

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 108**

51 Int. Cl.:

C23C 14/22 (2006.01)

C23C 4/12 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13153375 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2631327**

54 Título: **Procedimiento para aplicar una capa de aislamiento térmico**

30 Prioridad:

23.02.2012 EP 12156756

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

30.04.2019

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (50.0%)
Wilhelm-Johnen-Strasse
52425 Jülich, DE y
OERLIKON METCO AG, WOHLLEN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HOSPACH, ANDREAS;
VASSEN, ROBERT;
MAUER, GEORG;
RAUWALD, KARL-HEINZ;
STÖVER, DETLEV;
VON NIESSEN, KONSTANTIN y
GINDRAT, MALKO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 711 108 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para aplicar una capa de aislamiento térmico

5 La invención se refiere a un procedimiento para aplicar una capa de aislamiento térmico sobre una superficie de sustrato de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

10 En máquinas y procesos se emplean capas de aislamiento térmico, para proteger partes muy solicitadas térmicamente contra la acción del calor, la corrosión de gas caliente y la erosión. Con frecuencia, una elevación del rendimiento de máquinas y procesos sólo es posible con una elevación de la temperatura del proceso, de manea que deben protegerse las partes expuestas de una manera correspondiente. Así, por ejemplo, las palas de las turbinas en motores de aviación y en turbinas de gas estacionarias con una capa de aislamiento térmico o con un sistema de capas de aislamiento térmico la mayoría de las veces de varias capas para proteger las palas de las turbinas contra la acción de altas temperaturas de proceso y prolongar los intervalos de mantenimiento y la duración de vida útil.

15 Un sistema de capas de aislamiento térmico puede contener, de manera independiente de la aplicación, una o varias capas, por ejemplo una capa de bloqueo, en particular una capa de bloqueo a la dispersión, una capa adhesiva, una capa de protección contra la corrosión de gas caliente, una capa de protección, una capa de aislamiento térmico y/o una capa de cubierta. En el ejemplo de las palas de turbinas mencionadas anteriormente, el sustrato está fabricado la mayoría de las veces de una aleación a base de Ni o Co. El sistema de capas de aislamiento térmico aplicado sobre las palas de las turbinas puede contener, por ejemplo, en secuencia creciente, las siguientes capas:

- una capa de bloqueo metálica, por ejemplo de fases de NiAl o NiCr o de aleaciones
- 25 - una capa adhesiva metálica, que sirve también como capa de protección contra la corrosión de gas caliente, y que puede estar fabricada, por ejemplo, al menos en parte de un aluminuro de metal, como por ejemplo NiAl, NiPtAl o PtAl, o de una aleación de MCrAlY, en la que M significa uno de los metales Fe, Ni o Co o una combinación de Ni y Co,
- una capa de protección cerámica de óxido, por ejemplo para la fase principal de Al_2O_3 o de otros óxidos,
- una capa de aislamiento térmico cerámica de óxido, por ejemplo de óxido de circonio estabilizado, y
- 30 - una capa de alisamiento o de cubierta cerámica de óxido, por ejemplo de óxido de circonio o de SiO_2 .

La capa de aislamiento térmico, cuya fabricación se describe a continuación, contiene una o varias capas de material de recubrimiento cerámico. La capa de aislamiento térmico se aplica sobre una superficie de sustrato, que se puede con seguir, como en la pala de turbinas mencionada anteriormente por medio de una capa adhesiva metálica y/o una capa de protección contra la corrosión de gas caliente.

Si se aplica la capa de aislamiento térmico cerámica de óxido por medio de pulverización de plasma atmosférico (APS), entonces el material de recubrimiento fundido se endurece en la superficie del sustrato y forma, en general, una capa laminar. Las capas laminares de aislamiento térmico, que se aplican por medio de APS, tienen el inconveniente de que en el caso de carga térmica cíclica, presentan una tolerancia a la dilatación comparativamente reducida y tienden al desconchamiento.

40 En el documento US 5 238 752 se describe la fabricación de un sistema de capas de aislamiento térmico, que se aplica sobre una superficie de sustrato metálico. El sustrato propiamente dicho está constituido por una aleación de Ni o de Co, mientras que la superficie de sustrato metálico se forma por una capa adhesiva de 25 μm a 125 μm de espesor de aluminuro de Ni o de Pt. Sobre esta superficie de sustrato se genera a través de oxidación térmica una capa de protección cerámica de óxido de 0,03 μm a 3 μm de espesor de Al_2O_3 y a continuación se separa por medio de Deposición de Vapor Físico de Haz de Electrones (EB-PVD) una capa de aislamiento térmico de 125 μm a 725 μm de espesor de ZrO_2 y 6% - 20% en peso de Y_2O_3 . En el procedimiento-EB-PVD se aplica la sustancia a separar para la capa de aislamiento térmico, por ejemplo ZrO_2 con 8 % en peso de Y_2O_3 en el alto vacío con un chorro de electrones en la fase de vapor y a partir de ésta se condensa sobre el componente a recubrir. Si se seleccionan los parámetros del proceso de manera adecuada, entonces resulta una microestructura columnar.

En virtud del crecimiento columnar de la capa, las capas de aislamiento térmico fabricadas de esta manera tienen, en el caso de sollicitación térmica cíclica, una tolerancia de la dilatación comparativamente alta, de manera que se puede elevar la duración de vida útil de las capas de aislamiento térmico.

La fabricación descrita en el documento US 5 238 752 de una estructura de capas de aislamiento térmico tiene, sin embargo, el inconveniente de que los costes de la instalación para la aplicación de las capas de aislamiento térmico por medio de EB-PVD son altos y la velocidad de aplicación es baja, de manera que las capas de aislamiento térmico aplicadas por medio de EB-PVD son comparativamente caras.

Se conoce a partir del documento WO 03/087422 A1 que las capas de aislamiento térmico con una estructura

columnar se pueden fabricar también por medio de un procedimiento de película fina-LPPS. En el procedimiento de inyección de plasma descrito en el documento WO 03/087422 A1 se inyecta un material a recubrir por medio de un chorro de plasma sobre una superficie de un sustrato metálico. A este respecto, en el caso de una presión baja de proceso, que es inferior a 10 kPa, el material de recubrimiento se inyecta en un plasma que desenfoca el chorro de polvo y se funde allí parcial o totalmente. A tal fin, se genera un plasma con entalpía específica suficientemente alta, de manera que una porción sustancia, que equivale al menos al 5 % en peso, del material de recubrimiento pasa a la fase de vapor. Sobre el sustrato se aplica con el material de recubrimiento una capa estructurada anisótropa. En esta capa están alineados unos corpúsculos alargados, llamados a continuación columnas, que forman una microestructura anisótropa, que están en gran medida perpendicularmente a la superficie del sustrato, de manera que las columnas están delimitadas entre sí por zonas de transición y presentan, por lo tanto, una estructura columnas.

El procedimiento de inyección de plasma descrito en el documento WO 03/087422 A1 para la fabricación de capas de aislamiento térmico con estructura columnar se calienta en conexión con el procedimiento de capa fina-LPPS, puesto que utiliza, como los mismos, un chorro de plasma ancho, que resulta a través de la diferencia de la presión entre la presión en el interior del soplete de plasma de típicamente 100 kPa y la presión en la cámara de trabajo de típicamente inferior a 10 kPa. No obstante, puesto que las capas de aislamiento térmico generadas con el procedimiento descrito pueden tener hasta 1 μm de espesor o más gruesas y, por lo tanto, apenas caen bajo el concepto de "película fina", el procedimiento descrito se designa a continuación como Procedimiento de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma o de forma abreviada procedimiento-PS-PVD.

El cometido de la invención es proporcionar un procedimiento para la aplicación de una capa de aislamiento térmico sobre una superficie de sustrato, que es más económica con respecto al procedimiento-EB-PVD, de manera que la resistencia adhesiva de la capa de aislamiento térmico aplicada sobre la superficie de sustrato y la tolerancia a la dilatación en el caso de carga térmica cíclica son comparables con la resistencia adhesiva y la tolerancia a la dilatación de capas de aislamiento térmico, que han sido aplicadas por medio del procedimiento-EB-PVD.

Este cometido se soluciona de acuerdo con la invención por medio del procedimiento definido en la reivindicación 1.

En el procedimiento de acuerdo con la invención para la aplicación de una capa de aislamiento térmico sobre una superficie de sustrato se proporciona una cámara de trabajo con un soplete de plasma, se genera un chorro de plasma, por ejemplo conduciendo un gas de plasma a través del soplete de plasma y calentándolo, por ejemplo, por medio de descarga de gas eléctrico o inducción electromagnética o microondas, y el chorro de plasma sobre la superficie de un sustrato introducido en la cámara de trabajo. Además, en el procedimiento por medio de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma o de forma abreviada procedimiento-PS-PVD se aplica un material de recubrimiento cerámico sobre la superficie de sustrato, de manera que el material de recubrimiento se inyecta como polvo en el chorro de plasma y se evapora allí parcial o totalmente.

Adicionalmente, en el caso de aplicación de la capa de aislamiento térmico, en una primera etapa de trabajo, se ajusta el caudal de alimentación del polvo inyectado de manera que una gran parte del polvo inyectado se evapora, en particular más del 80 % del polvo inyectado o el polvo inyectado casi se evapora totalmente y/o de manera que la capa aplicada no presenta esencialmente franjas ni conjuntos a escala nanométrica, de manera que el material de recubrimiento se condensa a partir de la fase de vapor sobre la superficie de sustrato, es decir, que se separa principalmente como átomos y/o moléculas, y forma fases mixtas con el material de la superficie de sustrato. A continuación, en una segunda etapa de trabajo, se eleva el caudal de alimentación del polvo inyectado al menos en un factor 3, en particular al menos en un factor 5 o al menos en un factor 10, con lo que se reduce la porción relativa del polvo inyectado, que se evapora, y se separa el material de recubrimiento en forma de columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie de sustrato.

Cuando la porción del polvo inyectado, que se evapora o bien que forma grupos a escala nanométrica, es reducida, se observan, en general, las llamadas franjas sobre la capa aplicada, es decir, zonas delimitadas por salpicaduras endurecidas del material de recubrimiento. Este efecto se intensifica cuando como gas de plasma se utiliza una mezcla de Ar y H₂.

Típicamente, la superficie de sustrato y/o el sustrato subyacente son metálicos, pudiendo estar fabricado el sustrato de una superaleación, y pudiendo formarse la superficie de sustrato, por ejemplo, por una capa de un aluminio metálico como NiAl, NiPtAl o PtAl o una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o NiCo. En caso necesario, la capa adhesiva y/o la capa de protección contra corrosión de gas caliente se pueden aplicar antes que la capa de aislamiento térmico descrita anteriormente por medio de un procedimiento de inyección de plasma o de otro procedimiento adecuado sobre la superficie de sustrato.

En caso necesario, la superficie de sustrato se puede formar por una capa de óxido, por ejemplo a través de una capa de óxido térmico, que contiene die Al₂O₃ o Al₂O₃ + Y₂O₃ o que está constituida por Al₂O₃ o Al₂O₃ + Y₂O₃ y/o por una capa de óxido, que se aplica sobre una capa adhesiva y/o una capa de protección contra la corrosión de gas.

- La capa de óxido se puede generar, por ejemplo, térmicamente, introduciendo en la misma oxígeno o un gas que contiene oxígeno y calentando la superficie de sustrato, por ejemplo, a través del chorro de plasma. Con ventaja, la capa de óxido generada contiene una porción alta de α - Al_2O_3 , que es térmicamente estable en las condiciones de empleo del sustrato.
- 5 La capa de óxido se puede generar también por medio de PS-PVD o por medio de un proceso químico, por ejemplo por medio de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma (PS-PVD), siendo la presión en la cámara de trabajo típicamente inferior a 1 kPa y siendo inyectado en caso necesario al menos un componente reactivo en forma sólida y/o líquida y/o en forma de gas en el chorro de plasma.
- 10 El material de recubrimiento cerámico contiene con ventaja componente cerámicos de óxido, estando constituido el material de recubrimiento cerámico, por ejemplo, de un óxido de circonio estabilizado, por ejemplo óxido de circonio estabilizado con itrio, cerio, escandio, disprosio o gadolinio y/o pudiendo contener como componente óxido de circonio estabilizado con itrio, cerio, escandio, disprosio o gadolinio,
- 15 En una forma de realización ventajosa del procedimiento, en una segunda etapa de trabajo, se eleva el caudal de alimentación del polvo inyectado.
- 20 En otra forma de realización ventajosa, el caudal de alimentación del polvo inyectado es de 0,5 h/min. a 5 g/min, en la primera etapa de trabajo y/o al menos 5 g/min, típicamente de 8 g/min a 30 g/min, en la segunda etapa de trabajo.
- 25 En otra forma de realización ventajosa, la duración de la primera etapa de trabajo es como máximo 10 %, en particular como máximo 5 % o como máximo 3 %. Independientemente de ello, es ventajoso que la duración de la primera etapa de trabajo sea al menos 0,5 %, en particular al menos 1 % o al menos 2 % de la duración de la segunda etapa de trabajo.
- En otra forma de realización ventajosa, la capa de aislamiento térmico aplicada durante la primera etapa de trabajo, que contiene fases mixtas, tiene de 0,1 μm a 10 μm de espesor, en particular de 0,5 μm a 5 μm de espesor.
- 30 En otra forma de realización ventajosa se controlan la dirección del chorro de plasma y/o la posición del soplete de plasma con respecto al sustrato. De esta manera se puede guiar el chorro de plasma durante el calentamiento previo de la superficie de sustrato o durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico sobre la superficie de sustrato.
- 35 Con ventaja, se aplica la capa de aislamiento térmico a una presión en la cámara de trabajo inferior a 5 kPa y típicamente inferior a 2 kPa o inferior a 1 kPa por medio de PS-PVD, de manera que el material de recubrimiento se evapora en el chorro de plasma al menos parcialmente o bien forma grupos a escala nanométrica, de manera que, por ejemplo, al menos el 30 % en peso o al menos el 50 % en peso a la fase de vapor, para generar una capa de aislamiento térmico con estructura columnar.
- 40 Además, la invención comprende un sustrato o pieza de trabajo con una capa de aislamiento térmico cerámico, que ha sido aplicada con el procedimiento descrito anteriormente o con una de las formas y variantes de realización descritas anteriormente.
- 45 Típicamente, la superficie de sustrato y/o el sustrato subyacente son metálicos, de manera que el sustrato puede estar fabricado de una superaleación, y de manera que entre la superficie de sustrato y/o la capa de aislamiento térmico puede estar prevista una capa adhesiva y/o capa de protección contra corrosión de gas caliente, en particular una capa de una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o NiCo, o de un aluminio metálico.
- 50 En caso necesario, entre la superficie de sustrato y la capa de aislamiento térmico puede estar prevista una capa de óxido, por ejemplo una capa de óxido térmico, que contiene Al_2O_3 o $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ o que está constituida por Al_2O_3 o $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ y/o por una capa de óxido, que se aplica sobre una capa adhesiva y/o una capa de protección contra la corrosión de gas.
- 55 En una forma de realización ventajosa, la capa de aislamiento térmico contiene hacia la superficie de sustrato una zona con fases mixtas y hacia la superficie de la capa de aislamiento térmico una zona con columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa, y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie de sustrato, de manea que la capa de aislamiento térmico está constituida en su mayor parte por la zona con columnas alargadas.
- 60 En otra forma de realización ventajosa, la zona con las fases mixtas tiene un espesor de 0,1 μm a 10 μm , de manera más ventajosa de 0,5 μm a 5 μm , y la zona con columnas alargadas tiene un espesor de 10 μm a 2000 μm , de manera más ventajosa de 100 μm a 1500 μm .

La diferencia decisiva entre el procedimiento descrito anteriormente y los procedimientos de recubrimiento convencionales reside en la posibilidad de ajustar al comienzo de la separación de la capa una tasa de crecimiento reducida (como en EB-PDV) y a continuación separar la mayor parte de la capa de aislamiento térmico como capa columnar con alta a muy alta tasa de crecimiento. La separación lenta de la capa al comienzo permite una unión incrementada de la capa de aislamiento térmico en la capa adhesiva o capa de óxido a través de la formación de fases mixtas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. A través de la introducción de relativamente poco polvo (0,5 g/min, a 5 g/min) en el plasma se evapora el polvo casi totalmente y se produce una separación principal de átomos o bien de moléculas. Las altas tasas de crecimiento permiten una separación rápida y, por lo tanto, económica de la capa. A través de la introducción de más polvo (5 g/min a 40 g/min) en el plasma, el polvo no se evapora ya totalmente y se produce una separación principal de grupos de 2 nm a 20 nm de magnitud, a partir de los cuales se forman estructuras columnares. Según el tamaño de las partículas de polvo empleadas y de la potencia del soplete de plasma, se pueden desplazar estas ventanas.

El procedimiento para la aplicación de una capa de aislamiento térmico y el sustrato o pieza de trabajo de acuerdo con la presente invención tienen la ventaja de que la capa de aislamiento térmico se puede aplicar de una manera más económica que con procedimientos-EB-PVD convencionales y al mismo tiempo se puede mejorar la resistencia adhesiva de la capa de aislamiento térmico aplicada sobre la superficie de sustrato y la tolerancia a la dilatación en el caso de carga térmica cíclica frente a capas de aislamiento térmico que están fabricadas con procedimientos-PS-PVD convencionales.

La descripción anterior de formas y variantes de realización solamente sirve como ejemplo. Otras formas de realización ventajosas se deducen a partir de las reivindicaciones dependientes y del dibujo. Además, en el marco de la presente invención se pueden combinar entre sí también características individuales de las formas y variantes de realización descritas o mostradas, para formar nuevas formas de realización.

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de los ejemplos de realización y con la ayuda del dibujo. En este caso:

La figura 1 muestra un ejemplo de realización de una instalación de recubrimiento de plasma para la aplicación de una capa de aislamiento térmico de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 muestra una sección transversal a través de un ejemplo de realización de una estructura de capas de aislamiento térmico con una capa de aislamiento térmico de acuerdo con la presente invención, y

La figura 3 muestra una sección transversal a través de otro ejemplo de realización de una estructura de capas de aislamiento térmico con una capa de aislamiento térmico de acuerdo con la presente invención después de 1000 ciclos de temperatura.

La figura 1 muestra un ejemplo de realización de una instalación de recubrimiento de plasma para la aplicación de una capa de aislamiento térmico de acuerdo con la presente invención. La instalación de recubrimiento de plasma 1 comprende una cámara de trabajo 2 con un soplete de plasma 4 para la generación de un chorro de plasma 5, un dispositivo de bombeo controlado, que no se muestra en la figura 1, y que está conectado con la cámara de trabajo 2, para regular la presión en la cámara de trabajo y un soporte de sustrato 8 para la retención del sustrato 3. El soplete de plasma 4, que puede estar configurado, por ejemplo, como soplete de plasma-DC, tiene de manera más ventajosa una potencia eléctrica alimentada de al menos 60 kW o de al menos 80 kW o de al menos 100 kW para generar un plasma con entalpía específica suficientemente alta, de manera que se pueden fabricar capas de aislamiento térmico con estructura columnar. La presión en la cámara de trabajo 2 se puede ajustar de una manera más conveniente entre 2 Pa y 100 kPa o entre 5 Pa y 20 kPa. En caso necesario, la instalación de recubrimiento de plasma puede comprender adicionalmente uno o varios dispositivos de inyección, para inyectar uno o varios componentes en forma sólida, líquida y/o gaseosa en el plasma o en el chorro de plasma.

Típicamente, el soplete de plasma está conectado con una alimentación de corriente, por ejemplo con una alimentación de corriente continua para un soplete de plasma-DC, y/o con un dispositivo de refrigeración y/o con una alimentación de gas de plasma y, dado el caso, con una alimentación de polvo de inyección. El gas de proceso o gas de plasma puede contener, por ejemplo, argón, nitrógeno, helio o hidrógeno o una mezcla de Ar o He con nitrógeno y/o hidrógeno o bien puede estar constituido por uno o varios de estos gases.

En una variante de realización ventajosa, el soporte del sustrato 8 está realizado como soporte de barras desplazable para mover el sustrato desde una antecámara a través de una compuesta de estanqueidad 9 hasta la cámara de trabajo 2. El soporte de barras posibilita adicionalmente girar el sustrato en caso necesario durante el tratamiento y/o el recubrimiento.

En otra variante de realización ventajosa, la instalación de recubrimiento de plasma 1 comprende adicionalmente un dispositivo de regulación controlado para el soplete de plasma 4, que no se muestra en la figura 1, para controlar la

- 5 dirección del chorro de plasma 5 y/o la distancia del soplete de plasma desde del sustrato 3, por ejemplo en un intervalo de ,2 m a 2 m o 0,3 m a 1.2 m. Dado el caso, en el dispositivo de regulación pueden estar previstos uno o varios ejes de articulación, para realizar movimientos de articulación 7. Además, el dispositivo de regulación puede comprender también ejes de regulación lineales adicionales 6.1, 6.2, para disponer el soplete de plasma 4 sobre zonas diferentes del sustrato 3. Los movimientos lineales y los movimientos de articulación del soplete de plasma permiten un control de la manipulación y recubrimiento del sustrato, por ejemplo para precalentar el sustrato de una manera uniforme sobre toda la superficie, o para conseguir sobre la superficie del sustrato un espesor de capa uniforme y/o una calidad de la capa uniforme.
- 10 Un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la aplicación de una capa de aislamiento térmico 10 sobre una superficie de sustrato se describe a continuación con la ayuda de las figuras 1, 2 y 3. En el procedimiento se proporciona una cámara de trabajo 2 con un soplete de plasma 4, se genera un chorro de plasma 5, por ejemplo conduciendo un gas de plasma a través del soplete de plasma y se calienta, por ejemplo, por medio de descarga eléctrica de gas o inducción electromagnética o microondas, y se desvía el chorro de plasma 5 sobre la superficie de un sustrato 3 introducido en la cámara de trabajo. Además, se aplica en el procedimiento de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma o de forma abreviada procedimiento-PS-PVD un material de recubrimiento cerámico sobre la superficie de sustrato, de manera que el material de recubrimiento se inyecta como polvo en el chorro de plasma 5 y se evapora allí parcial o totalmente.
- 15 Adicionalmente, durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico 10 en una primera etapa de trabajo se regula el caudal de alimentación del polvo inyectado de tal manera que se evapora la mayor parte del polvo inyectado, en particular más del 80 % en peso del polvo inyectado o se evapora casi totalmente el polvo inyectado y/o de tal manera que la capa aplicada no presenta esencialmente franjas o bien grupos a escala nanométrica, de manera que el material de recubrimiento se condensa desde la fase de vapor sobre la superficie de sustrato, es decir, que se separa principalmente como átomos y/o moléculas, y forma fases mixtas con el material de la superficie del sustrato. En una segunda etapa de trabajo se eleva el caudal de alimentación del polvo inyectado en al menos un factor de 3, en particular en al menos un factor de 5 o al menos un factor de 10, con lo que se reduce la porción relativa del polvo inyectado, que se evapora, y el material de recubrimiento se separa en forma de columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa, y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie del sustrato.
- 20 Típicamente, la superficie del sustrato y/o el sustrato subyacente 3 son metálicas, de manera que el sustrato puede extra fabricado de una superaleación, y de manera que la superficie del sustrato puede estar formada, por ejemplo, por una capa adhesiva y/o una capa de protección contra la corrosión de gas 13, por ejemplo una capa de aluminio metálico como NiAl, NiPtAl o PtAl o una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o NiCo. En caso necesario, la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13 se pueden aplicar antes que la capa de aislamiento térmico descrita anteriormente 10 por medio de un procedimiento de inyección de plasma o de otro procedimiento adecuado sobre la superficie de sustrato.
- 25 En caso necesario, para mejora de la sujeción, se puede elevar previamente la rugosidad de la superficie del sustrato 3 (por ejemplo, por medio de chorreado de arena). Después de la aplicación de la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13 se reduce normalmente la rugosidad de la superficie (por ejemplo por medio de rectificado/pulido mecánico). Para mejorar la adhesión de la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas en el sustrato, se puede tratar la misma en caliente a continuación en vacío ($< 10^{-4}$ mbares) (también llamado recocido por difusión). En este caso, se eliminan las tensiones, se distribuyen los elementos de una manera más homogénea y se obtiene una unión química entre el sustrato y la capa. Típicamente se configuran dentro de la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas unas fases- β y γ distribuidas de una manera homogénea y pueden crecer en la superficie cristales de óxido (por ejemplo, Y_2O_3 cuando la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas están constituidas de una aleación del tipo MCrAlY).
- 30 En caso necesario, se puede prever, además, una capa de bloqueo entre el sustrato 3 y la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas (no mostrada en las figuras 2 y 3), de manera que la capa de bloqueo puede estar configurada con ventaja metálica y puede contener, por ejemplo, NiAl o NiCr.
- 35 La superficie del sustrato se puede formar también por una capa de óxido 14, por ejemplo una capa de óxido que contiene Al_2O_3 o $Al_2O_3 + Y_2O_3$ o está constituida por Al_2O_3 o $Al_2O_3 + Y_2O_3$. De manera más ventajosa, la capa de óxido se aplica sobre la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13.
- 40 La capa de óxido 14 puede generarse, por ejemplo, térmicamente en la cámara de trabajo 2 a una temperatura de la superficie de 1000 °C a 1150 °C, siendo conducido oxígeno o un gas que contiene oxígeno a la cámara de trabajo y siendo calentada la superficie del sustrato, por ejemplo, por medio del chorro de plasma 5.

A este respecto, en el caso de que la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13 esté

- constituida de una aleación del tipo MCrAlY, crece un óxido de $Al_2O_3 + Y_2O_3$ cerrado fino (llamado también Óxido **Crecido** Térmicamente o TGO) con una porción alta de $\alpha-Al_2O_3$, que es térmicamente estable en las condiciones de empleo del sustrato. Típicamente en este caso los cristales de Y_2O_3 crecidos durante el tratamiento térmico en vacío en la superficie crecen tanto en el interior de la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas
- 5 13 como también en el interior de la capa de TGO 14 y forman barras alargadas. Éstas contienen en la zona del borde unas fases mixtas de $Al_2O_3 - Y_2O_3$ y reducen a través del anclaje en la HV la aparición de grietas o bien la propagación de grietas entre la capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas y la capa-TGO. La segregación de Y en los límites del grano ralentiza la difusión del oxígeno y, por lo tanto, el crecimiento de TGO,
- 10 La capa de óxido 14 puede generarse también por medio de PS-PVD o por medio de un proceso químico, por ejemplo por medio de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma (PS-PVD), en el que la presión en la cámara de trabajo está típicamente por debajo de 1 kPa y en caso necesario se inyecta un componente reactivo en forma sólida y/o líquida y/o gaseosa en el chorro de plasma.
- 15 De manera más ventajosa, la capa de aislamiento térmico 10 se aplica inmediatamente después de la capa de óxido 14 y/o la capa de óxido 14 se forma al menos en parte durante la primera etapa de trabajo durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico.
- 20 La capa de material cerámico contiene con ventaja componentes cerámicos de óxido, estando constituido el material de recubrimiento cerámico, por ejemplo, de óxido de circonio estabilizado, por ejemplo óxido de circonio estabilizado con tierras raras y/o pudiendo contener como ingrediente óxido de circonio estabilizado. La sustancia utilizada como estabilizador estará de manera más conveniente en forma de un óxido de las tierras raras, por ejemplo óxido de itrio, cerio, escandio, disprosio o gadolinio, al que se mezcla óxido de circonio, siendo la proporción, en el caso de óxido de itrio, de manera más ventajosa de 5 a 20 % en peso, y típicamente de 6 a 10 % en peso.
- 25 En una forma de realización ventajosa del procedimiento, en la segunda etapa de trabajo se eleva la tasa de alimentación del polvo inyectado.
- 30 En otra forma de realización ventajosa, la tasa de alimentación del polvo inyectado es de 0,5 g/min a 5 g/min en la primera etapa de trabajo y/o al menos 5 g/min, típicamente 8 g/min a 30 g/min o hasta 40 g/min, en la segunda etapa de trabajo.
- 35 En otra forma de realización ventajosa, la duración de la primera etapa de trabajo es como máximo 10 %, en particular como máximo 5 % o como máximo 3 %. Independientemente de ello, es ventajoso que la duración de la primera etapa de trabajo sea al menos 0,5 %, en particular al menos 1 % o al menos 2 % de la duración de la segunda etapa de trabajo.
- 40 En otra forma de realización ventajosa, la capa de aislamiento térmico 10 aplicada durante la primera etapa de trabajo, que contiene las fases mixtas, tiene de 0,1 μm a 10 μm de espesor, en particular de 0,5 μm a 5 μm de espesor.
- 45 En otra forma de realización ventajosa, se controlan la dirección del chorro de plasma 5 y/o la posición del soplete de plasma 4 con relación al sustrato. De esta manera, el chorro de plasma 10 se puede guiar durante el precalentamiento de la superficie del sustrato o durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico sobre la superficie del sustrato.
- 50 Antes de la aplicación y/o de la generación de las capas descritas en las formas y variantes de realización anteriores, se precalienta normalmente el sustrato 3 y/o la superficie del sustrato, para mejorar la adhesión de las capas. El precalentamiento del sustrato se puede realizar por medio de chorro de plasma, siendo guiado el chorro de plasma 5, que no contiene para el precalentamiento ni polvo de recubrimiento ni componentes reactivos, con movimientos oscilantes sobre el sustrato.
- 55 Con ventaja, la capa de aislamiento térmico 10 se aplica a una presión en la cámara de trabajo inferior a 5 kPa y típicamente inferior a 2 kPa o inferior a 1 kPa por medio de PS-PVD, siendo inyectado el material de recubrimiento la mayoría de las veces en un plasma que desenfoca el chorro de polvo y en el que el material de recubrimiento se evapora al menos en parte en el chorro de plasma, de manera que pasan, por ejemplo, al menos 15 % en peso o al menos 20 % en peso a la fase de vapor, para generar una capa de aislamiento térmico con estructura columnar.
- 60 La capa de aislamiento térmico 10 se puede aplicar en este caso a través de separación de una pluralidad de capas. El espesor total de la capa de aislamiento térmico 10 presenta típicamente valores entre 50 μm y 2000 μm y con preferencia valores de al menos 100 μm .
- Para que durante el procedimiento-PS-PVD, el chorro de polvo se transforme a través del plasma que desenfoca en una nube de vapor y partículas, a partir de la cual resulta una capa con la estructura columnar pretendida, las

partículas de polvo del material de recubrimiento deben tener un grano muy fino. La distribución de los tamaños del material de recubrimiento está con ventaja en una parte esencial en el intervalo entre 1 μm y 50 μm , con preferencia entre 3 μm y 25 μm , pudiendo ser las partículas de polvo, por ejemplo, aglomerados que se forman a partir de partículas primarias típicamente de 0,02 μm a 3 μm de tamaño.

Además, la invención comprende un sustrato o pieza de trabajo 3 con una capa de aislamiento térmico de cerámica 10, que ha sido aplicada con el procedimiento descrito anteriormente o con una de las formas y variantes de realización descritas anteriormente, pudiendo ser el sustrato, por ejemplo, una pala de turbina de una aleación a base de Ni o Co.

Típicamente, la superficie del sustrato y/o el sustrato subyacente 3 son metálicos, pudiendo fabricarse el sustrato de una superaleación, y estando previsto entre la superficie del sustrato y la capa de aislamiento térmico 10 una capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13, en particular una capa de una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o NiCo, o de un aluminio metálico.

En caso necesario, entre la superficie del sustrato y la capa de aislamiento térmico 10 puede estar prevista una capa de óxido 14, por ejemplo una capa de óxido térmico que contiene Al_2O_3 o $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ o está constituida por Al_2O_3 o $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ y/o una capa de óxido, que está aplicada sobre una capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13.

En una forma de realización ventajosa, la capa de aislamiento térmico 10 contiene hacia la superficie del sustrato una zona 11 con fases mixtas y hacia la superficie de la capa de aislamiento térmico una zona 12 con columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa, y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie del sustrato, de manera que la capa de aislamiento 10 está constituida en su mayor parte por la zona 12 con columnas alargadas.

En otra forma de realización ventajosa, la zona 11 con fases mixtas tiene un espesor de 0,1 μm a 10 μm de manera más ventajosa de 0,5 μm a 5 μm , y la zona 12 con columnas alargadas tiene un espesor de 50 μm a 2000 μm , de manera más ventajosa de 100 μm a 1500 μm .

La figura 2 muestra una sección transversal a través de un ejemplo de realización de una estructura de capa de aislamiento térmico con una capa de aislamiento térmico 10 de acuerdo con la presente invención después de 2700 ciclos de temperatura y la figura 3 muestra una sección transversal a través de otro ejemplo de realización después de 1000 ciclos de temperatura.

En los ejemplos de realización mostrados, el sustrato 3 está fabricado de la aleación a base de níquel Inconel 738, pudiendo formarse la superficie del sustrato, por ejemplo, como se muestra en la figura 2, por una capa de óxido térmico 14, que está constituida por fases mixtas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. La capa de óxido 14 se aplica en los ejemplos de realización mostrados sobre una capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13, por ejemplo una capa de una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o una combinación de Ni y Co. La capa adhesiva y/o la capa de protección contra la corrosión de gas 13 tienen típicamente un espesor entre 50 μm y 500 μm .

Sobre la superficie del sustrato se ha aplicado con el procedimiento de acuerdo con la presente invención la capa de aislamiento térmico 10. Ésta contiene, como se muestra en las figuras 2 y 3, hacia la superficie del sustrato una zona 11 con fases mixtas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ y hacia la superficie de la capa de aislamiento térmico una zona 12 con columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa, y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie del sustrato.

Las capas de aislamiento térmico mostradas han sido sometidas a un ensayo de ciclo de temperatura. En este caso, se calienta la capa de aislamiento térmico en el ciclo de 7 minutos desde la superficie con un quemador hasta que la temperatura de la superficie de la capa de aislamiento térmico se ha estabilizado en 1250 $^\circ\text{C}$ y la temperatura de la capa adhesiva se ha estabilizado en 1050 $^\circ\text{C}$ y a continuación se refrigera el lado trasero del sustrato con aire comprimido hasta que la temperatura de la superficie de la capa de aislamiento térmico ha caído por debajo de 100 $^\circ\text{C}$. Se puede reconocer bien a partir de las figuras 2 y 3 que con las capas de aislamiento térmico 10 aplicadas con el procedimiento de acuerdo con la invención después del ensayo de ciclos de temperatura están intactas en las zonas mostradas en las figura 2 y 3, y que gracias a la estructura descrita anteriormente de las capas de aislamiento térmico, no se pueden reconocer signos de delaminación incluso después de 2700 y 1000 ciclos de temperatura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la aplicación de una capa de aislamiento térmico (10) sobre una superficie de sustrato, en el que en el procedimiento se proporciona una cámara de trabajo (2) con un soplete de plasma (4), se genera un chorro de plasma (5) y se dirige sobre la superficie de un sustrato (3) introducido en la cámara de trabajo, se aplica por medio de Deposición de Vapor Físico de Pulverización de Plasma o de forma abreviada procedimiento-PS-PVD un material de recubrimiento cerámico sobre la superficie del sustrato, siendo inyectado el material de recubrimiento como polvo en el chorro de plasma y siendo evaporado allí parcial o totalmente, **caracterizado** porque durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico (10) en una primera etapa de trabajo se regula la tasa de alimentación del polvo inyectado de tal manera que se evapora una gran parte del polvo inyectado, en la primera etapa de trabajo se condensa el material de recubrimiento desde la fase de vapor sobre la superficie del sustrato y se forman fases mixtas con el material de la superficie del sustrato, en una segunda etapa de trabajo se eleva la tasa de alimentación del polvo inyectado al menos en un factor de 3, con lo que se reduce la porción relativa del polvo inyectado, que se evapora, y en la segunda etapa de trabajo se separa el material de recubrimiento en forma de columnas alargadas, que forman una microestructura anisótropa, y que están alineadas esencialmente perpendiculares a la superficie del sustrato.
- 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie del sustrato se forma por una capa adhesiva y/o una capa de protección contra la corrosión de gas (13), en particular por una capa de una aleación del tipo MCrAlY, con M = Fe, Co, Ni o NiCo, o de un aluminio metálico.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la superficie del sustrato se forma por una capa de óxido (14), en particular por una capa de óxido térmico, que contiene Al_2O_3 o $Al_2O_3 + Y_2O_3$ o que está constituida por Al_2O_3 o $Al_2O_3 + Y_2O_3$ y/o por una capa de óxido, que se aplica sobre una capa adhesiva y/o una capa de protección contra la corrosión de gas (13).
- 4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato (3) es metálico, en particular está fabricado de una superaleación.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de recubrimiento cerámico contiene componentes cerámicos de óxido y/o en el que el material de recubrimiento cerámico está constituido, por ejemplo, por un óxido de circonio estabilizado, en particular óxido de circonio estabilizado con itrio, cerio, escandio, disprosio o gadolinio y/o contiene como componente óxido de circonio estabilizado especialmente con itrio, cerio, escandio, disprosio o gadolinio.
- 6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la segunda etapa del procedimiento se eleva fase a fase la tasa de alimentación del polvo inyectado.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la primera etapa de trabajo la tasa de alimentación del polvo inyectado es de 0,5 g/min. a 5 g/min, y/o en el que en la segunda etapa de trabajo la tasa de alimentación del polvo inyectado es de 5 g/min, a 40 g/min.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la duración de la primera etapa es como máximo 10% o como máximo 5 % o como máximo 3 % y en particular es al menos 1 % o al menos 2 % de la duración de la segunda etapa de trabajo.
- 9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de aislamiento térmico aplicada durante la primera etapa de trabajo, que contiene las fases mixtas, tiene de 0,1 μm a 10 μm de espesor, en particular de 0,5 μm a 5 μm .
- 10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de aislamiento térmico aplicada durante la primera etapa de trabajo, durante la aplicación de la capa de aislamiento térmico (10) en una primera etapa de trabajo, la tasa de alimentación del polvo inyectado se ajusta para que se evapore más del 80 % en peso del polvo inyectado o el polvo inyectado se evapora casi totalmente, y/o porque la capa aplicada no presenta esencialmente franjas ni grupos a escala nanométrica.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en una segunda etapa de trabajo, se eleva la tasa de alimentación del polvo inyectado al menos en un factor 5.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en una segunda etapa de trabajo se eleva la tasa de alimentación del polvo inyectado al menos en un factor 10.

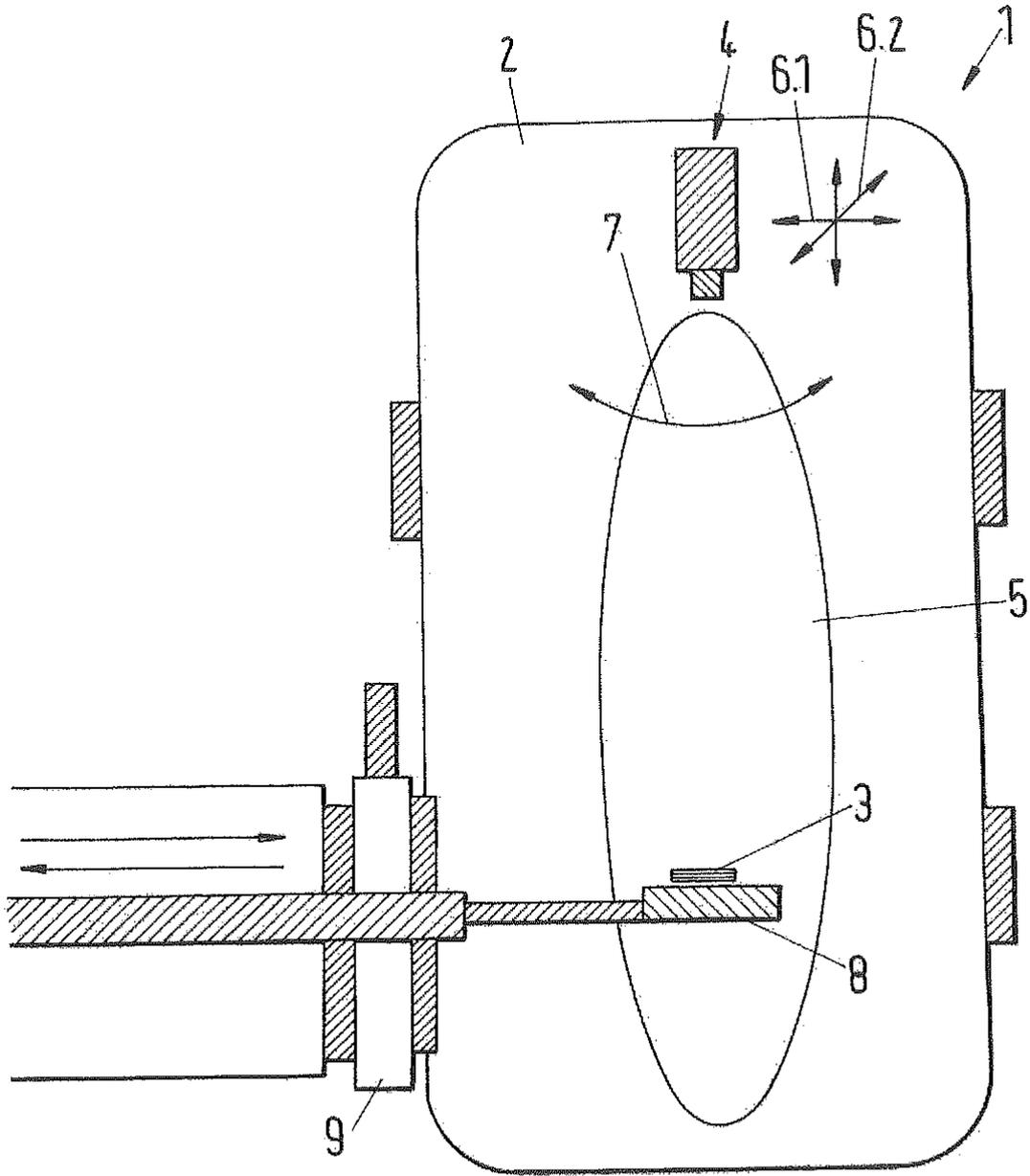


Fig.1

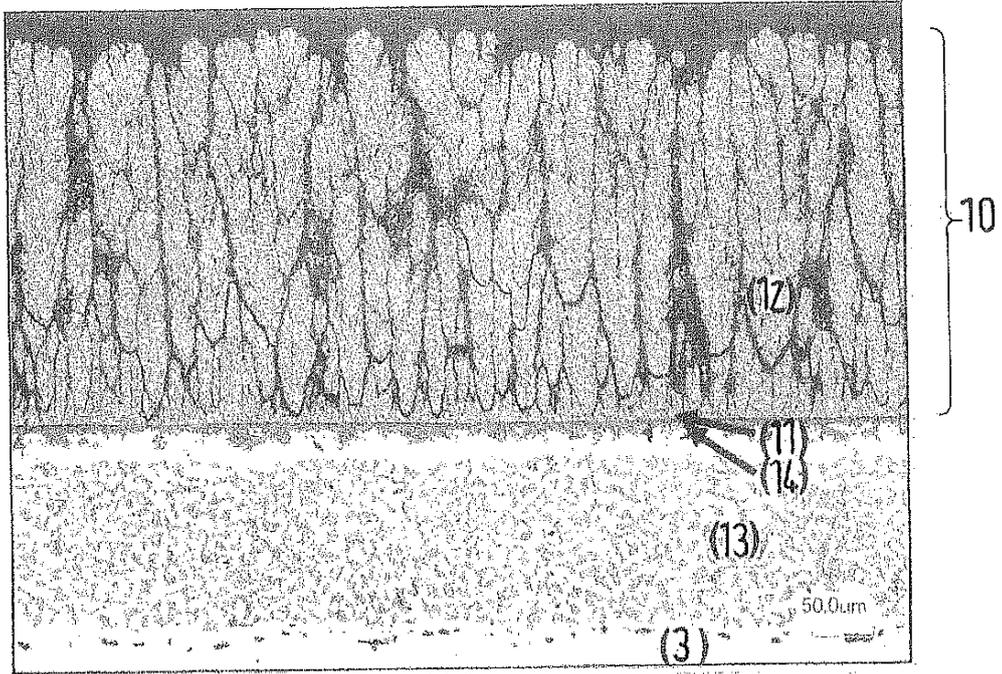


Fig.2

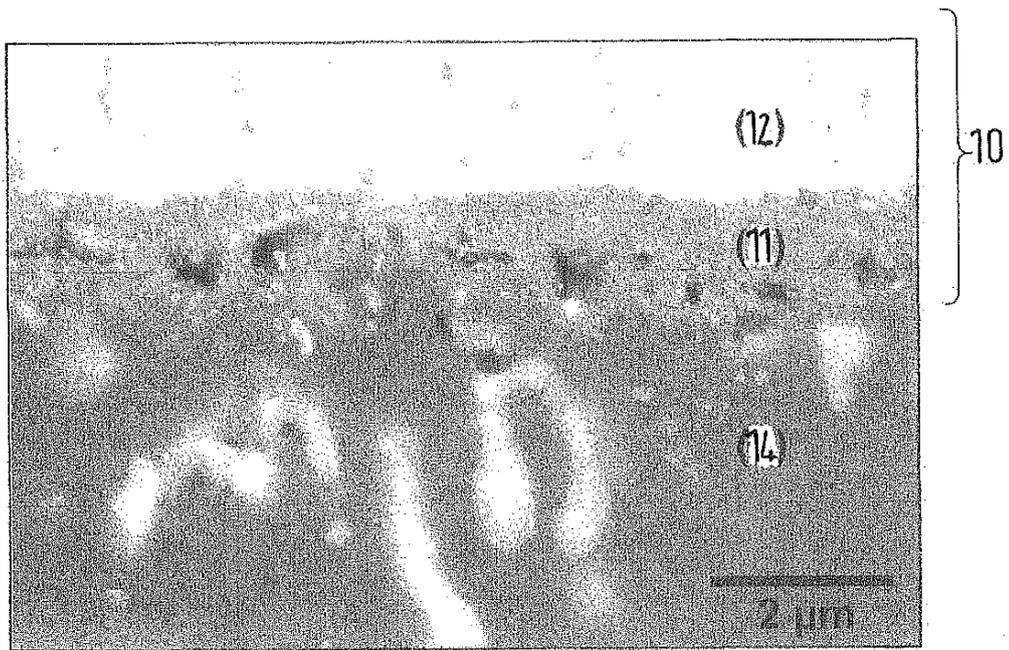


Fig.3