



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 228**

51 Int. Cl.:
C23C 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05007225 .5**

96 Fecha de presentación : **01.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1707653**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

54 Título: **Sistema de recubrimiento.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2010

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

72 Inventor/es: **Kaiser, Axel;
Schumann, Eckart y
Subramanian, Ramesh**

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

ES 2 346 228 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

Sistema de recubrimiento.

La invención se refiere a un sistema de recubrimiento conforme a la reivindicación 1.

Un sistema de recubrimiento de este tipo presenta un sustrato con una aleación metálica sobre la base de níquel, cobalto o hierro.

El documento EP 1 514 593 A1 hace patente una pieza constructiva con una capa de protección calorífuga, sobre cuya superficie se encuentra una capa de protección calorífuga sobre una capa de agente adherente (aleación MCrAlY), en donde una región superior de la capa de protección calorífuga se compone de $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ o $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

El documento US 2001/007719 A1 hace patente la utilización de pirocloro en la estructura $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, en donde A puede ser La o Gd y B puede ser Zr o Hf.

El documento US 2004/180233 A1 hace patente una capa de agente adherente de MCrAlY con 15% al 35% de cromo, 7% al 18% de aluminio, del 0% al 20% de renio, del 24% al 26% de cobalto, itrio y el resto de níquel.

Estos productos sirven sobre todo como pieza constructiva de una turbina de gas, en especial como álabes de turbina de gas o escudos térmicos. Las piezas constructivas están sometidas a una corriente de gas caliente de gases de combustión agresivos. Por ello deben poder resistir elevadas cargas térmicas. Asimismo es necesario que estas piezas constructivas sean resistentes a la oxidación y corrosión. Sobre todo en piezas constructivas móviles, por ejemplo, álabes de turbina de gas, pero también en piezas constructivas estáticas deben aplicarse además requisitos mecánicos. La potencia y el grado de eficacia de una turbina de gas, en la que se utilizan piezas constructivas sometidas a gas caliente, aumentan conforme aumenta la temperatura de funcionamiento. Para conseguir un elevado grado de eficacia y una elevada potencia se recubren componentes de las turbinas de gas, especialmente sometidos a las elevadas temperaturas, con un material cerámico. Este actúa como capa de protección calorífuga entre la corriente de gas caliente y el sustrato metálico.

Antes de la agresiva corriente de gas caliente se protege el cuerpo base metálico mediante recubrimientos. Con ello las piezas constructivas modernas presentan casi siempre varios recubrimientos, que cumplen en cada caso tareas específicas. De este modo se dispone de un sistema multi-capas.

Debido a que la potencia y el grado de eficacia de turbinas de gas aumentan conforme aumenta la temperatura de funcionamiento, se ha intentado una y otra vez, mediante la mejora del sistema de recubrimiento conseguir una mayor potencia de turbinas de gas.

El documento EP 0 944 746 B1 hace patente la utilización de pirocloros como capa de protección calorífuga.

Sin embargo, para el uso de un material como capa de protección calorífuga no sólo se necesitan buenas características de protección calorífuga, sino también una buena conexión al sustrato.

El documento EP 0 992 603 A1 hace patente una capa de protección calorífuga de óxido de gadolinio y óxido de circonio, que no debe presentar ninguna estructura de pirocloro.

Por ello la misión de la invención consiste en indicar un sistema de recubrimiento, que presente buenas

características de protección calorífuga así como una buena conexión al sustrato y con ello una larga vida útil de todo el sistema de recubrimiento.

La invención se basa en el reconocimiento de que todo el sistema debe contemplarse como unidad y no deben contemplarse y optimizarse capas aisladas o capas aisladas entre sí de forma aislada entre ellas, para conseguir una larga vida útil.

La misión es resuelta mediante un sistema de recubrimiento conforme a la reivindicación 1.

En las reivindicaciones subordinadas se mencionan otras medidas ventajosas, que pueden combinarse a voluntad de forma y modo ventajosos.

Aquí muestran

la figura 1 un sistema de recubrimiento conforme a la invención,

la figura 2 un álabe de turbina,

la figura 3 una turbina de gas.

La figura 1 muestra un sistema de recubrimiento 1 conforme a la invención.

El sistema de recubrimiento 1 se compone de un sustrato metálico 4, que en especial para piezas constructivas a temperaturas elevadas se compone de una super-aleación basada en níquel o cobalto.

Directamente sobre el sustrato 4 se dispone de una capa de conexión 7 metálica, que se compone del 11% - 13% en peso de cobalto, del 20% - 22% en peso de cromo, del 10,5% - 11,5% en peso de aluminio, del 0,3% - 0,5% en peso de itrio, del 1,5% - 2,5% en peso de renio y el resto de níquel o bien del 24% - 26% en peso de cobalto, del 16% - 18% en peso de cromo, del 9,5% - 11% en peso de aluminio, del 0,3% - 0,5% en peso de itrio, del 0,5% - 2% en peso de renio y el resto de níquel.

Sobre esta capa de conexión 7 metálica se ha creado, antes de la aplicación de capas cerámicas adicionales, una capa de óxido de aluminio o durante el funcionamiento se produce una capa de óxido de aluminio de este tipo.

Sobre la capa de conexión 7 metálica o sobre la capa de óxido de aluminio (no representada) se dispone de una capa de óxido de circonio, estabilizada por completo o parcialmente, como capa cerámica 10 interior. De forma preferida se utiliza óxido de circonio estabilizado con itrio. También puede utilizarse óxido de calcio, óxido de cerio u óxido de hafnio para estabilizar el óxido de circonio.

El óxido de circonio se aplica de forma preferida como capa inyectada con plasma, pero también puede aplicarse como estructura columnar mediante vaporización por haz de electrones.

Sobre la capa de óxido de circonio 10 estabilizada se ha aplicado una capa 13 cerámica exterior, que en su mayor parte se compone de una fase de pirocloro, es decir presenta al menos un 80% en peso de fase de pirocloro y se compone de $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. De forma preferida la capa exterior 13 se compone al 100% en peso de una de las dos fases de pirocloro.

A este respecto no se han contemplado fases amorfas o GdO_2 puro o ZrO_2 puro o HfO_2 puro. Las fases mixtas de GdO_2 y ZrO_2 o HfO_2 , que no presentan fase de pirocloro, son indeseables y deben minimizarse.

Lo fundamental de la invención es el reconocimiento de que no sólo se optimiza la interacción mutua entre la capa cerámica 13 exterior y una capa cerámica 10 interior, sino que también la capa de conexión 7 metálica tiene una influencia fundamental en

la vida útil y el funcionamiento de la capa cerámica 13 exterior de esta estructura cerámica de dos capas.

La figura 2 muestra en una vista en perspectiva un álabe de paleta 120 o un álabe guía 130 de una turbina, que se extiende a lo largo de un eje longitudinal 121.

La turbina puede ser una turbina de gas de un avión o de una central para generar electricidad, una turbina de vapor o un compresor.

El álabe 120, 130 presenta a lo largo del eje longitudinal 121, consecutivamente, una región de fijación 400, una plataforma de álabe 403 adyacente así como una hoja de álabe 406.

Como álabe guía 130 el álabe 130 puede presentar en su punta de álabe 415 otra plataforma (no representada).

En la región de fijación 400 está formado un pie de álabe 183, que sirve para fijar los álabes guía 120, 130 a un árbol o un disco (no representado).

El pie de álabe 183 está configurado por ejemplo como cabeza de martillo. Son posibles otras configuraciones como soporte cónico estriado o pie de cola de milano.

Los álabes 120, 130 presentan para un medio, que circula a lo largo de la hoja de álabe 406, una arista de corriente de ataque 409 y una arista de corriente de arrastre 412.

En el caso de álabes usuales 120, 130 se utilizan en todas las regiones 400, 403, 406 de los álabes 120, 130 por ejemplo materiales metálicos macizos, en especial superaleaciones.

Estas superaleaciones se conocen por ejemplo del documento EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949; estos documentos forman parte del manifiesto con relación a la composición química de la aleación.

Los álabes 120, 130 pueden estar aquí fabricadas mediante un procedimiento de fundición, también mediante solidificación dirigida, mediante un procedimiento de forjado, mediante un procedimiento de fresado o combinaciones de estos.

Se usan piezas de trabajo con estructura o estructuras monocristalina(s) como piezas constructivas para máquinas, que en funcionamiento están sometidas a elevadas cargas mecánicas, térmicas y/o químicas.

La fabricación de estas piezas de trabajo monocristalinas se realiza por ejemplo mediante solidificación dirigida a partir del caldo de fundición. Aquí se trata de procedimientos de colada, en los que la aleación metálica líquida se solidifica para formar una estructura monocristalina, es decir para formar una pieza de trabajo monocristalina, o de forma dirigida.

Con ello se orientan cristales dentríticos a lo largo del flujo térmico y forman una estructura granular cristalina de tipo tallo (columnar, es decir granos que discurren todo a lo largo de la pieza de trabajo y aquí, siguiendo la nomenclatura general, se designan como solidificados de forma dirigida) o una estructura monocristalina, es decir, toda la pieza de trabajo se compone de un único cristal. En este procedimiento debe evitarse la transición a la solidificación globulítica (policristalina), ya que a causa de un crecimiento no dirigido se configuran necesariamente límites de granulación transversales y longitudinales, que destruyen las buenas características de la pieza constructiva solidificada o monocristalina de forma dirigida.

Si se habla en general de estructuras solidificadas de forma dirigida, con ello se quieren decir tanto mo-

nocristales, que no presentan límites de granulación o como máximo límites de granulación de ángulo pequeño, así como estructuras cristalinas de tipo tallo que, aunque presentan límites de granulación que discurren en dirección longitudinal, no presentan ningún límite de granulación transversal. En el caso de estas estructuras cristalinas citadas dos veces se habla también de estructuras solidificadas de forma dirigida (directionally solidified structures).

Estos procedimientos se conocen de los documentos US-PS 6,024,792 y EP 0 892 090 A1; estos documentos forman parte del manifiesto.

Los álabes 120, 130 pueden presentar también recubrimientos contra corrosión u oxidación, por ejemplo (MCrAlX; M es al menos un elemento del grupo hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), X es un elemento activo y representa itrio (Y) y/o silicio y/o al menos un elemento de las tierras raras, respectivamente hafnio (Hf). Estas aleaciones se conocen del documento EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1, que deben formar parte de este manifiesto con relación a la composición química de la aleación.

Sobre el MCrAlX puede estar también disponible una capa de protección calorífuga y se compone por ejemplo de ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_3 , es decir no está estabilizada, parcial- ni totalmente, mediante óxido de itrio y/o óxido de calcio y/o óxido de magnesio. Mediante procedimientos de recubrimiento adecuados como p.ej. vaporización por haz de electrones (EB-PVD) se crean granos en forma de tallo en la capa de protección calorífuga.

Elaboración ulterior (refurbishment) significa que las piezas constructivas 120, 130 deben liberarse de capas de protección dado el caso después de su uso (por ejemplo mediante chorros de arena). Después de esto se produce una extracción de las capas o de los productos de corrosión y/u oxidación. Dado el caso se reparan también grietas en la pieza constructiva 120, 130. Después de esto se produce un re-recubrimiento de la pieza constructiva 120, 130 y un nuevo uso de la pieza constructiva 120, 130.

El álabe 120, 130 puede estar realizado hueco o macizo. Si se quiere refrigerar el álabe 120, 130 es hueco y presenta dado el caso también orificios de refrigeración de película 418 (indicados a trazos).

La figura 3 muestra a modo de ejemplo una turbina de gas 100 en un corte parcial longitudinal.

La turbina de gas 100 presenta en el interior un rotor 103 montado giratoriamente alrededor de un árbol 102 con un árbol 101, que también se designa como rotor de turbina. A lo largo del rotor 103 van consecutivamente una carcasa de aspiración 104, un compresor 105, una cámara de combustión 110 por ejemplo de tipo toroide, en especial cámara de combustión anular, con varios quemadores 107 dispuestos coaxialmente, una turbina 108 y la carcasa de gas de escape 109.

La cámara de combustión anular 110 se comunica con un canal de gas caliente 111 por ejemplo anular. Allí forman por ejemplo cuatro álabes de turbina 112 conectados consecutivamente la turbina 108.

Cada etapa de turbina 112 está formada por ejemplo por dos anillos de álabe. Según se mira en la dirección de circulación de un medio de trabajo 113, después del canal de gas caliente 111 de una fila de álabes guía 115 viene una fila 125 formada por álabes de paleta 120.

Los álabes guía 130 están fijados con ello a una carcasa interior 138 de un estátor 143, mientras que los álabes de paleta 120 de una fila 125 están aplicados al rotor 103, por ejemplo mediante un disco de turbina 133.

Al rotor 103 se ha acoplado un generador o una máquina de trabajo (no representada).

Durante el funcionamiento de la turbina de gas 100 el compresor 105 aspira y comprime aire 135 mediante la carcasa de aspiración 104. El aire comprimido proporcionado en el extremo del compresor 105 en el lado de turbina es guiado hasta los quemadores 107 y allí se mezcla con un medio de combustión. La mezcla se quema después en la cámara de combustión 110 bajo la formación del medio de trabajo 113. Desde allí el medio de trabajo 113 circula a lo largo del canal de gas caliente 111 por los álabes guía 130 y los álabes de paleta 120. En los álabes de paleta 120 se expande el medio de trabajo 113 transmitiendo impulsos, de tal modo que los álabes de paleta 120 impulsan el rotor 103 y éste la máquina de trabajo acoplada al mismo.

Las piezas de trabajo expuestas al medio de trabajo 113 caliente sufren cargas térmicas durante el funcionamiento de la turbina de gas 100. Los álabes guía 130 y los álabes de paleta 120 de la primera etapa de turbina 112, según se mira en la dirección de circulación del medio de trabajo 113, sufren casi siempre cargas térmicas aparte de los elementos de apantallamiento térmico que revisten la cámara de combustión anular 110.

Para soportar las temperaturas allí reinantes, éstas pueden enfriarse mediante un medio de refrigeración.

También pueden presentar sustratos de las piezas constructivas una estructura dirigida, es decir, son monocristalinos (estructura SX) o presentan sólo granos dirigidos longitudinalmente (estructura DS).

Como material para las piezas constructivas, en especial para los álabes de turbina 120, 130 y piezas constructivas de la cámara de combustión 110 se utilizan por ejemplo superaleaciones basadas en hierro, níquel o cobalto.

Estas superaleaciones se conocen por ejemplo del documento EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 o WO 00/44949; estos documentos forman parte del manifiesto con relación a la composición química de la aleación.

Los álabes 120, 130 pueden presentar también recubrimientos contra corrosión (MCrAlX; M es al menos un elemento del grupo hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), X es un elemento activo y representa itrio (Y) y/o silicio y/o al menos un elemento de las tierras raras, respectivamente hafnio). Estas aleaciones se conocen del documento EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 o EP 1 306 454 A1, que deben formar parte de este manifiesto con relación a la composición química de la aleación.

Sobre el MCrAlX puede estar también disponible una capa de protección calorífuga y se compone por ejemplo de ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, es decir no está estabilizada, parcial- ni totalmente, mediante óxido de itrio y/o óxido de calcio y/o óxido de magnesio.

Mediante procedimientos de recubrimiento adecuados como p.ej. vaporización por haz de electrones (EB-PVD) se crean granos en forma de tallo en la capa de protección calorífuga.

El álabe guía 130 presenta un pie de álabe guía vuelto hacia la turbina 108 (aquí no representado) y una cabeza de álabe guía opuesta al pie de álabe guía. La cabeza de álabe guía está vuelta hacia el rotor 103 y está inmovilizada sobre un anillo de fijación 140 del estátor 143.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de recubrimiento compuesto por un sustrato (4) basado en níquel o cobalto, una capa de conexión (7) metálica, que se compone (en % de peso) del 24% - 26% de cobalto, en especial 25% de cobalto, del 16% - 18% de cromo, en especial 17% de cromo, del 9% al 11% de aluminio, en especial 10% de aluminio, del 0,3% - 0,5% de itrio, en especial 0,4% de itrio, del 1% - 2% de renio, en especial 1,5% de renio, el resto de níquel, una capa de óxido de circonio estabilizada como capa cerámica (10) interior sobre la capa de conexión (7) metálica, sobre la que se dispone de una capa cerámica (13) exterior, que se compone al menos en un 80% de peso del pirocloro $Gd_2Zr_2O_7$.

2. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el $Gd_2Zr_2O_7$ se sustituye por $Gd_2Hf_2O_7$.

3. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de conexión metálica se sustituye por una capa de conexión (7) metálica con la composición (en % de peso) del 11% - 13% de cobalto, en especial 12% de cobalto, del 20% - 22% de cromo, en especial 21% de cromo, del 10,5% al 11,5% de aluminio, en especial 11% de aluminio, del 0,3% - 0,5% de itrio, en especial 0,4% de itrio, del 1,5% - 2,5% de renio, en especial 2,0% de renio y el resto de níquel.

4. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de conexión metálica se sustituye por una capa de conexión (7) metálica con la composición (en % de peso) del 29% - 31% de níquel, en especial 30% de níquel, del 27% - 29% de cromo, en especial 28% de cromo, del 7% al 9% de aluminio, en especial 8% de aluminio, del 0,5% - 0,7% de itrio, en especial 0,6% de itrio, del 0,6% - 0,8% de silicio, en especial 0,7% de silicio y el resto de cobalto.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ción 1, **caracterizado** porque la capa de conexión metálica se sustituye por una capa de conexión (7) metálica con la composición (en % de peso) del 29% - 31% de níquel, en especial 30% de níquel, del 27% - 29% de cromo, en especial 28% de cromo, del 7% al 9% de aluminio, en especial 8% de aluminio, del 0,5% - 0,7% de itrio, en especial 0,6% de itrio, del 0,6% - 0,8% de silicio, en especial 0,7% de silicio y el resto de cobalto.

5. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de conexión metálica se sustituye por una capa de conexión (7) metálica con la composición (en % de peso) del 27% - 29% de níquel, en especial 28% de níquel, del 23% - 25% de cromo, en especial 24% de cromo, del 9% al 11% de aluminio, en especial 10% de aluminio, del 0,5% - 0,7% de itrio, en especial 0,6% de itrio, el resto de cobalto.

6. Sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, que presenta una capa de óxido de aluminio (10) sobre la capa de conexión (7) metálica.

7. Capa según la reivindicación 1 ó 6, en la que la capa de óxido de circonio estabilizada está inyectada con plasma.

8. Capa según la reivindicación 1 ó 6, en la que la capa de óxido de circonio es una capa de óxido de circonio estabilizada parcialmente.

9. Capa según la reivindicación 1 ó 6, en la que el óxido de circonio parcialmente estabilizado está inyectado con plasma.

FIG 1



FIG 2

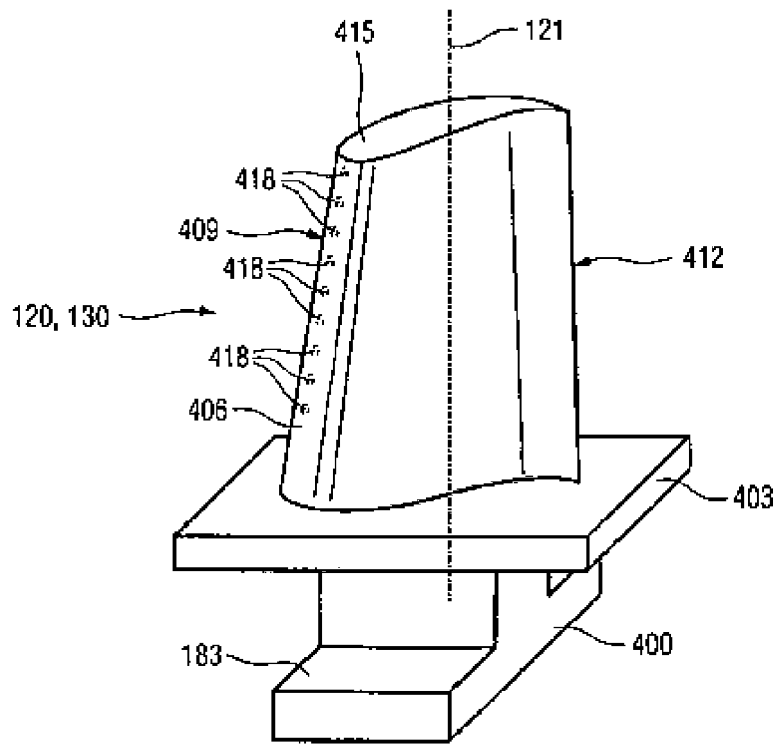


FIG 3

