



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 378**

51 Int. Cl.:  
**C23C 28/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03738115 .9**

86 Fecha de presentación : **03.07.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1534878**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Componente altamente resistente a la oxidación.**

30 Prioridad: **09.07.2002 EP 02015282**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73 Titular/es: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Wittelsbacherplatz 2**  
**80333 München, DE**  
**Forschungszentrum Jülich GmbH**

72 Inventor/es: **Stamm, Werner y**  
**Quadackers, Willem, J.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**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

Componente altamente resistente a la oxidación.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se relaciona con un componente, especialmente una pala o aspa de una turbina de gas, con una resistencia alta a la oxidación.

10 **Antecedentes de la invención**

Los componentes metálicos, que están expuestos a alta temperatura deben protegerse contra el calor y la corrosión.

15 Especialmente para las turbinas de gas con su cámara de combustión o sus palas de turbina o aspas, es común proteger los componentes con una capa intermedia, protectora MCrAlY (M = Fe, Co, Ni), que provee resistencia a la oxidación, y un recubrimiento cerámico como barrera térmica, que protege al sustrato del componente metálico contra el calor.

20 Se forma una capa de óxido de aluminio entre MCrAlY y el recubrimiento de la barrera térmica debido a la oxidación.

Para una larga vida de un componente recubierto, se requiere tener una buena conexión entre la capa MCrAlY y el recubrimiento como barrera térmica, que se provee por medio del enlazamiento del recubrimiento de la barrera térmica y la capa de óxido sobre la capa MCrAlY.

25 Si prevalece una desproporción térmica entre las dos capas de interconexión, o si la capa cerámica no tiene un buen enlazamiento con la capa de óxido de aluminio formada sobre la capa MCrAlY, ocurrirá resquebrajamiento del recubrimiento de la barrera térmica.

30 A partir de US-PS 6.287.644 se conoce un recubrimiento enlazado MCrAlY en forma de una gradación continua que tiene un incremento continuo en la cantidad de cromo, sílice o zirconio con una distancia creciente desde el sustrato subyacente con el propósito de reducir la desproporción térmica entre el recubrimiento enlazado y el recubrimiento de la barrera térmica por medio del ajuste del coeficiente de expansión térmica.

35 La US-PS 5.792.521 muestra un recubrimiento multicapa de barrera térmica.

La US-PS 5.514.482 revela un sistema de recubrimiento de barrera térmica para componentes de superaleación que eliminan a la capa MCrAlY por medio de la utilización de una capa de recubrimiento de aluminio tal como NiAl, que debe tener un espesor suficientemente elevado con el propósito de obtener sus propiedades deseadas. Lo mismo se conoce a partir de la US-PS 6.255.001.

La capa de NiAl tiene la desventaja, de ser muy frágil lo cual conduce a un resquebrajamiento temprano del recubrimiento superior de la barrera térmica.

45 La EP 1 082 216 B1 muestra una capa de MCrAlY que tiene la fase  $\gamma$  en su capa exterior. Pero el contenido de aluminio es alto y su fase  $\gamma$  de la capa exterior se obtiene solamente por medio de una nueva fundición o deposición de una fase líquida en una forma costosa, ya que se necesita equipo adicional para el proceso de fundir nuevamente o de recubrir con fase líquida.

50 La US-A-5 507 623 describe una pala de turbina, que está recubierta y en contacto con una primera capa que consiste de MCrAlY, con M = Co o Ni/Co. Se aplica una segunda capa sobre la primera capa, consistiendo la segunda capa de MCrAlY, con M = Ni.

La WO 99 55527 enseña una pala de turbina de gas, que tiene una base metálica con una capa resistente a la corrosión, que consiste de una primera y una segunda capa de MCrAlY, siendo la primera capa de MCrAlY contigua a la base. La segunda capa de MCrAlY consiste principalmente de la fase  $\gamma$ . Preferiblemente, la segunda capa se funde nuevamente por medio de un haz de electrones o de iones para dar como resultado una capa exterior que consiste de una fase  $\gamma$  exterior pura. MUELLER G Y COLABORADORES en "OXIDE SCALE GROWTH ON MCrAlY COATINGS AFTER PULSED ELECTRON BEAM TREATMENT", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 108/109, no. 1-3, 1998, páginas 43-47, enseña un método de tratamiento por medio de un haz pulsado de electrones que mejora la resistencia a la oxidación de los recubrimientos de MCrAlY. Se muestra que antes del tratamiento se puede encontrar una fase  $\beta$  y una fase  $\gamma$ , mientras que después del tratamiento está casi solamente presente una fase  $\gamma$  pura.

65 La US-A-4 615 864 revela una aleación para recubrimiento de superaleaciones, que proporciona buena resistencia a la oxidación y a la fatiga térmica, por ejemplo, para los componentes utilizados en las turbinas de gas.

## Resumen de la invención

De acuerdo con lo anterior, es un objetivo de la invención describir una capa protectora con buena resistencia a la oxidación y también con un buen enlazamiento con el recubrimiento de la barrera térmica.

La labor de la invención se resuelve por medio de una capa protectora como la definida en el componente de la reivindicación 1.

Especialmente la capa exterior, que consiste de una solución sólida de Ni  $\gamma$ , se escoge de tal manera que el material de la capa exterior puede aplicarse por ejemplo por medio de pulverización por plasma. Esto tiene la ventaja de que la capa exterior puede ser depositada directamente en el mismo equipo de recubrimiento después de la deposición de la capa interior sin fundir nuevamente la superficie en otro aparato.

## Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un componente resistente al calor como el mostrado por el estado de la técnica,

La Figura 2 es un ejemplo de un componente de la invención resistente a la oxidación.

## Descripción detallada de la invención

La invención puede ser incorporada en muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las modalidades ilustradas expuestas aquí. Por el contrario, las modalidades ilustradas se suministran para que esta descripción sea concienzuda y completa, y comuniquen el alcance de la invención a aquellos entrenados en la técnica como se define por medio de las reivindicaciones adjuntas.

La Figura 1 muestra un componente resistente al calor como el conocido en el estado del arte.

El componente altamente resistente a la oxidación tiene un sustrato 4, una capa 7 de MCrAlY sobre el sustrato, sobre los cuales se forma o aplica una capa de óxido 10 producida térmicamente (TGO) y finalmente un recubrimiento exterior de la barrera térmica 13.

La Figura 2 muestra un componente altamente resistente a la oxidación 1 de acuerdo con la invención.

El componente 1 puede ser una parte de una turbina de gas, específicamente una pala de turbina o aspa o escudo contra el calor.

El sustrato 4 es metálico, por ejemplo una súper aleación (por ejemplo con base en Ni-Al).

Sobre el sustrato 4 la zona de la capa intermedia 16 es una capa convencional 16 del tipo NiCoCrAlY con una composición (en % en peso) de 10%-50% de cobalto (Co), 10%-40% de cromo (Cr), 6%-15% de aluminio (Al), 0,02%-0,5% de itrio (Y) y níquel (Ni) como base o balance.

Esta capa 16 puede contener elementos adicionales tales como: 0,1%-2% de silicio (Si), 0,2%-8% de tantalio (Ta), 0,2%-5% de renio (Re).

En vez de al menos una parte de itrio de esta zona de la capa 16, puede reemplazarse por hafnio (Hf) y/o zirconio (Zr) y/o lantano (La) y/o cerio (Ce) u otros elementos del grupo de los lantánidos.

El espesor de esta capa convencional 16 está en el rango de 100 a 500 micrómetros y se aplica por medio de pulverización por plasma (VPS, ASP) u otros métodos convencionales de recubrimiento.

En este ejemplo el componente de la invención 1 altamente resistente a la oxidación revela una capa intermedia 16 con otra zona en la capa exterior 19 en la parte superior, que forma junto con la zona de la capa 16 a la capa protectora 17.

En los recubrimientos convencionales de MCrAlY, usualmente se forma la fase  $\alpha$  estable de óxido de aluminio por exposición a altas temperaturas del recubrimiento. Sin embargo, durante el uso del componente 1 resistente al calor con su capa exterior 19 metaestable de óxido de aluminio 10, se le permite transformarse en la fase  $\alpha$  estable durante la exposición a altas temperaturas, lo cual conduce a una microporosidad deseable en la TGO.

Una posibilidad de componente 1 de acuerdo a la invención se da de tal forma que la capa estándar 16 que es del tipo NiCoCrAlY, tenga una cantidad de aluminio entre el 8% y el 14% en peso con un espesor entre 50 y 600 micrómetros, especialmente entre 100 y 300 micrómetros.

Sobre esta capa 16 se aplica una segunda zona de capa exterior 19 del tipo NiCoCrAlY. La composición de esta segunda capa se escoge de tal forma que la capa exterior 19 muestre una matriz pura de Ni  $\gamma$  a una temperatura de

## ES 2 268 378 T3

aplicación alta (900°-1100°C). Puede derivarse una composición adecuada de la segunda capa (19) a partir de los diagramas de fase conocidos Ni-Al, Ni-Cr, Co-Al, Co-Cr, Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al.

Comparado con los recubrimientos convencionales de MCrAlY, esta capa modificada 19 tiene una concentración menor de aluminio con una concentración de aluminio entre 3-6,5% en peso, que puede ser fácilmente aplicado por medio de pulverización por plasma, cambiando por lo tanto solamente la alimentación en polvo del aparato de pulverización por plasma.

Sin embargo, la capa 19 también puede ser aplicada por medio de otros métodos convencionales de recubrimiento.

La composición de esta placa 19 que consiste de la fase  $\gamma$  es: 15-40% en peso de cromo (Cr), 5-80% en peso de cobalto (Co), 3-6,5% en peso de aluminio (Al) y base de Ni, especialmente 20-30% en peso de Cr, 10-30% en peso de Co, 5-6% en peso de Al y base de Ni.

El espesor de la capa modificada de MCrAlY 19 está entre 1 y 80 micrómetros especialmente entre 3 y 20 micrómetros.

Puede llevarse a cabo un tratamiento con calor antes de la aplicación de un recubrimiento de barrera térmica en una atmósfera con una presión parcial de oxígeno baja, especialmente de  $10^{-7}$  y  $10^{-15}$  bares.

La formación del óxido de aluminio metaestable deseado sobre la superficie de la capa modificada 19 con base en la fase  $\gamma$  puede obtenerse por medio de la oxidación de la capa 19 a temperaturas entre 850°C y 1000°C antes de la oposición de un recubrimiento de barrera térmica, especialmente entre 875°C y 925°C durante 2-100 horas, especialmente entre 5 y 15 horas.

La formación de estos óxidos de aluminio metaestables durante ese proceso de oxidación mencionado, puede ser promovido por medio de la adición de vapor de agua (0,2-50% en volumen, especialmente 20-50% en volumen) en atmósfera oxidativa o por medio del uso de una atmósfera con presión parcial de oxígeno muy baja a una temperatura entre 800°C y 1100°C, especialmente entre 850°C y 1050°C. Además del vapor de agua, la atmósfera puede contener también gases no oxidantes tales como nitrógeno, argón o helio.

Debido a que la capa 19 es delgada, el aluminio de la capa interior o la estándar 16, puede difundirse a través de la capa 19 con el propósito de soportar la formación del óxido de aluminio sobre la superficie exterior de la capa 19 durante el servicio a largo plazo, lo que no podría llevarse a cabo solamente por medio de la capa 19 debido a su baja concentración de aluminio.

La Figura 2 muestra una capa protectora de doble capa 17, en donde se forma sobre la zona de la capa exterior (19) un recubrimiento de barrera térmica (13).

REIVINDICACIONES

1. Un componente altamente resistente a la oxidación (1),

que tiene un sustrato (4),

una capa protectora (17),

en donde la capa protectora (17) consiste de dos capas separadas (16, 19):

una zona intermedia de la capa de NiCoCrAlY (16) sobre o cerca del sustrato (4),

que tiene la composición (en % en peso): 10%-50% de Co, 10%-40% de Cr, 6%-15% de Al, 0,02%-0,5% de Y, Ni de base,

y una zona de capa exterior (19)

que tiene la estructura de la fase de Ni  $\gamma$  y

consiste de fase pura de Ni  $\gamma$  y

que tiene la composición (en % en peso): 15%-40% de Cr, 5%-80% de Co, 3%-6,5% de Al y Ni de base,

en donde la zona de la capa exterior (19) está sobre la zona de la capa intermedia de NiCoCrAlY (16).

2. Un componente de acuerdo a la reivindicación 1,

en donde la zona de la capa exterior (19) es más delgada que la capa intermedia (16) sobre o cerca del sustrato (4).

3. Un componente de acuerdo a la reivindicación 1,

en donde la capa intermedia de NiCoCrAlY (16) o la zona de la capa exterior (19) contiene al menos un elemento adicional tal como (en % en peso): 0,1%-2% de Si, 0,2%-8% de Ta o 0,2%-5% de Re.

4. Un componente de acuerdo a la reivindicación 1,

en donde el itrio de NiCoCrAlY de la zona intermedia de NiCoCrAlY (16) es al menos parcialmente remplazado al menos por un elemento fuera del grupo Hf, Zr, La, Ce y/o otros elementos del grupo de los lantánidos.

5. Un componente de acuerdo a la reivindicación 1,

en donde la zona de la capa (16, 19) contiene Ti (titanio) y/o Sc (escandio).

6. Un componente de acuerdo a la reivindicación 1,

en donde sobre la zona de la capa exterior (19) se forma un recubrimiento de barrera térmica (13).

7. Un componente de acuerdo a la reivindicación 3,

en donde el contenido de renio (Re) está entre 0,2 y 2% en peso.

8. Un componente de acuerdo a la reivindicación 6,

en donde un tratamiento con calor previo a la aplicación de un recubrimiento de barrera térmica se lleva a cabo

en una atmósfera con una presión parcial baja de oxígeno, especialmente de  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  bares.

FIG 1

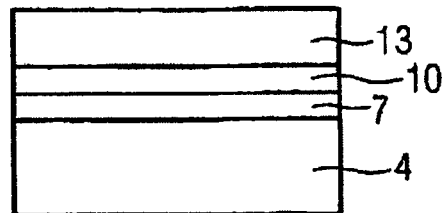


FIG 2

