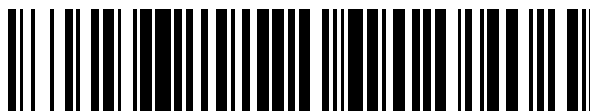


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 591**

51 Int. Cl.:

C04B 37/00 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2010** **E 10155613 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013** **EP 2233451**

54 Título: **Sistema de protección térmica multicapa y su uso**

30 Prioridad:

27.03.2009 EP 09156515

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

14.03.2014

73 Titular/es:

**ALSTOM TECHNOLOGY LTD (100.0%)
BROWN BOVERI STRASSE 7
5400 BADEN, CH**

72 Inventor/es:

**BOSSMANN, HANS-PETER;
BACHEGOWDA, SHARATH;
ESQUERRE, MATTHIEU y
ITEN, RICO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 448 591 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 protección térmica multicapa y su uso

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere al campo de los recubrimientos de barrera térmica (TBC – siglas en inglés) tal como se utilizan, en particular, para la protección de componentes expuestos al paso de gas caliente de máquinas tales como turbinas de gas.

10

TÉCNICA ANTERIOR

Cada vez más se requiere que las turbinas de gas (GT – siglas en inglés) tengan eficacias mayores y, normalmente, esto se consigue principalmente a través del incremento de la temperatura de puesta en marcha de hasta 1750°C al menos durante períodos de tiempo muy cortos y un esfuerzo de refrigeración reducido para los componentes de la GT. Estos componentes, además de manipular las altas temperaturas también deberían ser capaces de enfrentarse a entornos severos de la GT durante períodos de tiempo prolongados (horas de funcionamiento > 24.000 h).

15

Existen las siguientes estrategias principales para producir sistemas de recubrimiento de barrera térmica que sean capaces de manipular las altas temperaturas y entornos severos:

20

1. metal base/capa de unión (BC – siglas en inglés)/recubrimiento de barrera térmica (TBC)
2. metal base/BC/TBC/recubrimiento de barrera del entorno (EBC)
3. materiales compuestos de la matriz cerámica (CMC – siglas en inglés)
- 25 a) CMC óxidos + aislamiento de alta temperatura
- b) CMC no óxidos + EBC
4. estructuras cerámicas híbridas independientes tales como, p. ej., las descritas en el documento US 2003/0207155

25

La capacidad calorífica $T_{m\acute{a}x}$ de materiales se define específicamente para la aplicación de turbina de gas industrial como la temperatura en superficie máxima posible durante 24.000 h en un entorno de gas de combustión de la turbina de gas, sin una pérdida significativa de la funcionalidad (p. ej. efecto barrera térmica reducido debido al desconchado, tolerancia al esfuerzo debido a sinterización, degradación debido al ataque medioambiental de los constituyentes del gas de combustión, estabilidad de la fase térmica).

30

Se ha determinado que la $T_{m\acute{a}x}$ de sistemas TBC del estado conocido de la técnica con aproximadamente 7% en peso de zirconia estabilizada con ytria (7YSZ) es < 1150°C, dado que el comportamiento en la sinterización, que resulta en una rigidez mayor y en una menor tolerancia al esfuerzo para el ciclo térmico (ciclo de inicio-parada de la turbina). También la estabilidad de la fase térmica de YSZ está limitada a aproximadamente 1100° C para un funcionamiento a largo plazo. Se determinó que $T_{m\acute{a}x}$ para el ataque medioambiental debido al compuesto de Ca procedente del gas de combustión era de alrededor de 1200°C.

35

40

Dado que todos estos procesos de degradación son activados térmicamente (crecimiento exponencial de las velocidades de reacción), $T_{m\acute{a}x}$, se define como la temperatura a la que se produce una degradación del material significativa en comparación con el material virgen.

45

La cuantificación de la degradación puede realizarse mediante el ensayo del estado conocido de la técnica y herramientas de evaluación, p. ej. difracción de rayos X, dureza Knoop, SEM, dilatómetro, etc.

La limitación de estos sistemas de recubrimiento de la técnica anterior, pueden resumirse esencialmente como sigue:

50

1. los actuales sistemas BC/TBC, que se basan en MCrAlY / 7% en peso de zirconia estabilizada con ytria (7YSZ), han alcanzado sus límites en términos tanto de capacidad calorífica como de su capacidad para resistir entornos severos de la GT. Las temperaturas superiores de estos sistemas están alcanzado su límite y son propensas al ataque por contaminantes en el combustible tales como vanadio y contaminantes medioambientales tales como aluminosilicato de calcio y magnesio (CMAS – siglas en inglés).

55

2. Los sistemas TBC/EBC constituidos por capas duales/graduadas de materiales cerámicos que están funcionalmente separadas, en donde el TBC proporciona la protección frente a la temperatura y el EBC pretende proteger al TBC de los entornos severos de la GT. Estos sistemas siguen basándose en el diseño BC/TBC convencional con un recubrimiento delgado adicional que forma la capa EBC.

3a. CMCs basados en óxidos están limitados en términos de capacidad calorífica y necesitan ser protegidos con una capa aislante a alta temperatura. Los CMCs basados en óxido tienen una capacidad calorífica de 1100°C con la aplicación de capas de aislamiento térmicas, se conocen sistemas basados en mullita (aluminosilicato), que son altamente porosos y capaces de manipular temperaturas de hasta 1400°C para aplicaciones a largo plazo. Éstos no requieren un EBC adicional, dado que los materiales de CMC son resistentes frente al ataque medioambiental. La $T_{\text{máx}}$ parece estar limitada a $< 1200^{\circ}\text{C}$ para sistemas de este tipo debido a la baja tolerancia al esfuerzo provocada por la sinterización de las fibras y la matriz, dando como resultado un comportamiento del ciclo térmico insuficiente para el funcionamiento a largo plazo.

3b. CMC basados en no óxidos son capaces de manipular las temperaturas más elevadas (1600°C). Sin embargo, son susceptibles al ataque por el entorno de la GT (específicamente, la recesión por la acción de vapor de agua) y necesitan ser protegidos con un EBC. Estos sistemas pueden resistir las atmósferas severas de las GT cuando son protegidos por una capa de EBC pero, después de más de una década de desarrollos, el problema de la corrosión sigue todavía pendiente de resolverse por completo, ya que cualquier grieta en el EBC puede conducir a un fallo completo del componente.

El documento EP 1 806 435 describe, sobre un sustrato metálico, una capa de unión, y sobre ésta una así denominada capa interna basada en un material cerámico, seguida de una capa externa también basada en un material cerámico. Opcionalmente, en esta capa más externa puede estar prevista adicionalmente una capa de alúmina. No existe descripción alguna de aplicar elementos cerámicos monolíticos prefabricados en el contexto de producir una estructura estratificada de este tipo.

El documento US 2006/280954 se refiere a estructuras estratificadas sobre sustratos con contenido en silicio y no sobre sustratos basados en metales. Existe una capa de sellado más externa que puede comprender aluminato de calcio, y sobre esta capa de sellado puede estar prevista una capa de TBC adicional. De nuevo, el documento no describe la aplicación de elementos cerámicos monolíticos prefabricados en el contexto de producir una estructura estratificada de este tipo.

El documento US 5 630 314 A y el documento EP 2108 715 A2 describen sistemas de protección térmica multicapas aplicados a sustratos metálicos. Muestran capas externas cerámicas con una microestructura columnar, que es el resultado de aplicar el material por medio de deposición en fase de vapor, por ejemplo EB-PVD. Esos documentos tampoco describen la aplicación de elementos cerámicos monolíticos prefabricados en el contexto de producir estructuras estratificadas de este tipo.

SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un sistema de protección térmica que sea capaz de manipular altas temperaturas y entornos severos tal como se requerirán por parte de futuras turbinas de gas.

Esto se consigue típicamente mediante un sistema híbrido de metal/material cerámico de cuatro capas sobre un sustrato metálico (componente, p. ej. súper-aleación basada en níquel). El sistema, entre otros aspectos, se basa, p. ej., en utilizar los sistemas de metal/BC/TBC del estado actual de la técnica y de aumentar su capacidad calorífica mediante unión de un material cerámico de elevada capacidad calorífica, susceptible de resistir entornos severos de la GT, al sistema metal/BC/TBC.

Específicamente, la presente invención se refiere a un sistema de protección térmica multicapa, en el que una primera capa cerámica (capa TBC) está fijada a través de una capa de recubrimiento de unión sobre un sustrato metálico. Sobre la primera capa cerámica está prevista al menos una segunda capa cerámica fijada a la primera capa cerámica a través de una capa adhesiva cerámica. La primera capa cerámica se aplica mediante pulverización por plasma, y la segunda capa cerámica comprende elementos cerámicos monolíticos adhesivamente fijados por la capa adhesiva cerámica a la primera capa cerámica.

Elementos cerámicos monolíticos han de entenderse como elementos pre-fabricados que pueden estar en forma de baldosas, estructuras columnares, estructuras de bloques o similares, lo que es importante es que estén pre-fabricados y ya sinterizados antes de la aplicación al sustrato. Estos elementos cerámicos monolíticos están

típicamente sinterizados a temperaturas de alrededor de 1600°C y, por lo tanto, no sufren ya proceso de sinterización adicional alguno cuando se montan en la máquina.

Típicamente, la primera capa cerámica pulverizada por plasma tiene un grosor en el intervalo de 0,1 a 2 mm.

Típicamente, la segunda capa cerámica, es decir, los elementos cerámicos monolíticos tienen un grosor (medido perpendicularmente al plano de la superficie del sustrato) en el intervalo de 2 a 35 mm, preferiblemente en el intervalo de 5-10 mm.

De acuerdo con una realización preferida, la primera capa cerámica es una capa cerámica de baja temperatura, y la segunda capa cerámica es una capa cerámica de alta temperatura.

Esto significa que la primera capa cerámica tiene normalmente una capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ de hasta y que incluye una temperatura de 1150°C, preferiblemente de hasta y que incluye una temperatura de 1100°C tal como, por ejemplo, el caso para la capa de TBC convencional, tal como se esboza anteriormente.

La segunda capa cerámica, es decir, los elementos cerámicos monolíticos, tienen preferentemente una capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ mayor que la primera capa cerámica. Esto significa que preferiblemente la capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ de la segunda capa cerámica es al menos 100°C, preferiblemente al menos 200°C o incluso 300°C mayor que la capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ de la primera capa cerámica.

Normalmente, la segunda capa cerámica tiene una capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ de al menos 1200°C, más preferiblemente de al menos 1500°C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 1200-1750°C. La $T_{\text{máx}}$ de la segunda capa se define por la sinterización, estabilidad de fases y estabilidad medioambiental.

Tal como se esboza anteriormente, la capacidad calorífica $T_{\text{máx}}$ de materiales se define específicamente para aplicaciones de turbinas de gas industrial, como la temperatura en superficie posible máxima durante 24.000 h en un entorno de gas de combustión de la turbina de gas sin una pérdida significativa de la funcionalidad tal como un efecto de barrera térmica reducido debido al desconchado, tolerancia al esfuerzo debido a la sinterización, degradación debida al ataque medioambiental de los constituyentes del gas de combustión, estabilidad de fase térmica.

La cuantificación de la degradación para la determinación de la capacidad calorífica puede hacerse mediante herramientas de ensayo y evaluación del estado conocido de la técnica, p. ej. difracción de rayos X, dureza Knoop, SEM, dilatómetro, etc. en lo que concierne a la medición de estas cantidades, se hace referencia a la siguiente bibliografía: ASTM C1326 – 08e1 Estándar Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics; ASTM E831 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis; G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, H.-P. Bossmann: MONITORING THE PHASE EVOLUTION OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA IN THERMAL BARRIER COATINGS USING THE RIETVELD METHOD, Journal of the American Ceramic Society, Volumen 90 Número 9, páginas 2935 – 2940 (2007).

Utilizando estas cantidades, la capacidad calorífica puede determinarse según se describe en la publicación de Witz antes mencionada. Se estableció una relación tiempo-temperatura para el intervalo de temperaturas de 1100-1400°C para tiempos de exposición de 1-1400 h. La cinética medida de la evolución de fases (o estabilidad de fases) se combinó con la dependencia de la temperatura utilizando la ecuación de Arrhenius para procesos térmicamente activados. $T_{\text{máx}}$ para un determinado tiempo de exposición puede extrapolarse a partir de estos datos. Este enfoque es aplicable también para la sinterización y la estabilidad medioambiental. Para este fin, las capas individuales pueden testarse e investigarse como capas independientes.

La naturaleza del sistema asegura que la discordancia térmica entre las capas adyacentes se minimice para reducir los esfuerzos internos en las interfases de las diversas capas.

Sistemas de metal/BC/TBC tienen una capacidad calorífica limitada al unir una parte cerámica independiente que es capaz de manipular una temperatura elevada y que tiene una resistencia medioambiental elevada a la superficie expuesta al gas caliente del sistema metal/BC/TBC, el sistema se puede hacer funcionar a temperaturas por encima de 1400°C.

La parte cerámica superior puede ser un sistema sencillo, multicapa o graduado, preparado por cualquier proceso

del estado conocido de la técnica. Esta parte independiente está unida al sistema metal/BC/TBC. El método de unión preferido es el adhesivo, conseguido por medio de pastas de cementos cerámicos.

5 La pasta de cementos utilizada en este contexto tiene preferiblemente una relación de sólido a líquido en el intervalo de 60-90% en peso (que equivale aproximadamente a 35-70% en vol.)

La presente invención se refiere también a un método para producir un sistema de protección térmica multicapa según se define antes y adicionalmente más adelante.

10 Los cementos húmedos se pueden aplicar a la superficie de las partes, por ejemplo utilizando una esponja. El grosor del cemento es preferiblemente menor que 0,5 mm, incluso más preferiblemente, el grosor del cemento es menor que 0,1 mm o está en el intervalo de 0,05 mm.

15 Los cementos se secan preferiblemente a la temperatura ambiente durante 4 a 12 h. Preferiblemente, el secado tiene lugar bajo una carga de compresión en el intervalo de 70 a 850 g/cm², preferentemente aplicada perpendicularmente a la cara de unión ("carga húmeda"). La carga puede producirse, por ejemplo, utilizando la gravedad y placas de acero como pesos. La carga húmeda puede tener influencias significativas sobre la adherencia de la junta.

20 Los cementos se pueden curar en hornos de caja atmosféricos, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 a 600°C, y más preferiblemente dentro de un espacio de tiempo de 5 a 15 h. Preferiblemente, el curado tiene lugar con una carga de curado de hasta 250 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta. También es posible un protocolo en etapas. Por ejemplo, es posible curar cementos de acuerdo todavía con otra realización preferida en etapas en el intervalo de 90-100°C durante 0,5-3 h, seguido del curado a una temperatura de 200-300°C durante 0,5-3 h, seguido del curado a una temperatura en el intervalo de 300-400°C durante 0,5-3 h, con una carga de curado de hasta 250 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta. Para aplicaciones/materiales específicos se puede utilizar una etapa de curado final de 500-700°C durante 3-6 h.

30 De acuerdo con una realización preferida, la segunda capa cerámica tiene un grosor en el intervalo de 2-20 mm, preferiblemente en el intervalo de 5-10 mm. La segunda capa cerámica (pero también la primera capa cerámica) puede ser un sistema de capa sencilla, multicapa o de capas graduadas.

35 De acuerdo con una realización adicionalmente preferida, la segunda capa cerámica, así los elementos cerámicos monolíticos, se basan en alfa-alúmina y/o se basan en magnesia, en donde preferiblemente los elementos de la segunda capa cerámica consisten esencialmente en alfa-alúmina y/o magnesia. Éstos se pueden producir utilizando métodos de acuerdo con el estado conocido de la técnica, en que partiendo de este material se produce un material compacto verde que subsiguientemente se sinteriza, normalmente a temperaturas de alrededor de 1600°C.

40 Las capas cerámicas pueden cortarse con una sierra de diamante a baja velocidad o por chorro de agua para evitar el inicio de agrietamiento en los bordes de corte. Antes de la unión, las dos superficies se pueden desgastar con papel de SiC y subsiguientemente se pueden limpiar mediante ultrasonidos en etanol para mejorar la adherencia del cemento.

45 Estos elementos prefabricados se unen subsiguientemente a la primera capa (TBC) utilizando adhesivo, soldadura con latón, etc. sobre un sustrato metálico revestido con TBC.

El sistema de protección térmica multicapa se puede caracterizar por que la porosidad de la primera capa se encuentra en el intervalo de 5-25%.

50 Preferentemente, la segunda capa cerámica es una estructura multicapa con al menos una capa expuesta a la superficie densa con una porosidad inferior a 30%, preferiblemente en el intervalo de 0-25% o 5-10%, y con al menos una capa de la interfaz porosa (puede ser de la misma constitución o de una constitución diferente) con una porosidad superior a 30%, preferiblemente en el intervalo de 50-90%, en la interfaz con la primera capa cerámica.

55 Todavía otra realización preferida se caracteriza por que la segunda capa cerámica comprende al menos una capa expuesta a la superficie y al menos una capa adicional subyacente, y la capa expuesta a la superficie está estructurada como una disposición bidimensional de baldosas separadas por huecos.

Los huecos entre las baldosas pueden ser ranuras con paredes laterales paralelas perpendiculares a o inclinadas con respecto al plano de la superficie del sustrato. En este caso, las paredes laterales de las baldosas son planos perpendiculares al plano de la superficie o están inclinadas con respecto al plano de la superficie, respectivamente.

Alternativamente, también es posible tener paredes laterales de las baldosas que tengan una forma entrelazada tal como juntas de llave y ranura y juntas machihembradas.

La estructura de baldosas de la capa más expuesta a la superficie permite reducir problemas de expansión térmica y permite mantener en un mínimo un deterioro local debido a un impacto de un objeto extraño (FOD – siglas en inglés). Las baldosas pueden ser de una forma rectangular, cuadrada, romboidal o hexagonal. Preferiblemente, en particular en el caso de una forma hexagonal regular (panel) la extensión lateral de una baldosa en ambas dimensiones está en el intervalo de 2-35 mm, preferiblemente en el intervalo de 10-20 mm.

La capa adhesiva cerámica puede ser una capa de pasta de cemento refractaria. Se puede basar en aluminato de calcio, o incluso puede consistir esencialmente en aluminato de calcio.

De acuerdo con una realización preferida, la capa de unión está compuesta por MCrAlY, en que M = Co, Ni o Co/Ni, y/o PtAl.

Preferiblemente, la composición de la capa de unión viene dada como 25 Cr 5,5Al 2,5Si 1Ta 0,6Y, siendo el resto Ni, o como 12Co 20Cr 11Al 2,7Si 1Ta 0,6 Y siendo el resto Ni.

Tal como se menciona anteriormente, típicamente la primera capa cerámica es una capa TBC convencional y, por ejemplo, puede basarse o consistir en 7YSZ (ZrO_2 , estabilizado con 7% en peso de Y_2O_3).

Con el fin de asegurar una unión mecánica, se pueden utilizar muescas, nervios, anclajes y corrugaciones. Esto significa que, de acuerdo con una realización preferida, en al menos una de las interfaces con la capa adhesiva cerámica, están previstos auxiliares de unión mecánicos, preferiblemente en forma de ranuras, nervios, anclajes y/o textura superficial (corrugaciones) previstos en la primera capa cerámica y/o la segunda capa cerámica.

Además de ello, la presente invención se refiere al uso de un sistema de capa de recubrimiento de barrera térmica según se esboza anteriormente para recubrir al menos una parte de un componente expuesto a temperaturas superiores a 1400°C.

Más específicamente, se refiere al uso de un sistema de capa de recubrimiento de barrera térmica según se esboza anteriormente para recubrir al menos parcialmente componentes expuestos a la trayectoria del gas caliente en motores térmicos, en particular en turbinas de gas, preferiblemente expuestas a gases calientes con temperaturas superiores a 1400°C.

Un sistema de capa de recubrimiento de capa de barrera térmica de este tipo puede utilizarse, por ejemplo, para recubrir selectivamente sólo las partes más expuestas a la temperatura de los componentes de la turbina de gas expuestos al paso del gas caliente, mientras que partes circundantes están revestidas con un sistema de recubrimiento de barrera térmica que consiste en una capa de recubrimiento de barrera térmica fijada al sustrato metálico mediante una capa de revestimiento de unión.

Realizaciones adicionales de la presente invención se esbozan en las reivindicaciones dependientes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Realizaciones preferidas de la invención se describen en lo que sigue haciendo referencia a los dibujos que tienen como fin ilustrar las presentes realizaciones preferidas de la invención y no con de limitar la misma. En los dibujos, La Fig. 1

muestra un corte esquemático a través de un recubrimiento de barrera de acuerdo con la invención perpendicular al plano del componente con el recubrimiento de barrera de acuerdo con una primera realización;

la Fig. 2 muestra un corte esquemático a través de un recubrimiento de barrera de acuerdo con la invención perpendicular al plano del componente con el recubrimiento de barrera de acuerdo con una segunda realización;

la Fig. 3 a) muestra una representación esquemática de una vista en planta sobre una estructura de baldosa de panel del recubrimiento de barrera, b) muestra una representación esquemática de un corte perpendicular al plano del sustrato con superficies planas de las paredes laterales de las baldosas y c) muestra una representación esquemática de un corte perpendicular al plano del sustrato con superficies entrelazadas de las paredes laterales de las baldosas;

la Fig. 4 muestra una alúmina alfa de celdillas abiertas unida a 7YSZ antes de la exposición al ciclo térmico (a), y el ciclo térmico de alfa-alúmina de celdillas abiertas unida a 7YSZ durante el ciclo de enfriamiento; y

la Fig. 5 muestra una alúmina-alfa porosa al 20% en vol. unida a 7YSZ.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Haciendo referencia a los dibujos, que tienen como fin ilustrar las presentes realizaciones preferidas de la invención y no con de limitar la misma, la figura 1 muestra una estructura 6 de metal/cerámica híbrida, compuesta por al menos cuatro capas para uso en entornos de alta temperaturas tales como GTs. La estructura está hecha de un material 5 de súper-aleación, portador de carga, una capa de unión 4 resistente a la oxidación/corrosión, una capa 3 cerámica de baja temperatura, resistente hasta temperaturas de 1150°C (también puede ser una estructura multicapa), una capa 2 adhesiva cerámica y una parte o capa 1 cerámica de alta temperatura, con una capacidad de temperatura de hasta 1750°C

El sustrato metálico 5 es una súper-aleación basada en Ni, la capa de recubrimiento de unión 4 está constituida por un sistema MCrAlY o PtAl, la capa cerámica 3 de baja temperatura o la capa TBC está basada o consiste en 7YSZ y la capa adhesiva 2 es una pasta de cemento refractario normalmente basada en aluminato de calcio. La parte 1 cerámica resistente a alta temperatura puede ser un sistema sencillo, multicapa o graduado, preparado mediante procesos conocidos en la técnica tales como, deposición en fase de vapor, procesos de sol-gel, deposición en polvo, dirigir una posición, procesos de pulverización de plasma y similares. La capa cerámica 1 resistente a alta temperatura tiene un grosor de al menos 2 mm y de hasta 20 mm, siendo el grosor preferido entre 5 y 10 mm.

La parte cerámica 1 está basada preferiblemente en alfa-alúmina y/o está basada en magnesia. La parte cerámica 1 puede ser estanca a los gases (porosidad cerrada en el intervalo de 0-10%) o puede tener una porosidad abierta más cerrada que oscila entre 15%-90%.

El sistema estratificado, tal como se ilustra en la Figura 2, puede tener una capa porosa 1b en la interfaz con el TBC, asegurando una tolerancia al esfuerzo y puede tener una capa 1a densa en la superficie expuesta a los gases de combustión para proporcionar una resistencia a la erosión.

La capa 1a exterior densa, tal como se ilustra en la Figura 3a, puede dar una estructura de baldosa en forma de panel en una vista en planta, compuesta por baldosas individuales separadas por pequeños huecos o grietas intencionadas 7, diseñadas con el fin de asegurar una pérdida de materia reducida en el caso de un deterioro del objeto extraño y para reducir los esfuerzos en la capa debido a discordancias de expansión térmica ligadas al gradiente de temperaturas y al diferente coeficiente de expansión térmica en el sistema. El tamaño típico de la baldosa es de 25 mm x 25 mm con el fin de minimizar el riesgo de un deterioro del objeto extraño. Tal como se puede ver por la figura 3b, en la parte superior de la misma, las paredes laterales de las baldosas pueden ser paredes rectas perpendiculares al plano de la superficie del sustrato. En la representación inferior de la figura 3b se muestra una estructura modificada en la que las paredes laterales están inclinadas con respecto al plano de la superficie del sustrato. Esta inclinación, en particular si está diseñada de modo que gases calientes que fluyen a través de la superficie no pueden fácilmente penetrar en las ranuras, puede ser ventajosa, dado que el aire caliente no puede penetrar fácilmente a través de las ranuras. Tal como se puede ver a partir de la figura 3c, que muestra diferentes estructuras de las paredes laterales entrelazadas para las baldosas, es posible tener estructuras de ranura a modo de laberinto que, por una parte, pueden incrementar la estabilidad mecánica y, por otra parte, pueden prevenir adicionalmente la penetración de aire caliente a más capas sensibles al aire caliente enterradas por debajo de las baldosas.

Parte experimental:

Se llevó a cabo una primera serie de experimentos utilizando un cemento de aluminato de calcio de elevada calidad para unir el recubrimiento 7YSZ a un material cerámico monolítico de alfa-alúmina de celdillas abiertas con

una porosidad de aproximadamente 80 por ciento, preparado por un proceso de sol-gel.

La pasta de cementos utilizada tenía una relación de sólido a líquido de ~ 60-90% en peso (~ 35-70% en vol.). Los cementos húmedos se aplicaron a la superficie de las partes con una esponja. El grosor del cemento era menor que 0,5 mm, típicamente estaba en el intervalo de 0 a menor que 0,05 mm.

Los cementos se secaron a la temperatura ambiente durante 4 a 12 h en una atmósfera de laboratorio con una carga de compresión de 70 a 850 g/cm² aplicada perpendicular a la cara de la junta ("carga húmeda"). La carga se produjo utilizando la gravedad y placas de acero como pesos. La carga húmeda tenía una influencia significativa sobre la adhesión de la junta.

Los cementos se curaron en hornos de caja atmosféricos a una temperatura de 500 a 600°C durante 5 a 15 h con una carga de curado de 0,0 a 250 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta. Algunos cementos se curaron en etapas de 93°C durante 2 h más 260°C durante 2 h, más 372°C durante 2 h con una carga de curado de 0,0 a 250 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta. A veces se utilizó una etapa de curado final de 600°C durante 5 h.

Las placas cerámicas se cortaron con una sierra de diamante de baja velocidad o mediante chorro de agua para evitar el inicio de agrietamiento en los bordes de corte. Antes de la unión, las superficies fueron desgastadas con papel de SiC y subsiguiente fueron limpiadas por ultrasonidos en etanol para mejorar la adherencia del cemento. La muestra se produjo como sigue:

Sobre un sustrato de súper-aleación de níquel se produjo mediante procesos de pulverización en plasma una capa de unión de NiCoCrAlY (de aproximadamente 0,3 mm de espesor) y una capa de recubrimiento de 7YSZ (de aproximadamente 0,8 mm de espesor). Una capa delgada (aproximadamente 0,1 mm) del cemento refractario se aplicó manualmente a la superficie de esta capa TBC y sobre un material cerámico monolítico de alfa-alúmina de celdillas abiertas (aproximadamente de 20 mm de espesor). Subsiguientemente, las dos partes se unieron reuniendo las capas de cemento. Después de curar durante 24 h en un entorno húmedo, el conjunto se trató térmicamente con las siguientes etapas: 60°C/2 h, 120°C/2 h, 300°C/2h, 1000°C/20 h. La tasa de calentamiento y enfriamiento para la última etapa era de aproximadamente 50 K/h.

La estructura correspondiente se muestra en la figura 4a. Después, el conjunto se cicló térmicamente (23 h de tiempo de permanencia a 1000°C y 1 h de tiempo de permanencia a la temperatura ambiente) durante 2 semanas y sobrevivió tal como se muestra en la figura 4b durante el ciclo de enfriamiento.

Subsiguientemente, se realizó una segunda serie de experimentos utilizando el mismo sistema de sustrato/capa de unión/TBC y el mismo cemento refractario pero como segunda capa 1 se utilizó una parte monolítica de alfa-alúmina con una porosidad del 20% y un grosor de 12 mm. En las superficies de emparejamiento se realizaron muescas 9 del TBC 3 y de la alfa-alúmina 1 con el fin de mejorar el entrelazado mecánico del cemento, tal como se muestra en la figura 5. El conjunto se cicló térmicamente durante breve tiempo como en la primera serie de experimentos a temperatura elevada.

La muestra se produjo de manera similar al caso de la primera serie de experimentos.

LISTA DE SIGNOS DE REFERENCIA

1	segunda capa cerámica, capa superior cerámica de alta temperatura	5	sustrato metálico, súper-aleación
1a	capa expuesta a la superficie densa parte de 1	6	estructura metal/cerámica híbrida
1b	capa de interfaz porosa de 1	7	hueco entre baldosas
2	capa adhesiva cerámica	8	baldosas con diseño de panal
3	primera capa cerámica, capa cerámica de baja temperatura	9	ranuras en 1 y/o 3
4	capa de recubrimiento de unión		

REIVINDICACIONES

1. Sistema de protección térmica multicapa, en el que una primera capa (3) cerámica pulverizada por plasma está fijada a través de una capa (4) de revestimiento de unión sobre un sustrato metálico (5), en donde sobre la primera
5 capa (3) cerámica está prevista al menos una segunda capa (1) cerámica fijada a la primera capa (3) cerámica a través de una capa (2) adhesiva cerámica, en donde la segunda capa (1) cerámica comprende elementos cerámicos monolíticos fijados adhesivamente a la primera capa (3) cerámica, en donde los elementos cerámicos monolíticos son elementos pre-fabricados, seleccionados del grupo de baldosas, estructuras columnares, estructuras de bloques o combinaciones de las mismas, y dichos elementos pre-fabricados están pre-
10 manufacturados y ya sinterizados antes de la aplicación al sustrato (5).
2. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera capa (3) cerámica tiene un grosor en el intervalo de 0,1 a 2 mm, y en donde la segunda capa (1) cerámica tiene un grosor en el intervalo de 2 a 35 mm.
15
3. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera capa (3) cerámica tiene una capacidad calorífica ($T_{m\acute{a}x}$) de hasta y que incluye una temperatura de 1150°C, y en donde la segunda capa (1) cerámica tiene una capacidad calorífica ($T_{m\acute{a}x}$) mayor que la primera
20 capa (3) cerámica, en donde la capacidad calorífica ($T_{m\acute{a}x}$) de la segunda capa (1) cerámica es al menos 100°C mayor que la capacidad calorífica ($T_{m\acute{a}x}$) de la primera capa (3) cerámica, en donde preferiblemente la segunda capa (1) cerámica tiene una capacidad calorífica ($T_{m\acute{a}x}$) de al menos 1200°C, en donde preferiblemente la segunda capa (1) cerámica es un sistema de capa sencilla, multicapa o de capas graduadas.
4. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en
25 donde la segunda capa (1) cerámica está basada en alfa-alúmina y/o está basada en magnesia.
5. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la segunda capa (1) cerámica comprende al menos una capa (1a) expuesta a la superficie y al menos una
30 capa (1b) subyacente, y en donde la capa (1a) expuesta a la superficie está estructurada como una disposición bidimensional de baldosas (8) separadas por huecos (7), en donde las baldosas son de una forma rectangular, cuadrada, romboidal o hexagonal, y en donde la extensión lateral de una baldosa en las dos dimensiones está en el intervalo de 15-35 mm, en donde, además, los huecos (7) entre las baldosas (8) son ranuras con paredes laterales paralelas perpendiculares a o inclinadas con respecto al plano de la superficie del sustrato, o son ranuras con una forma entrelazada.
35
6. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa adhesiva (2) cerámica es una capa de pasta de cemento refractario.
7. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en
40 donde el sustrato metálico (5) es una súper-aleación basada en níquel.
8. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la capa de unión está compuesta por MCrAlY, en que M = Co, Ni o Co/Ni, y/o está compuesta por PtAl, en donde la composición de la capa de unión viene dada como 25 Cr 5,5Al 2,5Si 1Ta 0,6Y, siendo el resto Ni, o como
45 12Co 20Cr 11Al 2,7Si 1Ta 0,6 Y siendo el resto Ni.
9. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera capa (3) cerámica está basada o consiste en 7YSZ.
10. Sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en al menos una interfaz con la capa adhesiva (2) cerámica están previstos auxiliares de unión mecánicos en forma de muescas, nervios, anclajes y/o una textura superficial prevista en la capa de unión (4) y/o en la primera capa (3) cerámica y/o en la capa adhesiva (4) y/o la segunda capa (1) cerámica.
50
11. Método para la producción de un sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de fijar una primera capa (3) cerámica a través de una capa de revestimiento de unión (4) sobre un sustrato metálico (5), fijar sobre la primera capa (3) cerámica, a través de una capa adhesiva (2) cerámica, al menos una segunda capa (1) cerámica, en el que la primera capa (3)
55

- cerámica se aplica mediante pulverización por plasma y la segunda capa (1) cerámica comprende elementos cerámicos monolíticos adhesivamente fijados a la primera capa (3) cerámica, en el que los elementos cerámicos monolíticos son elementos pre-fabricados, seleccionados del grupo de baldosas, estructuras columnares, estructuras de bloques o combinaciones de las mismas, y dichos elementos pre-fabricados están pre-manufacturados y ya sinterizados antes de la aplicación al sustrato (5), y en el que la fijación adhesiva se establece utilizando un cemento, y secando este cemento a la temperatura ambiente durante 4 a 12 h bajo una carga de compresión en el intervalo de 70 a 850 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta, seguido, además, o reemplazado/suplementado por el curado a una temperatura en el intervalo de 500 a 600°C dentro de un espacio de tiempo de 5 a 15 h, en que el curado tiene lugar con una carga de curado de hasta 250 g/cm² aplicada perpendicularmente a la cara de la junta.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los elementos pre-fabricados se sinterizan antes de la aplicación al sustrato (5) a una temperatura de alrededor de 1600°C, con el fin de no sufrir ya ningún proceso de sinterización adicional cuando se montan en la máquina.
13. Uso de un sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 precedentes, para recubrir al menos una parte de un componente expuesto a temperaturas de por encima de 1400°C.
14. Uso de un sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 precedentes, para recubrir al menos parcialmente componentes expuestos al paso de gas caliente en motores térmicos, en particular en turbinas de gas, preferiblemente expuestas a gases calientes con temperaturas superiores a 1400°C.
15. Uso de un sistema de protección térmica multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 precedentes o para recubrir selectivamente sólo las partes más expuestas a la temperatura de los componentes de la turbina de gas expuestos al paso del gas caliente, mientras que partes circundantes están revestidas con un sistema de recubrimiento de barrera térmica que consiste en una capa de recubrimiento de barrera térmica fijada al sustrato metálico (5) mediante una capa de revestimiento de unión (4).

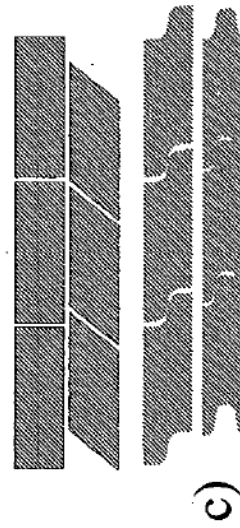
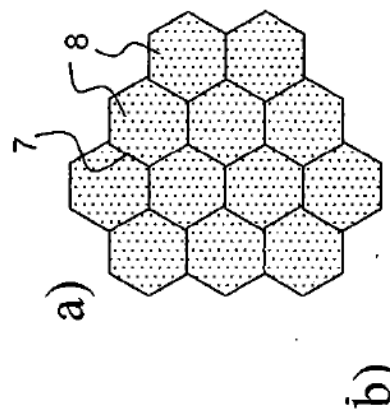
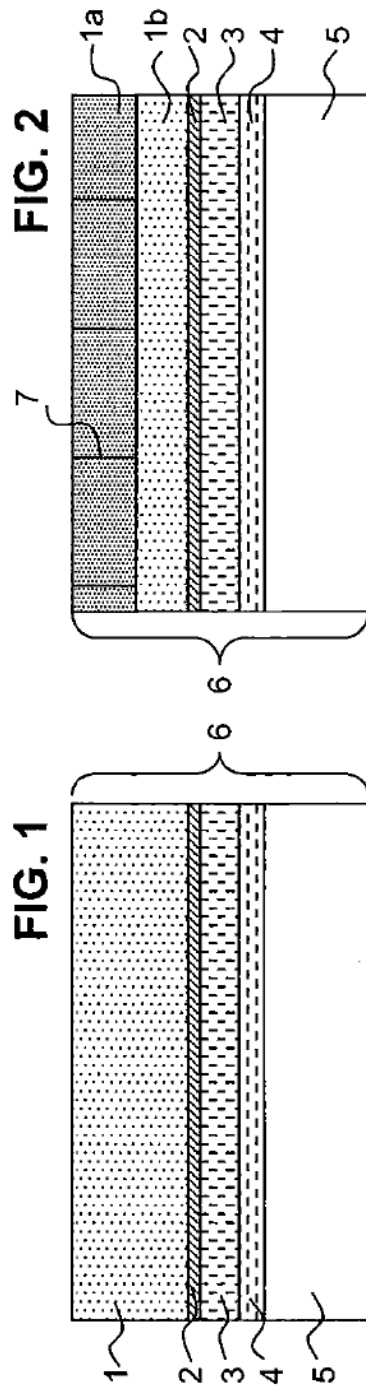


FIG. 4

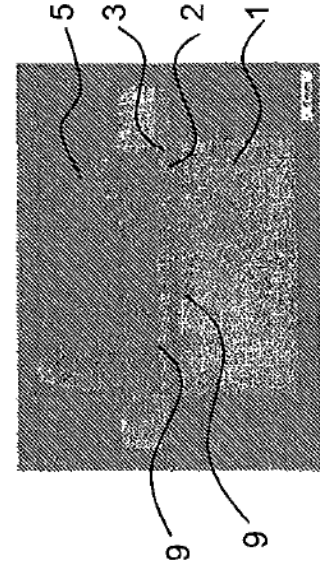


FIG. 5

FIG. 3