras verticales. Sin embargo, esta técnica no permite depositar las partículas en forma líquida lo que hace imposible la reparación de las fisuras longitudinales en la interfaz sustrato/barrera térmica.

Después de haber realizado esta importante revisión cualitativa de las tecnologías, la Solicitante se ha dado cuenta de que era deseable tener en consideración la reparación de la barrera térmica y su capa anti-CMAS a la vez que se evitan los productos tóxicos para el hombre, debido al tamaño de los polvos utilizados o incluso a su naturaleza química.

La invención tiene como objetivo remediar los inconvenientes de las técnicas anteriores, identificados por la Solicitante. Más particularmente, la invención propone un procedimiento que permita controlar el estado de los

5 precusores de cerámica inyectados en una descarga de plasma a baja presión y en consecuencia proceder a la reparación local de las barreras térmicas localmente dañadas infiltrando en primer lugar las fisuras abiertas y longitudinales de delaminación de la barrera térmica y luego colmatando las zonas superficiales agrietadas de mayor tamaño. Una fisura longitudinal de delaminación se puede situar bajo la barrera térmica, es decir entre la barrera térmica y el sustrato eventualmente revestido de una subcapa metálica incluso de una capa de óxido. Otra fisura longitudinal de delaminación se puede situar en la misma barrera térmica.

10 Un procedimiento de reparación de barrera térmica de componente que comprende un sustrato revestido de dicha barrera térmica, estando realizado dicho sustrato térmico en aleación de elevadas prestaciones, siendo dicha barrera térmica adherente a la aleación y de conductividad térmica inferior a la aleación, comprendiendo la barrera térmica al menos una cerámica, siendo una región de la barrera térmica para reparar, comprende las siguientes etapas:

- a) delimitar la región que se va a reparar mediante una máscara que protege las otras regiones de la barrera térmica;
- 15 b) inyectar un gas portador cargado de gotitas de precursor de cerámica en una descarga de plasma en el interior de una cámara de plasma de reactor de plasma que alberga el componente que se va a reparar efectuando al mismo tiempo el servo-control de la concentración de precursor de cerámica en el gas portador y al menos dos parámetros del reactor entre: presión de la cámara de plasma, potencia del generador de plasma, diámetro de las gotitas de precursor, para pilotar el estado -líquido, gel o sólido- del precursor de cerámica que impacta la región que se va a reparar;
- 20 c) inyectar el gas no cargado de precursor de cerámica en una descarga de plasma en el interior de la cámara de plasma;

repetiéndose las etapas b) y c).

25 En un modo de realización, dicha concentración es creciente en cada iteración de la etapa b) y dichos al menos dos parámetros son decrecientes en cada iteración de la etapa b) para infiltrar fisuras de delaminación de la barrera térmica y luego colmatar zonas superficiales agrietadas de dicha región.

En un modo de realización, el precursor de cerámica que impacta el componente que se va a reparar está en estado líquido en una primera serie de etapas b), en estado gel en una segunda serie de etapas b) y en estado sólido en una tercera serie de etapas b).

30 En un modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de limpieza de dicha región efectuada en la cámara de plasma previamente a la etapa a), que comprende la inyección de un gas reductor en una descarga de plasma.

En un modo de realización, el procedimiento comprende una etapa de preparación de dicha región efectuada en la cámara de plasma previamente a la etapa a), que comprende la inyección de un gas oxidante en una descarga de plasma.

35 La etapa de limpieza puede tener lugar antes de la etapa de preparación.

En un modo de realización, la etapa b) comprende inyecciones pulsadas de dicho gas portador, con una relación duración de inyección/duración de reposo comprendida entre 1/5 y 1/30.

En un modo de realización, las etapas b) y c) se efectúan 6 a 30 veces.

40 En un modo de realización, el precursor de cerámica comprende al menos uno entre los nitratos u oxinitratos de zirconio, los nitratos de itrio, los nitratos de gadolinio y los nitratos de europio, de concentración comprendida entre 0,05 y 0,5 moles por litro, de pH comprendido entre 1,2 y 2 y de conductividad eléctrica comprendida entre 0,02 y 0,2 Siemens cm<sup>-1</sup>.

En un modo de realización, el precursor de cerámica comprende al menos uno entre los acetatos o los cloruros.

45 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, preferentemente entre 200 y 10.000 W.

En un modo de realización, la presión en la cámara de plasma está comprendida entre 1 y 20.000 Pa durante las etapas b) y c), preferentemente entre 100 y 10.000 Pa.

En un modo de realización, la inyección se realiza mediante un capilar de diámetro comprendido entre 50 y 900 µm.

50 En un modo de realización, la aleación comprende una superaleación de base 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 base cobalto. La aleación puede ser policristalina.

En un modo de realización, el espesor de la barrera térmica está comprendido entre 50 y 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 100 y 150  $\mu\text{m}$ .

- 5 En un modo de realización, la barrera térmica es permeable y contiene poros abiertos.

En un modo de realización, la barrera térmica es permeable y contiene poros cerrados.

En un modo de realización, la barrera térmica comprende al menos un elemento entre la zircona, previamente itriada o dopada con óxido de neodimio, el zirconato de gadolinio, el zirconato de neodimio y el zirconato de europio.

- 10 En un modo de realización, se crea un plasma de baja potencia, por ejemplo 0,2 a 20 kW, en depresión, por ejemplo 10 a 10.000 Pa, en un reactor en el que una disolución de precursores de cerámicas, tales como nitratos, oxinitratos, acetatos, cloruros o cualquier otro organometálico líquido, se introduce mediante la utilización de un inyector, por ejemplo un pulverizador, un chorro, un nebulizador, un atomizador, permitiendo producir gotitas de diámetro comprendido entre 100 nm y 2 nm.

- 15 En un modo de realización, se lleva a cabo un servo-control entre la concentración de los precursores de cerámica y al menos dos parámetros entre la presión en la cámara de plasma, la potencia del generador de plasma y el sistema de producción de las gotitas para pilotar el estado -líquido, gel o sólido- de las partículas que impactan el componente para su reparación allí donde la barrera térmica está dañada. El estado -líquido, gel o sólido- de las partículas impactantes -en el lugar y el momento del impacto- se puede modificar en el transcurso del procedimiento. Para una disolución de precursores cerámicos, dicho servo-control se puede efectuar a partir de una célula de conductividad eléctrica, midiendo la conductividad eléctrica de la disolución, de un pH-metro, de una sonda de medida de la concentración de la disolución de precursores de cerámica como un electrodo selectivo de iones de nitrato o incluso de un viscosímetro capilar. El servo-control de la producción de las gotitas es función del tipo de atomizador utilizado. Se puede efectuar haciendo variar el diámetro del capilar para un atomizador a presión de tipo líquido, o la frecuencia y la potencia del piezoeléctrico para un nebulizador piezoeléctrico. La presión en la cámara de plasma se puede servo-controlar mediante el grupo de bombeo y la potencia del generador de plasma servo-controlado mediante el controlador del generador. Un servo-control entre la concentración de los precursores de cerámica y al menos dos parámetros entre la presión de la cámara de plasma, la potencia del generador de plasma y el sistema de producción de gotitas es suficiente para pilotar el estado líquido, gel o sólido de las partículas que reparan la barrera térmica dañada.

- 20 25 30 En otro modo de realización, se obtienen una optimización más fina y un rendimiento mejorado efectuando el servo-control de la concentración de los precursores de cerámicas en los tres parámetros presión de la cámara de plasma, potencia del generador de plasma y sistema de producción de las gotitas, principalmente el diámetro.

- 35 El componente que se va a reparar se puede colocar en descarga o en post-descarga de plasma. En descarga, el portasustrato desempeña un papel de contraelectrodo. En post-descarga, el circuito está cerrado por un contraelectrodo distinto al portasustrato, por ejemplo una trenza metálica puesta a tierra. El pilotaje se adaptará en función de la diferencia de rendimiento inducida.

- 40 En el caso de componentes perforados, con el fin de evitar el depósito de cerámica en los orificios o canales de enfriamiento, el componente provisto de orificios se puede conectar a un fluido con una presión superior a la presión en la cámara de plasma, por ejemplo la presión atmosférica, ocupando entonces el aire externo los canales de enfriamiento y bloqueando el depósito de los precursores en estas zonas. También se puede prever un flujo de fluido diferente al aire a través del componente perforado, por ejemplo a través de la raíz en forma de abeto hueco en el caso de un álabe enfriado.

Se entiende por precursor de cerámica un objeto químico que contiene al menos un elemento de la cerámica y que permite cebar una reacción de formación de dicha cerámica.

- 45 50 55 La invención permite realizar una reparación local de las barreras térmicas nuevas o usadas mediante un procedimiento de coste razonable, de bajo consumo energético y que permite que se envíen a la superficie del material que se va a reparar partículas de reparación en estado líquido, gel o sólido pilotable a lo largo de todo el procedimiento. Además, el procedimiento permite realizar en el seno de un mismo recinto las etapas deseables para la reparación local de las barreras térmicas, principalmente etapas preliminares de decapado de los óxidos o productos de corrosión no protectores, de formación de la capa de óxido (TGO) en las partes metálicas al descubierto para asegurar la adherencia de la barrera térmica y el depósito de la barrera térmica con su capa anti-CMAS. El espesor de la reparación en la zona dañada puede ser elevado, ligeramente igual al de la barrera térmica de origen. Los productos utilizados son satisfactorios para la salud de los operarios. La microestructura de la reparación obtenida es microporosa y nanoporosa con una conductividad térmica muy baja y por lo tanto compatible con la microestructura obtenida por EB-PVD o por proyección por plasma de la barrera térmica que se va a reparar.

El procedimiento permite preservar una barrera térmica depositada sobre un componente perforado evitando el colmatado de los orificios tales como los canales de enfriamiento de un álabe o los orificios de una cámara de combustión multiperforada. El procedimiento también permite reparar en el mismo recinto la barrera térmica y su capa anti-CMAS, haciéndolo mediante la aplicación de etapas realizadas en el mismo recinto.

- 5 El componente que se va a reparar puede ser permeable con poros abiertos, pudiendo ser alimentados los poros abiertos con un fluido de presión superior a la presión en la cámara de plasma, ocupando dicho fluido entonces los poros abiertos, bloqueando el depósito de los precursores en los poros abiertos y dejando libre después de la reparación los poros abiertos.

10 Por otra parte, se pueden inyectar con los precursores de cerámica, suspensiones, alcóxidos metálicos, disoluciones coloidales o precursores de compuestos que comprenden iones de propiedades particulares, principalmente ópticas, que permiten así obtener composiciones particulares o incluir en la barrera metálica depositada a la profundidad deseada captos térmicos cuya utilización es conocida en el campo de los diagnósticos térmicos o de control no destructivo.

15 Otras características y ventajas de la invención aparecerán con el examen de la descripción detallada a continuación, y los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 es una vista transversal de un componente equipado con una barrera térmica en buen estado;
- la figura 2 es una vista transversal, aumentada en relación a la figura 1, de un componente cuya barrera térmica está dañada; y
- la figura 3 es una vista esquemática de un aparato de realización del procedimiento;
- 20 - la figura 4 es una vista transversal de un componente reparado; y
- la figura 5 es una vista detallada de la figura 4.

25 La Solicitante se ha dado cuenta de que una técnica que procede de las pilas de combustible era interesante. El lector está invitado a consultar la referencia FR 2729400 que describe un procedimiento de depósito de una capa delgada de óxido metálico para una pila de combustible. Un sustrato está colocado en una cámara de vacío que comunica con una cámara de plasma que presenta una tubería convergente que desemboca en la cámara de vacío a través de un orificio de salida 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 continuamente en la cámara de plasma un bajo caudal de un gas que comprende al menos el elemento oxígeno y se genera un plasma en la cámara de plasma por excitación electromagnética del gas. Se nebuliza una disolución acuosa que contiene al menos el elemento metálico, generando así un aerosol en un gas portador que presenta una presión superior a la presión preponderante en la cámara de vacío y se hacen entrar secuencialmente, por aspiración, cantidades predeterminadas del gas portador cargado de aerosol en la cámara de plasma. A partir del reactor de este procedimiento como base, la Solicitante ha desarrollado un procedimiento de reparación de barreras térmicas localmente dañadas.

35 Tal como se ilustra en la figura 1, un componente comprende un sustrato 1 elaborado de superaleación a base de níquel, revestido en su cara exterior con una subcapa metálica 2 de aleación. La subcapa metálica 2 puede comprender esencialmente los elementos M, Cr, Al e Y siendo M igual a hierro, cobalto o níquel. Como variante, la subcapa comprende aluminuro de níquel simple, o modificado por un metal de la mina de platino, principalmente Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir y Re o dopado con un elemento reactivo, por ejemplo Zr, Hf o Y. La subcapa metálica puede 40 alternativamente comprender un depósito de platino formado por difusión. La subcapa metálica 2 comprende una cara exterior revestida con una capa de óxido 3. La capa de óxido 3 presenta una cara exterior revestida por la barrera térmica 4.

45 La barrera térmica puede presentar un espesor comprendido entre 100 y 150  $\mu\text{m}$ . La barrera térmica 4 se puede elaborar mediante EB-PVD. La barrera térmica 4 puede comprender un óxido a base de zirconio parcialmente estabilizado con itria. La capa de óxido 3 presenta un espesor comprendido entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  y preferiblemente entre 0,3 y 6  $\mu\text{m}$ . La subcapa 2 presenta un espesor comprendido entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ . La subcapa 2 puede comprender aluminuro de níquel modificado con platino o dopado con zirconio, véase el documento US 7608301, o una aleación  $\gamma$ - $\gamma'$ , véase el documento US 7273662 y ésta misma puede comprender una barrera de difusión según el documento US 7482039. La subcapa 2 se basa en la superaleación monocristalina a 50 base de níquel 1. Alternativamente, la capa de óxido 3 se basa directamente en la superaleación tal como se indica en el documento US 5538796.

55 En funcionamiento, el componente puede experimentar degradaciones ligadas a choques térmicos, al agrietamiento de la capa externa, a la oxidación del conjunto o incluso a las interacciones con el medioambiente. Se observan entonces, véase la figura 2, depósitos de CMAS 5 en la superficie, zonas de superficie 7 muy agrietadas en las que la subcapa está oxidada o corroída, e incluso fisuras longitudinales 6 de delaminación entre la superaleación y la barrera térmica y en el seno de la barrera térmica.

Normalmente, el componente presenta agrietamientos de algunos  $\text{mm}^2$  a algunos  $\text{cm}^2$  con numerosas fisuras longitudinales de delaminación entre la barrera térmica 4 y el sustrato 1. La capa de óxido 3 presenta un espesor comprendido entre 0,3 y 6  $\mu\text{m}$ .

La barrera térmica 4 presenta aquí una estructura columnar.

5 Tal como se puede ver en la figura 3, el sistema comprende un reactor 11 provisto de una cámara de plasma 12 en la que hay dispuesto un portasustrato 13. El componente 30 se puede instalar sobre el portasustrato 13. Un generador de radiofrecuencia 14 alimenta las espiras inductoras 15 dispuestas alrededor de la cámara de plasma 12. La masa eléctrica del generador de radiofrecuencia está conectada al portasustrato 13. Una bomba de vacío 16 está conectada mediante una conducción 17 al interior de la cámara de plasma 12. Sobre la conducción 17, están previstos filtros 18 que permiten captar los ácidos y los polvos y al menos una válvula controlada 19.

10 Está previsto al menos un recipiente 20 para contener los precursores. En el recipiente 20, están dispuestas sondas 21 de un pH-metro 22 y un conductímetro 23. El recipiente 20 está conectado a la cámara de plasma 12 por medio de un dispositivo de introducción de los gases y de inyección de los precursores 24 que comprende una válvula. El dispositivo de introducción 24 está también conectado fluidicamente a un distribuidor de gas 25 provisto de al menos un caudalímetro másico. El dispositivo de introducción 24 comprende un capilar de diámetro fijo o regulable según las necesidades o un nebulizador eventualmente acoplado a una válvula. Una caja de mandos, de adquisición y de control 26 está conectada a salidas del pH-metro 22 y del conductímetro 23 y al sensor de presión 29 anteriormente a la válvula de bombeo 19. La caja de mandos 26 comprende salidas de mando conectadas a la bomba de vacío 16, al generador de radiofrecuencia 14, al dispositivo de introducción 24 y al distribuidor de gas 25. Opcionalmente está prevista una conducción 27 entre el distribuidor de gas 25 y el portasustrato 13 y un manómetro de presión 31 con el fin de proporcionar gas para mantener abiertas perforaciones del componente que se va a reparar. La caja 26 también está en comunicación con un ordenador 28 equipado con una tarjeta de adquisición y almacena los datos de realización del servo-control, principalmente las tablas 1 a 3.

25 Después del chorro de arena del componente dirigido hacia las regiones que se van a reparar y el enmascaramiento de las regiones sanas de la barrera térmica, el componente se instala en un reactor de plasma de baja presión sobre un portasustrato.

30 La cámara de plasma del reactor se pone en depresión. El plasma se genera por descarga de plasma en una zona entre los electrodos. Se crea entonces un plasma reductor con el fin de efectuar la limpieza de las regiones que se van a reparar. A continuación se forma la capa de óxido activadora de adhesión con un plasma oxidante. Después, conservando el plasma oxidante, se aumentan la presión de la cámara de plasma y la potencia del generador de plasma y se pulveriza a través de un capilar una disolución de oxinitrato hidratado de zirconio (IV)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y, eventualmente de nitrato de itrio  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ . El oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y eventualmente el nitrato de itrio experimentan una oxidación. Los nitratos llegan sobre el sustrato en estado líquido y se infiltran en las fisuras longitudinales de delaminación de la barrera térmica.

35 A continuación se procede a una etapa post-tratamiento con mantenimiento de los gases plasmógenos y de la descarga de plasma encendida. Así, el oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y, eventualmente el nitrato de itrio Y, depositados en y sobre el sustrato se someten todavía a una oxidación.

40 Los ciclos de inyección y post-tratamiento se repiten de 6 a 30 veces de forma que se infiltren las fisuras longitudinales entre la barrera térmica dañada y el sustrato, y las fisuras abiertas tanto si están en el interior de la barrera térmica o bajo la barrera térmica y que se recubran anchas zonas de superficies agrietadas.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

45 La barrera térmica 4 se elabora mediante EB-PVD y comprende un óxido a base de zircona parcialmente estabilizada  $\text{YpSZ}$ . El espesor de la barrera térmica está comprendido entre 100 y 150  $\mu\text{m}$ . La barrera térmica reposa sobre una capa de óxido de 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor aproximadamente. La capa de óxido se ha creado *in situ* durante el depósito de la barrera térmica.

La subcapa puede ser de tipo aluminuro de níquel modificado con platino o dopado con zirconio. El espesor de la subcapa está comprendido entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ . La subcapa reposa sobre la superaleación monocristalina a base de níquel.

50 Se efectúa entonces un chorro de arena ligero del componente, por ejemplo un chorro de arena seco realizado con corindón, con el fin de agrietar las zonas recubiertas de CMAS, zonas fácilmente eliminables debido a las fisuras de delaminación creadas por dichos depósitos CMAS, y las zonas de barrera térmica no adherentes.

El componente se coloca a continuación en un reactor de plasma de baja presión y conectado al portasustrato que puede ser enfriado o calentado, fijo o rotatorio (según la complejidad del componente que se va a tratar). Las partes

sanas del componente que no se quieren reparar se protegen mediante una máscara, por ejemplo una hora de aluminio.

El plasma se genera, por ejemplo mediante espiras inductoras en las que pasa una corriente de radiofrecuencia. La frecuencia de la corriente puede ser del orden de 40 MHz. El generador utilizado para proporcionar esta corriente puede ser un generador TOCCO-STEL que transfiere al gas potencias comprendidas entre 60 y 600 W. El generador comprende dos partes, una provista de un compartimento que crea una corriente continua de alta tensión a partir de una corriente trifásica del sector, otra que permite producir una corriente de alta frecuencia. Con esta finalidad, el generador está equipado con un triodo y comprende un circuito oscilante a base de bobinas y capacitores. Este compartimento proporciona una corriente de alta frecuencia a los bornes del solenoide que comprende entre 5 y 6 espiras. La descarga de plasma puede ser capacitativa o inductiva.

El arranque del procedimiento comprende la puesta en marcha del sistema de bombeo con el fin de poner la cámara de plasma del reactor en depresión. La presión se controla mediante un manómetro por ejemplo de tipo MKSA. El sistema de bombeo permite poner el reactor en depresión para controlar la descarga de plasma a baja potencia. A continuación se enciende el generador para iniciar la descarga de plasma. Se crea entonces un plasma de hidrógeno o de argón-hidrógeno o de amoníaco con el fin de efectuar la limpieza del componente en las siguientes condiciones: potencia: 200 W, presión: 560 a 650 Pa, caudal de argón 1,8 litros por minuto STP (en las condiciones estándar de temperatura y de presión), caudal de nitrógeno 0,215 litros por minuto STP, caudal de hidrógeno 0,1 litros por minuto STP, duración 25 minutos. Estando entonces la región que se va a reparar libre de las impurezas y compuestos poco adherentes, se forma la capa de óxido activadora de adhesión. Con este propósito, se inicia un plasma de argón/nitrógeno/oxígeno/vapor de agua en las siguientes condiciones: potencia: 260 W, presión: 780 a 1.000 Pa, caudal de argón 2,1 litros por minuto STP, caudal de nitrógeno 0,275 litros por minuto STP, caudal de oxígeno 0,22 litros por minuto STP, caudal de agua 0,0015 litros por minuto STP mediante inyecciones pulsadas de 2 minutos según un ciclo de apertura de válvula del dispositivo de introducción durante 0,2 segundos y de cierre de la válvula durante 2 segundos, todo ello con una duración de 90 minutos, volviendo a crear la capa de óxido en los lugares donde está ausente.

Luego, conservando el plasma de argón/nitrógeno/oxígeno en las condiciones citadas anteriormente, la presión de la cámara de plasma se incrementa hasta 5.300 Pa, la potencia del generador de plasma se incrementa a 400 W y una disolución de oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y de nitrato de itrio ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Y(NO_3)_3$ ) de relación molar 8,5/1 se pulveriza mediante un capilar de diámetro 500  $\mu m$ , con un caudal de 1,5  $cm^3$  por minuto, mediante inyecciones pulsadas de 2 minutos siguiendo un ciclo de apertura de válvula del dispositivo de introducción durante 0,2 segundos y de cierre de la válvula durante 2 segundos en la descarga de plasma. La conductividad eléctrica y el pH de la disolución inyectada se miden en continuo.

En el transcurso de esta etapa, el oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y el nitrato de itrio soportan la acción de las especies oxidantes O y OH tanto en vuelo como sobre el sustrato. Las condiciones de presión en la cámara de plasma y de potencia generada por el reactor asociadas al tamaño de las gotitas producidas por el inyector, hacen que los nitratos lleguen sobre el sustrato en estado líquido y se puedan infiltrar en las fisuras longitudinales y en las fisuras de delaminación entre el sustrato y la barrera térmica.

Luego se procede a una etapa de post-tratamiento de una duración del orden de 8 minutos que consiste en mantener los caudales de los gases plasmógenos y la descarga de plasma encendida. Así, el oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y el nitrato de itrio que se han depositado en y sobre el sustrato experimentan todavía la química oxidante de la descarga, principalmente la acción de las especies O, ya que la disolución ya no se introduce durante esta etapa. Además, también se puede alimentar el reactor con agua de forma que se produzcan especies OH durante el post-tratamiento. La temperatura a nivel del portasustrato permanece inferior a 400°C.

Teniendo en cuenta la velocidad del depósito que resulta estar comprendida entre 15 y 25  $\mu m/h$ , se repiten 10 veces los ciclos de inyección y post-tratamiento de forma que se infiltren las fisuras longitudinales lo máximo posible, principalmente las existentes entre la barrera térmica dañada y el sustrato. Después, progresivamente, gracias al servo-control llevado a cabo entre el grupo de bombeo, el generador, el inyector, y la medida del pH o el valor de la conductividad eléctrica de la disolución que se va a inyectar o los dos, se reduce la presión en la cámara de plasma, se reduce la potencia del generador de plasma, se reduce el tamaño de las gotitas de precursores de cerámica y aumenta la concentración de nitratos en la disolución. De esta forma, las gotitas de precursor pasan del estado líquido a un estado gel viscoso durante ciclos intermedios, y luego sólido que permite durante los últimos ciclos inyección/post-tratamiento el recubrimiento de amplias zonas de superficie agrietadas.

Después de que los 10 primeros ciclos de inyección/post-tratamiento hayan terminado, están servo-controlados los parámetros de presión en la cámara de plasma, de potencia del generador de plasma, del sistema de inyección de la disolución de precursores de cerámica, véase la figura 3, en función de la medida de la conductividad eléctrica y del pH de la disolución de nitratos. Los parámetros se modifican al comienzo de cada ciclo de inyección según la tabla 1 dada a continuación. Este servo-control se realiza actuando sobre una válvula de bombeo, sobre el control del generador y para el inyector capilar utilizado aquí mediante el diámetro del capilar.

Tabla 1

Nº del ciclo inyección/post-tratamiento (2 min/8 min)	Concentración de nitratos en la disolución mol/L	pH	$\delta$ : conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Potencia (W)	Presión (Pa) servo-controlada al comienzo del ciclo	Diámetro del capilar ( $\mu m$ )
1-10	0,06	1,73	0,033	400	5.300	500
11	0,09	1,68	0,039	380	5.100	500
12	0,12	1,62	0,045	360	4.900	500
13	0,15	1,57	0,057	340	4.700	500
14	0,18	1,55	0,062	320	4.500	200
15	0,21	1,5	0,073	300	4.300	200
16	0,24	1,47	0,081	280	4.100	200
17	0,27	1,45	0,088	260	3.900	100
18	0,29	1,43	0,096	240	3.700	100
19	0,32	1,42	0,103	220	3.500	100
20	0,35	1,40	0,110	200	3.000	100

5 La barrera térmica obtenida después de los ciclos de inyección/post-tratamiento presenta a la salida del reactor una estructura cristalizada visible en el difractograma mientras que la temperatura en la descarga de plasma se mantiene moderada.

10 La barrera térmica puede finalmente, de forma opcional, ser sometida a un recocido de temperatura comprendida entre 300 y 1.400°C. El recocido se puede efectuar en el reactor, equipado entonces con un portasustrato calefactado, o en el exterior, al aire o en atmósfera controlada de gas y presión. El recocido permite eliminar trazas superficiales residuales de nitratos y de agua. El recocido también está en el origen de un procedimiento de germinación-crecimiento de granos constitutivos de la capa.

15 El procedimiento permite obtener, véanse las figuras 4 y 5, una buena reparación local de la barrera térmica recreando sobre la subcapa 2 una capa de óxido 9 en los lugares donde la barrera térmica inicial 4 y la capa de óxido inicial 3 se han despegado e infiltrando una nueva capa de cerámica 8 que permita así el pegado de la barrera térmica inicial 4. La nueva cerámica depositada 8 comprende microporos y nanoporos 10. La nueva capa de cerámica 8 presenta una conductividad térmica muy baja y resulta muy adherente a la barrera térmica inicial 4 y al sustrato 1. Las fisuras longitudinales abiertas inicialmente presentes en la barrera térmica también están colmatadas. Un exceso eventual de cerámica 8 depositado por encima de la barrera térmica inicial 4 se puede eliminar por chorro de arena seco ligero o pulido.

20 Durante las etapas citadas anteriormente, el componente que se va a reparar se puede conectar a una fuente de presión exterior en sobrepresión con respecto a la presión de la cámara de plasma. Así un flujo de gas, por ejemplo de aire, viene del exterior a través del componente perforado y sale por los canales de enfriamiento impidiendo así el depósito de los precursores en los orificios. También se puede utilizar otro gas diferente al aire. Así se evita una operación de perforar de nuevo orificios a la vez costosa y relativamente peligrosa para la integridad del componente.

## 25 Ejemplo 2

Se opera como en el ejemplo 1 salvo que no hay servo-control sobre el sistema de inyección de las gotitas de precursores de cerámica. El diámetro de los capilares permanece fijo a 500  $\mu m$ . El servo-control se recoge en la tabla 2.

Tabla 2

Nº del ciclo inyección/post-tratamiento (2 min/8 min)	Concentración de nitratos en la disolución mol/L	pH	$\delta$ : conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Potencia (W)	Presión (Pa) servo-controlada al comienzo del ciclo	Diámetro del capilar ( $\mu m$ )
1-10	0,06	1,73	0,033	400	5.300	500
11	0,09	1,68	0,039	380	5.100	500
12	0,12	1,62	0,045	360	4.900	500
13	0,15	1,57	0,057	340	4.700	500
14	0,18	1,55	0,062	320	4.500	500
15	0,21	1,5	0,073	300	4.300	500
16	0,24	1,47	0,081	280	4.100	500
17	0,27	1,45	0,088	260	3.900	500
18	0,29	1,43	0,096	240	3.700	500
19	0,32	1,42	0,103	220	3.500	500
20	0,35	1,40	0,110	200	3.000	500

5 A nivel de la zona reparada se obtienen resultados muy similares a los obtenidos en el ejemplo 1, es decir una buena infiltración de la cerámica depositada y una buena adherencia entre la barrera térmica inicial 4 y la cerámica depositada nuevamente 8. El espesor total de la cerámica 8 depositada es ligeramente más pequeño.

Con un servo-control sobre dos parámetros, presión en la cámara de plasma y potencia del generador de plasma, en lugar de tres, presión en la cámara de plasma, potencia del generador de plasma y sistema de inyección, el ajuste es menos fino y los últimos ciclos en los que se obtiene un buen rendimiento con un estado sólido de los precursores de cerámicas están menos optimizados.

10 **Ejemplo 3**

15 Se opera como en el ejemplo 1 salvo que el componente está recubierto de una barrera térmica proyectada por plasma como por ejemplo una cámara de combustión multiperforada. Clásicamente, dicha cámara de combustión presenta amplias zonas agrietadas de varios  $cm^2$  de superficie con fisuras de delaminación. El componente que se va a reparar puede estar conectado a la presión exterior, o en depresión o en sobrepresión con respecto a la presión exterior al tiempo que está en sobrepresión con respecto a la presión de la cámara de plasma.

A nivel de la zona reparada, se obtienen resultados muy similares a los obtenidos en el ejemplo 1, principalmente una buena infiltración de la cerámica depositada 8 y una buena adherencia entre la barrera térmica inicial 4 y la cerámica nuevamente depositada 8. Después de la reparación, los orificios de multiperforaciones de la cámara de combustión permanecen abiertos y se puede prescindir de operación de reperforación.

20 Para este ejemplo, la tabla de servo-control de la composición de la disolución que se va a inyectar, de la presión en la cámara de plasma, de la potencia del generador de plasma y del sistema de inyección es el siguiente:

Tabla 3

Nº del ciclo inyección/post-tratamiento (2 min/8 min)	Concentración de nitratos en la disolución mol/L	pH	$\delta$ : conductividad ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Potencia (W)	Presión (Pa) servo-controlada al comienzo del ciclo	Diámetro del capilar ( $\mu m$ )
1-10	0,06	1,73	0,033	400	5.300	500
11	0,09	1,68	0,039	380	4.800	500
12	0,12	1,62	0,045	360	4.300	500
13	0,15	1,57	0,057	340	3.800	500
14	0,18	1,55	0,062	320	3.300	200
15	0,21	1,5	0,073	300	2.800	200
16	0,24	1,47	0,081	280	2.300	200
17	0,27	1,45	0,088	260	1.800	100
18	0,29	1,43	0,096	240	1.300	100
19	0,32	1,42	0,103	220	1.000	100
20	0,35	1,40	0,110	200	700	100

**Ejemplo 4**

5 Se opera como en el ejemplo 1 ó 3 pero se añaden después de las secuencias de inyección/post-tratamiento de una disolución de oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y de nitrato de itrio que permiten reparar la barrera térmica, unas secuencias de inyección de precursores de cerámica de composición denominados anti-CMAS como el zirconato de gadolinio  $Gd_2Zr_2O_7$  o el zirconato de neodimio o una zircona dopada con óxido de neodimio con el fin de crear una capa anti-CMAS.

10 Los precursores son por ejemplo  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  para formar zirconato de gadolinio. Se obtienen resultados sensiblemente idénticos a los del ejemplo 1, es decir una buena reparación bien infiltrada y en superficie una cerámica de  $Gd_2Zr_2O_7$  microporosa y nanoporosa a la vez que muy adherente.

**Ejemplo 5**

15 Se opera como en los ejemplos 1 ó 3 pero se remplazan las secuencias de inyección/post-tratamiento de una disolución de oxinitrato hidratado de zirconio (IV) y de nitrato de itrio por secuencias de inyección/post-tratamiento de otros precursores de barrera térmica. Así, se pueden inyectar precursores de cerámica de composición denominados anti-CMAS como  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  precursores del  $Gd_2Zr_2O_7$  o precursores de zircona dopada con óxido de neodimio. La reparación local de la barrera térmica inicial se realiza entonces con una cerámica de composición anti-CMAS que comprende microporos y nanoporos. Esta composición anti-CMAS ofrece una conductividad térmica muy baja y por lo tanto está bien adaptada para la reparación de barrera térmica. La composición anti-CMAS se adhiere bien al sustrato y a la barrera térmica inicial 4 formada por zircona parcialmente estabilizada con itria.

**Ejemplo 6**

25 Se opera como en los ejemplos 1 ó 3 pero inyectando una disolución de composición evolutiva durante ciclos de inyección/post-tratamiento. Por ejemplo, durante los diez primeros ciclos se inyecta una disolución de  $(ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Y(NO_3)_3$ ) precursores de la zircona itriada. Progresivamente se ajusta la concentración de estos precursores para añadir  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  precursor del zirconato de gadolinio  $Gd_2Zr_2O_7$ , respetando a la vez una concentración total compatible con el servo-control. Durante los últimos ciclos de inyección/post-tratamiento, la concentración de nitrato de itrio se lleva progresivamente a cero, subsistiendo los otros dos precursores.

30 Se obtiene una buena reparación de la barrera térmica 4 dañada con una cerámica que presenta un gradiente de composición: de la composición  $Zr_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  en la proximidad del sustrato 1 de superaleación a base de níquel, a la composición  $Gd_2Zr_2O_7$  en la superficie exterior. Le estructura microporosa y nanoporosa de la cerámica depositada 8 apenas se ve influida por la composición, ni por el gradiente de composición.

**Ejemplo 7**

Se opera como en los ejemplos 1 ó 3 pero inyectando una disolución de precursores cerámicos de composición particular durante los diez primeros ciclos de inyección/post-tratamiento. Dicha disolución de precursores de cerámicas tiene como objetivo introducir, por ejemplo, compuestos que poseen propiedades particulares en la interfaz entre la capa de óxido 9 y la barrera térmica depositada 8. Se puede tratar por ejemplo de una disolución de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursores del zirconato de europio  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  o de la zircona itriada dopada con europio o de una disolución de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  precursores del zirconato de gadolinio dopado con europio. Estos compuestos que poseen iones con una propiedad óptica particular se pueden utilizar para verificar el estado de tensión de la zona reparada en el marco de un control no destructivo. Se obtiene así, además una buena reparación de la barrera dañada con una cerámica, una facilidad de control gracias a los captadores próximos al sustrato 1 del componente. La estructura microporosa y nanoporosa de la cerámica depositada apenas se ve influida por la composición de esta capa particular.

Según las necesidades, esta disolución particular de precursores de cerámica se puede inyectar durante otros ciclos de inyección/post-tratamiento distintos de los diez primeros. También se puede tratar de precursores de cerámicas mezclados con suspensiones, coloides o alcóxidos metálicos para obtener localmente propiedades específicas.

**Ejemplo 8**

Se opera como en los ejemplos anteriores pero con otro dispositivo de creación de plasma que comprende un dispositivo de generación y de transporte de la energía de microondas y un dispositivo de acoplamiento con el flujo, por ejemplo un atomizador.

La energía de microondas creada por dos generadores de microondas en modo pulsado a 2,45 GHz, de tipo SAIREM GMP 20 KE/D de potencia ajustable de 200 a 10.000 W cada uno estabilizada a  $\pm 0,1\%$  colocadas frente a frente. La energía de microondas se inyecta siguiendo el diámetro del tubo de cuarzo por dos guías de onda. El dispositivo comprende también dos adaptadores de impedancia, interfaces para pilotaje por ordenador y medidores de potencia reflejada.

El acoplamiento con el gas realizado en un excitador cilíndrico de acero inoxidable enfriado por circulación de agua en una doble envoltura y colocado alrededor de un tubo de cuarzo de base en el que se ha creado un plasma y se ha enfriado con aire. Están previstas unas bridas conectadas al subconjunto que permiten la inyección de los precursores y al dispositivo de calefacción del sustrato. El portasustrato puede ser enfriado o calentado y utilizado en configuración estática o giratoria.

La presión de trabajo en la cámara de plasma es de 1 a 20.000 Pa, con un caudal máximo de gas de aproximadamente 12 litros por minutos STP, de ellos 5 litros por minuto de oxígeno STP y 7 litros por minuto STP de argón.

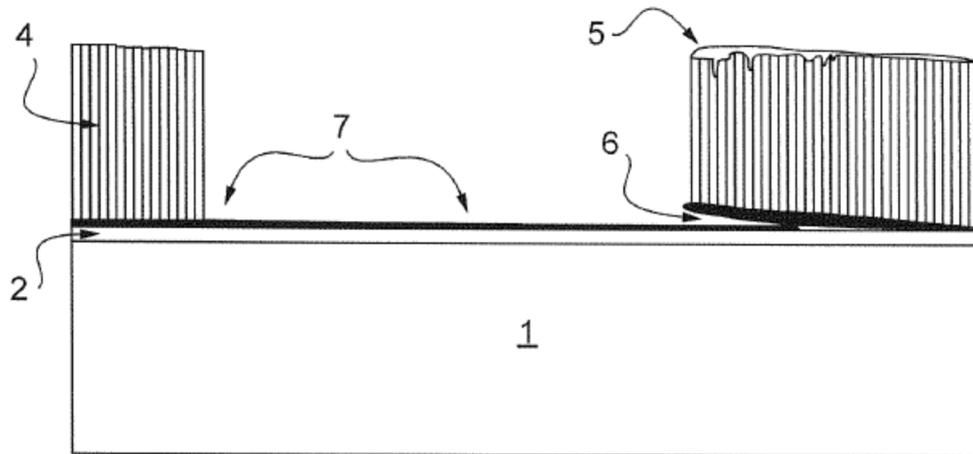
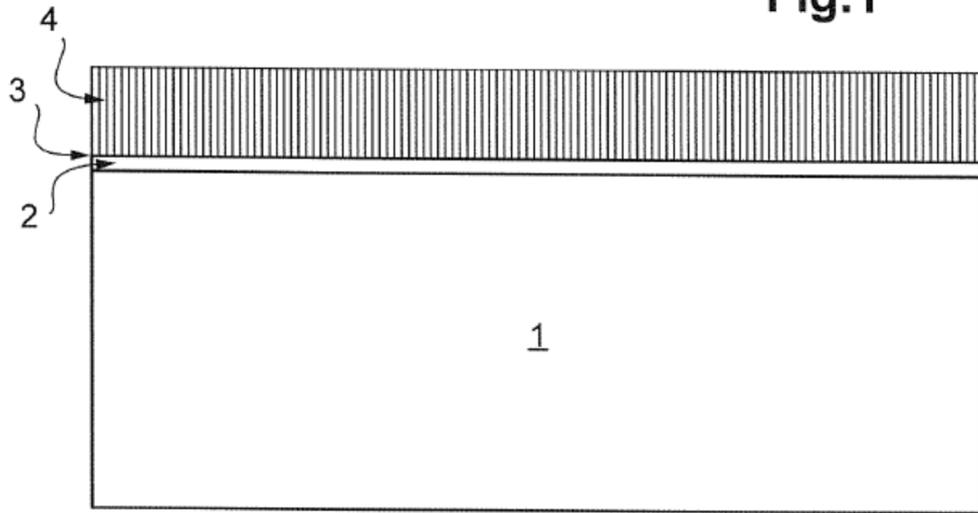
Con el servo-control entre la concentración de la disolución de precursores de cerámica que se va a inyectar, la presión en la cámara de plasma, la potencia de los generadores de microondas y el sistema de inyección, se obtienen resultados satisfactorios.

## REIVINDICACIONES

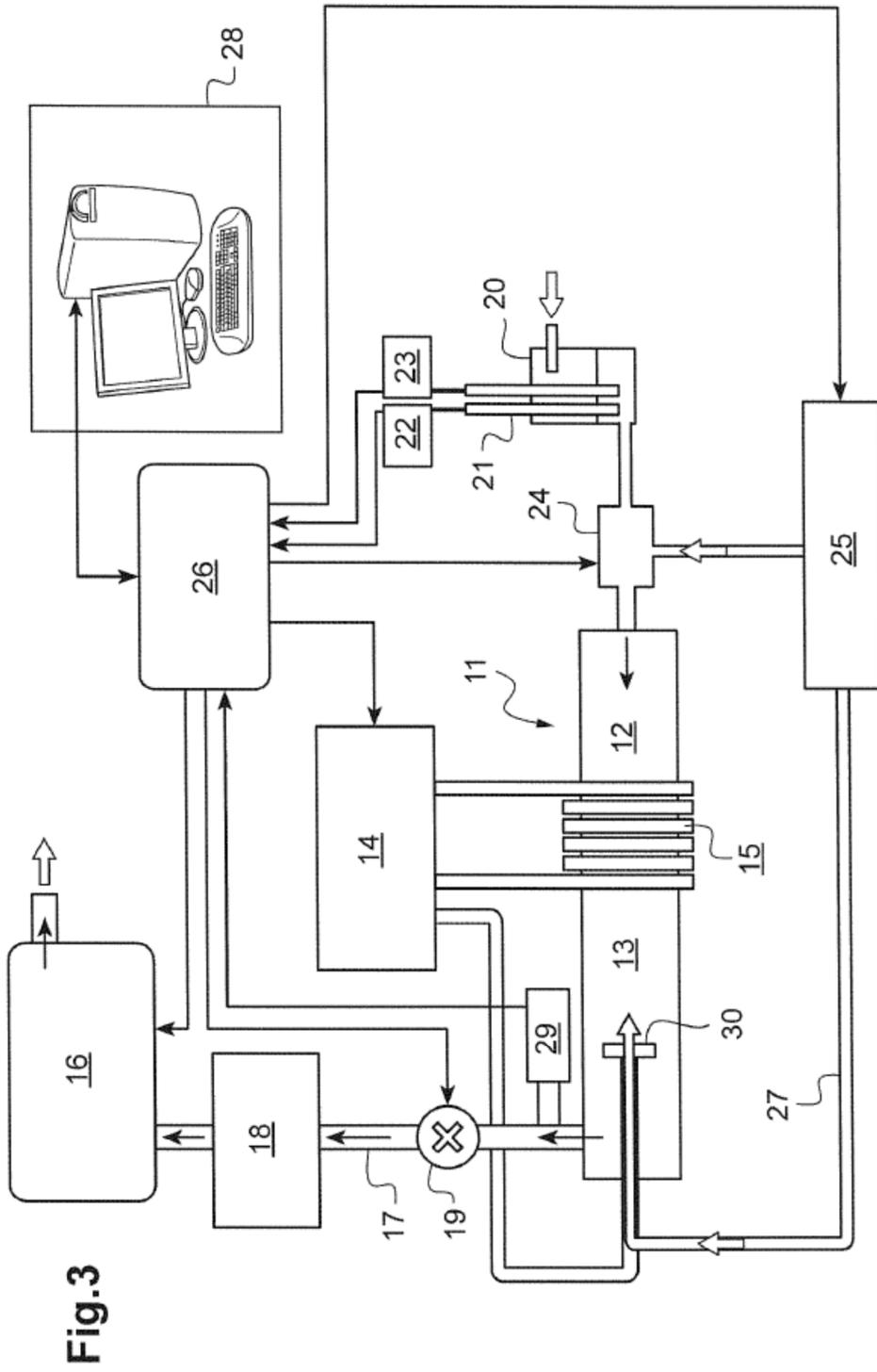
1. Procedimiento de reparación de barrera térmica de componente que comprende un sustrato revestido con dicha barrera térmica, estando realizado dicho sustrato con una aleación de alto rendimiento, siendo dicha barrera térmica adherente a la aleación y de conductividad térmica inferior a la aleación, comprendiendo dicha barrera térmica al menos una cerámica, estando una región de la barrera térmica para reparar, comprendiendo las siguientes etapas:
- 5 a) delimitar la región que se va a reparar mediante una máscara que protege las otras regiones de la barrera térmica;
- 10 b) inyectar un gas portador cargado de gotitas de precursor de cerámica en una descarga de plasma en el interior de una cámara de plasma de reactor de plasma que alberga el componente que se va a reparar efectuando al mismo tiempo el servo-control de la concentración de precursor de cerámica en el gas portador y al menos dos parámetros del reactor entre: presión de la cámara de plasma, potencia del generador de plasma, diámetro de las gotitas de precursor, para pilotar el estado -líquido, gel o sólido- del precursor de cerámica que impacta la región que se va a reparar,
- 15 c) inyectar un gas no cargado de precursor de cerámica en una descarga de plasma en el interior de la cámara de plasma,
- repitiéndose las etapas b) y c).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha concentración es creciente en cada iteración de la etapa b) y dichos al menos dos parámetros son decrecientes en cada iteración de la etapa b) para infiltrar fisuras de delaminación de la barrera térmica y luego colmatar zonas superficiales agrietadas de dicha región.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que comprende una etapa de limpieza de dicha región efectuada en la cámara de plasma previamente a la etapa a), que comprende la inyección de un gas reductor en una descarga de plasma.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de preparación de dicha región efectuada en la cámara de plasma previamente a la etapa a), que comprende la inyección de un gas oxidante en una descarga de plasma.
- 25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, en el que la etapa de limpieza tiene lugar antes de la etapa de preparación.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) comprende inyecciones pulsadas de dicho gas portador, con una relación duración de inyección/duración de reposo comprendida entre 1/5 y 1/30.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas b) y c) se efectúan de 6 a 30 veces.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor de cerámica comprende al menos uno entre el oxinitrato hidratado de zirconio (IV), los nitratos de itrio, los nitratos de gadolinio y los nitratos de europio, de concentración comprendida entre 0,05 y 0,5 moles por litro, de pH comprendido entre 1,2 y 2 y de conductividad eléctrica comprendida entre 0,02 y 0,2 Siemens  $\text{cm}^{-1}$ .
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la potencia de la descarga de plasma está comprendida entre 60 y 20.000 W, preferiblemente entre 200 y 10.000 W.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en la cámara de plasma del reactor de plasma está comprendida entre 1 y 20.000 Pa durante las etapas b) y c), preferiblemente entre 100 y 10.000 Pa.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la inyección se realiza mediante un capilar de diámetro comprendido entre 50 y 900  $\mu\text{m}$ .
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la aleación comprende una superaleación de base elegida entre al menos uno de níquel y cobalto.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que espesor de la barrera térmica está comprendido entre 50 y 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 100 y 150  $\mu\text{m}$ .
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la barrera térmica es permeable.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente que se va a reparar es permeable con poros abiertos, siendo alimentados los poros abiertos con un fluido de presión superior a la presión en la cámara de plasma, ocupando entonces dicho fluido los poros abiertos, bloqueando el depósito de los precursores en los poros abiertos y dejando libres los poros abiertos después de la reparación.
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la barrera térmica comprende al menos uno entre zircona, preferentemente itriada o dopada con óxido de neodimio, el zirconato de gadolinio, el zirconato de neodimio y el zirconato de europio.

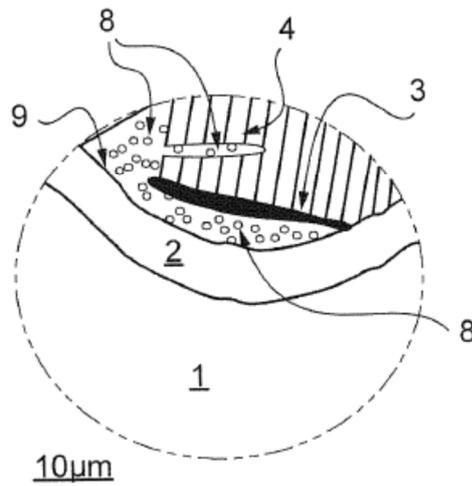
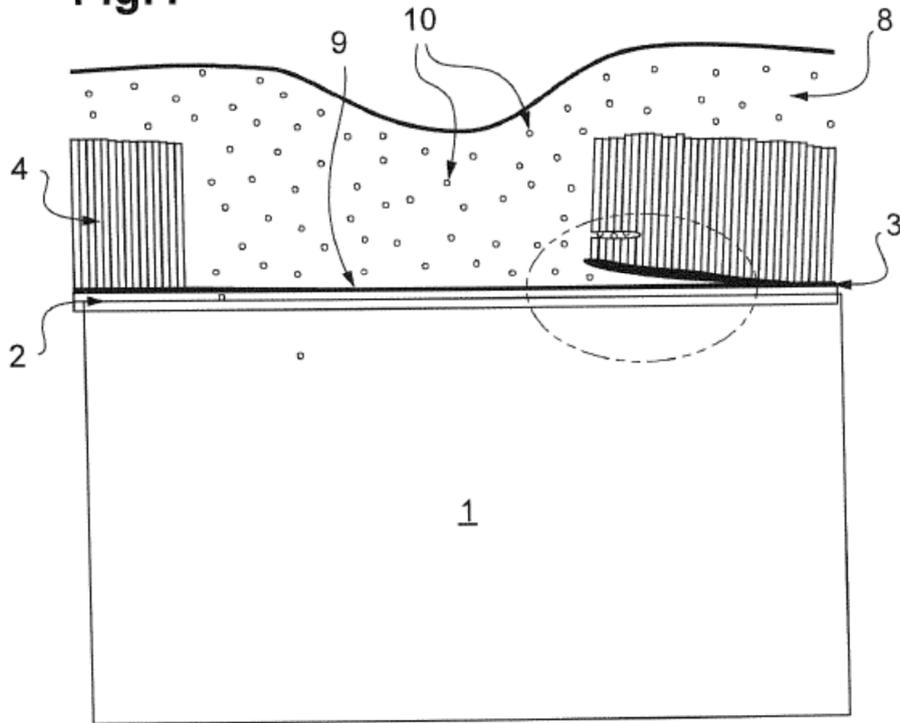
**Fig.1**



**Fig.2**



**Fig.4**



**Fig.5**