

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 513**

51 Int. Cl.:

C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/32 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01)
B22F 5/04 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2018** **PCT/EP2018/060045**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2018** **WO18193035**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2018** **E 18719140 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2022** **EP 3612660**

54 Título: **Capa de adhesión de PVD**

30 Prioridad:

21.04.2017 CH 5342017

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.08.2022

73 Titular/es:

**OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon, CH**

72 Inventor/es:

**RAMM, JÜRGEN;
WIDRIG, BENO;
POLCIK, PETER y
GINDRAT, MALKO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 920 513 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

Capa de adhesión de PVD

5 Campo técnico

La invención se refiere al campo de los materiales de superaleaciones recubiertas (SA), en particular a un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 12 y un procedimiento para fabricar una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 26.

10

Antecedentes técnicos

Las superaleaciones exhiben varias características clave: excelente resistencia mecánica, resistencia a la deformación por fluencia térmica, buena estabilidad superficial y resistencia a la corrosión u oxidación. La estructura cristalina es típicamente austenítica cúbica centrada en las caras. Ejemplos de tales aleaciones son Hastelloy, Inconel, Waspaloy, aleaciones Rene, aleaciones Haynes, Incoloy, MP98T, aleaciones TMS y aleaciones monocristalinas CMSX. Las superaleaciones desarrollan resistencia a altas temperaturas mediante el endurecimiento por soluciones sólidas. Un mecanismo de endurecimiento importante es el endurecimiento por precipitación que forman precipitados de fase secundaria tales como prima gamma y carburos. La resistencia a la oxidación o a la corrosión la proporcionan elementos como el aluminio y el cromo. Básicamente, hay dos tipos de superaleaciones, una son las superaleaciones basadas en Co con cobalto como componente metálico principal y, por ejemplo, C, Cr, W, Ni, Ti, Al, Ir y Ta como elemento de aleación, el otro y hasta el día de hoy el más clase importante son las superaleaciones a base de Ni con níquel como principal componente metálico y, por ejemplo, Cr, Fe, Co, Mo, W, Ta, Al, Ti, Zr, Nb, Re, Y, V, C, B o Hf como únicos algunos ejemplos de las adiciones de aleación utilizadas con este grupo de superaleaciones. Un objetivo de la presente invención es mejorar las propiedades térmicas y de desgaste de las superaleaciones en general y especialmente para aplicaciones tales como componentes de turbinas de alta y baja presión para aplicaciones de turbinas de gas industriales y aerodinámicas (IGT) en las que se han realizado varios experimentos exitosos con Superaleaciones de base Ni tales como PWA 1483 y CM 247-DS. Además, las aleaciones a base de aluminuros como superaleaciones de base TiAl como γ -TiAl u otros aluminuros que forman aleaciones resistentes a altas temperaturas y al desgaste que comprenden: El aluminuro de níquel como el NiAl también conocido como Raney Nickel o como NiAl_3 , el aluminuro de hierro, el aluminuro de hafnio, el aluminuro de cromo, el aluminuro de niobio, por ejemplo, Nb_3Al o NbAl_3 , el aluminuro de tantalio, por ejemplo, Ta_3Al o TaAl_3 , el aluminuro de platino, el aluminuro de zirconio y similares se entienden en la presente memoria como composiciones de superaleaciones.

La sinterización por plasma de chispa (SPS) es un procedimiento de fabricación de pulvimetalurgia en el que una composición de polvo se presuriza preferentemente en un molde de grafito entre, por ejemplo, dos punzones de grafito al vacío y se aplica una corriente continua u opcionalmente una corriente continua pulsada al mismo tiempo entre los dos punzones para ayudar al procedimiento de conformado de la pieza, en este caso del blanco, a fabricar. De este modo la corriente continua o la corriente continua pulsada pasa directamente a través del molde de grafito, así como el polvo compacto, en el caso de muestras conductoras como las superaleaciones. Por tanto, la generación de calor es interna, a diferencia del prensado en caliente convencional, donde el calor lo aportan elementos calefactores externos. Esto da como resultado lograr una densidad teórica cercana a una temperatura de sinterización más baja en comparación con las técnicas de sinterización convencionales y facilita una velocidad de calentamiento o enfriamiento muy alta (hasta 1.000 K/min), por lo que el procedimiento de sinterización generalmente es muy rápido (en unos pocos minutos). La velocidad general del procedimiento asegura que tiene el potencial de densificar polvos con nanométricas o nanoestructuras mientras evita el engrosamiento que acompaña a las rutas de densificación estándar. Como ejemplo, para tal procedimiento una serie de pulsos de corriente continua de 3 ms con una fuerza de hasta 1.500 A y un voltaje bajo de 25 V pueden pasar directamente por la muestra en polvo y la herramienta de prensado.

La investigación de materiales utilizados a alta temperatura y en ambientes oxidantes y corrosivos ha sido un esfuerzo continuo para aplicaciones en aviones, turbinas de gas y motores de combustión. A pesar de los diferentes usos finales y la diferencia en diseño y dimensiones, la tendencia en estas industrias va hacia el mismo objetivo, que es una mejora continua de la eficiencia del motor para reducir el consumo de combustible, pero también para cumplir con regulaciones más estrictas en materia de la emisión de CO_2 . Esto implica hacer funcionar el motor a temperaturas más altas, lo que aumenta en consecuencia la necesidad de materiales base más robustos, estables y resistentes que operen en entornos hostiles en diferentes secciones de un motor de turbina. Incluso con el uso de los materiales más avanzados, como las superaleaciones o los composite, las tecnologías de recubrimiento no pueden pasarse por alto cuando se trata de mejorar la vida útil de los componentes aumentando la resistencia a la oxidación, el desgaste, la erosión y la corrosión a altas temperaturas de funcionamiento. A pesar del hecho de que las tecnologías de recubrimiento introducidas hace muchas décadas están bien establecidas y se mejoran de forma continua mediante el uso de nuevos procedimientos y nuevos materiales de recubrimiento, los sistemas de recubrimiento producidos en los componentes del motor requieren una mayor complejidad. Por lo tanto, las interacciones, por ejemplo, entre capas, los procedimientos para la preparación de la superficie, los tratamientos térmicos y los problemas de difusión se vuelven cada vez más importantes. Además, los requisitos de los motores

de próxima generación son bastante desafiantes para estas tecnologías existentes debido a sus limitaciones e incapacidad para proporcionar las propiedades requeridas. Los sistemas de recubrimiento típicos en las turbinas de gas están hechos de varias capas, que generalmente consisten en una capa de adhesión, un óxido de crecimiento térmico y una capa superior de cerámica. Las capas de adhesión, que se utilizan para proteger la turbina contra la oxidación, se producen normalmente mediante procedimientos de difusión para PtAl, deposición física de vapor por haz de electrones (EB-PVD) o pulverización de plasma a baja presión (LPPS) para MCrAlY. La capa de adhesión PLANSEE y la capa superior de cerámica forman el llamado recubrimiento de barrera térmica (TBC). El recubrimiento cerámico superior se produce mediante pulverización de plasma atmosférico (APS) como un recubrimiento poroso o EB-PVD como un recubrimiento estructurado en columna. El diseño de la capa de adhesión es desafiante porque tiene que realizar dos interfaces sofisticadas: una con el sustrato de superaleación para garantizar la estabilidad mecánica en un amplio rango de temperatura y la otra con el óxido poroso que proporciona una excelente barrera contra el oxígeno. Esto implica no solo un diseño inteligente de la capa de adhesión, sino que también requiere una alta reproducibilidad en la fabricación del sistema de recubrimiento (pila de capas).

Los documentos EP1944387 y US2013122317 divulgan procedimientos de depósito de una capa de adhesión sobre un sustrato.

Divulgación y ejemplos

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención mejorar y simplificar los procedimientos de recubrimiento conocidos para superaleaciones evitando los inconvenientes del estado de la técnica de los procedimientos más avanzados que son, por ejemplo, el uso de materiales de recubrimiento costosos como PtAl y procedimientos como EB-PVD que son complicados y difíciles de realizar si se deben aplicar recubrimientos que consiste en elementos con diferentes presiones de vapor. Otro objetivo de la presente invención es mejorar los revestimientos existentes en términos de rendimiento general, por ejemplo, para superar las limitaciones y la incapacidad de los sistemas de recubrimiento del estado de la técnica.

En las reivindicaciones adjuntas se define un procedimiento de recubrimiento, una pieza de trabajo de superaleación y un procedimiento de fabricación de una pieza de trabajo de superaleación de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención divulgar un procedimiento de recubrimiento que comprende los siguientes pasos:

- proporcionar un sustrato de superaleación (SA) en una unidad de recubrimiento por PVD;
- proporcionar un objetivo de superaleación (SA) como cátodo de una fuente de evaporación por arco de la unidad de recubrimiento;
- proporcionar una polarización del sustrato al sustrato;
- depositar una capa de interfaz (IF-1) de superaleación sobre una superficie del sustrato mediante deposición por arco al vacío desde el objetivo de superaleación;
- proporcionar un suministro de gas reactivo que contiene oxígeno a la unidad de revestimiento;
- depositar una capa de transición (TL) de la misma superaleación o una composición de metal diferente mediante la deposición por arco al vacío en la que el contenido de oxígeno de la capa varía desde (IF-1) hacia la superficie cambiando la presión parcial del gas reactivo en la atmósfera del procedimiento, por ejemplo, aumentando el contenido de oxígeno de la capa desde (IF-1) hacia la superficie aumentando y/o variando la presión parcial del gas reactivo;
- depositando una capa de barrera (IF-2) que comprende una mayor cantidad de óxidos de superaleación o de una composición de óxidos metálicos diferente a la de dentro de la capa de transición posterior a la capa de transición por deposición por arco al vacío en una atmósfera del procedimiento que contiene gas reactivo en una concentración más alta como con el depósito de la capa de transición (TL).

Cualquier cambio del contenido de oxígeno dentro de la capa de transición se puede realizar aumentando/variando el flujo del gas reactivo que contiene oxígeno por etapas o por rampas y/o variando la potencia de la fuente de arco. Por lo general se utilizará gas oxígeno (O₂) como gas reactivo, sin embargo, cualquier otro compuesto volátil que contenga oxígeno como el ozono (O₃) bien podría usarse.

Tal procedimiento de recubrimiento se puede realizar usando un objetivo de superaleación que tenga esencialmente la misma composición que la superaleación. De ese modo, la composición del polvo para la producción objetivo se selecciona de acuerdo con la composición de la superaleación que se va a recubrir para producir un objetivo de esencialmente la misma composición que la propia superaleación. Esencialmente, la misma composición en este caso significa para el objetivo, producido por SPS o cualquier otro procedimiento pulvimetalúrgico, que debido a la fabricación y/o, por ejemplo, a los efectos de medición de EDX, los elementos principales constituyen un porcentaje en peso de aproximadamente el 9 % o más de la mezcla de polvo, como Ni, Co y Cr con PWA1483 como ejemplo, no difieren más de ± 20 %, preferentemente no más de ± 10 % con respecto a la composición original del polvo. Lo mismo se aplica a los objetivos utilizados con procedimientos reactivos o no reactivos en los que las diferencias con la composición del polvo original pueden ser ligeramente mayores para los componentes principales individuales. Lo mismo se aplica al significado del término esencialmente la misma composición con la composición de la capa de

interfaz (IF-1). Entre otros, se usaron polvos de Ni, Al, C, Co, Cr, Mo, Ta, Ti y W para producir objetivos para el recubrimiento por arco catódico al vacío como se describe a continuación.

Alternativamente, también podría producirse un polvo adecuado pulverizando un cuerpo sólido de superaleación y luego formando un objetivo mediante SPS u otro procedimiento pulvimetalúrgico.

En el procedimiento más básico, se utiliza(n) el(los) mismo(s) objetivo(s) de superaleación para depositar todas las capas de la capa de adhesión y el oxígeno se utiliza únicamente como gas de procedimiento.

Además, se ha demostrado que es beneficioso en términos de estabilidad del procedimiento, por ejemplo, debido a una menor formación de gotas y a la construcción de una capa de IF-1 perfectamente ajustada, por ejemplo, con referencia a la coherencia cristalográfica y la epitaxia del sustrato, para proporcionar un objetivo con predominantemente la misma estructura cristalina, lo que significa para las superaleaciones basadas en Ni o Co una estructura objetivo de cristal fcc de aproximadamente 80 a 99 %.

En una realización adicional de la invención, se proporciona al menos un objetivo adicional que tiene una composición metálica adicional para depositar la capa de transición de una composición metálica diferente y/o la capa de barrera (IF-2) de una composición de óxido metálico diferente. Esto se puede hacer proporcionando objetivos elementales o de composite adicionales a la unidad de recubrimiento. Esto se puede hacer ya sea formando un arco con el objetivo de superaleación y/o mediante un arco independiente de al menos uno de los objetivos de una composición metálica adicional, en el que se establece una fase de transición en la que ambos tipos de objetivos se utilizan para depositar el recubrimiento respectivo de preferencia. Por lo tanto, la composición de un objetivo de composición del metal adicional se ha elegido de tal manera que las capas de diferente composición metálica y/o de diferente composición de óxido de metal puedan depositarse solas desde el objetivo de composición de metal adicional o formando un arco con el objetivo de superaleación.

Alternativamente, o incluso en combinación con el uso del objetivo mencionado de una composición metálica adicional, se puede introducir en la unidad de recubrimiento de PVD un precursor gaseoso, que comprende otro metal a depositar en paralelo con la deposición por arco al vacío del objetivo de superaleación, para depositar la capa de transición de diferente composición metálica y/o la capa de barrera (IF-2) de diferente composición de óxidos metálicos. Dichos precursores se pueden introducir en la unidad de recubrimiento utilizando la línea de suministro de gas inerte o reactivo o mediante una línea separada.

A pesar del hecho de que, por lo general, la proporción de al menos los componentes metálicos principales dentro de la capa de transición y los componentes metálicos principales dentro de IF-2 será aproximadamente la misma, debe mencionarse que la proporción de cualquier metal podría variar entre o incluso dentro de las capas respectivas por pasos o rampas, por ejemplo, formando un arco de dos o más objetivos de diferente composición metálica y cambiando la entrada de potencia respectiva de uno o ambos objetivos o variando el flujo de uno o más precursores gaseosos o aplicando una combinación de los procedimientos mencionados respectivamente. Tal variación del contenido de metal se puede aplicar especialmente cuando se forma el óxido con propiedades de barrera contra la oxidación, que está en el diseño TBC estándar formado por oxidación a alta temperatura de una superficie con alto contenido de aluminio antes de la deposición porosa del óxido. Uno de los objetivos del nuevo diseño de la capa de adhesión de PVD descrito aquí es reemplazar la oxidación a alta temperatura por la formación de óxido en el procedimiento de PVD in situ.

En otra realización de la invención, la capa de interfaz (IF-1) se deposita con una estructura cristalina que es coherente con la estructura cristalina del sustrato de superaleación. De este modo, incluso podrían depositarse estructuras de crecimiento epitaxial que reflejan la estructura cristalina de la ubicación superficial respectiva de la superaleación SA. Se ha demostrado que tales estructuras cristalinas cultivadas coherentes y especialmente epitaxiales aplicadas a superficies SA policristalinas, solidificadas direccionales (DS) o monocristalinas (SX) proporcionan excelentes propiedades del recubrimiento general en términos de resistencia a la oxidación y adhesión.

Preferentemente, los óxidos de superaleación y/u óxidos de diferente composición metálica de la capa de barrera (IF-2) se depositan con un excedente de oxígeno en la atmósfera del gas reactivo. La relación de átomos de oxígeno a átomos de metal (= excedente) puede ser de al menos 1,5, o incluso de al menos 5 para formar óxidos termodinámicamente estables, especialmente los óxidos más estables, a partir de los metales de superaleación y/o la composición de diferentes metales evaporados al depositar la capa de barrera (IF-2). De ese modo se puede formar una capa de barrera que comprende esencialmente óxidos estequiométricos, especialmente en las fases termodinámicamente más estables para la mayoría o incluso para todos los elementos metálicos y/o aleaciones de la superaleación o de la diferente composición metálica. Tales capas de barrera (IF-2) muestran una estructura columnar densa, muy diferente, por ejemplo, de la estructura policristalina de orientación de grano casi aleatoria de una capa de interfaz (IF-1) depositada sobre la superficie de un SA policristalino.

A diferencia de la capa de barrera, la capa de interfaz puede depositarse en forma de vapor metálico puro sin ningún gas de procedimiento.

Alternativamente, se puede proporcionar un suministro de gas inerte a la unidad de recubrimiento para depositar al menos una de la capa de interfaz (IF-1), la capa de transición y la capa de barrera (IF-2) en una atmósfera de procedimiento que contiene gas inerte.

- 5 Con referencia a los parámetros esenciales del recubrimiento, como la presión del procedimiento, la corriente del arco y la polarización del sustrato, se debe mencionar lo siguiente.

Los rangos de presión del procedimiento usados para depositar la interfaz (IF-1) estaban entre 0,1 mPa y 100 mPa si no se usaba gas inerte. Con la adición de gas inerte, se aumentó la presión de aproximadamente 0,1 Pa a 5 Pa.

- 10 Otros parámetros de procedimiento para la capa de interfaz donde:

Corriente de arco con el objetivo de superaleación: de 80 A Par 250 A;

Polarización del sustrato: de -20 V a -800 V CC y polarización pulsada bipolar

- 15 Los rangos de presión del procedimiento utilizados para depositar la capa de transición (TL) en gas de oxígeno reactivo oscilaron entre 0,1 Pa y 5 Pa con y sin adición de gas inerte. Por lo general, la presión del procedimiento durante la deposición de la capa de transición se ha incrementado desde la muy baja presión del procedimiento sin utilizar ningún gas reactivo para depositar la interfaz (IF-1, ver arriba) hasta la presión del procedimiento para depositar la capa de barrera (IF-2) con una gran cantidad de gas reactivo (ver más abajo). Otros parámetros del procedimiento para la capa de transición donde:

Corriente de arco con el objetivo de superaleación: de 80 A Par 200 A;

- 25 Corriente de arco con un objetivo de mayor composición de metal:

de 60 A a 200 A;

Polarización del sustrato: de -20 V a -800 DC, así como pulsadas unipolares y bipolares.

- 30 Los rangos de presión del procedimiento utilizados para depositar la capa de barrera (IF-2) oscilaron entre 0,1 Pa y 8 Pa si no se utilizó gas inerte. Con la adición de gas inerte, se aumentó la presión de aproximadamente 0,2 Pa a 10 Pa. Otros parámetros de procedimiento para la capa de interfaz donde:

Corriente de arco con el objetivo de superaleación: de 60 A a 200 A;

- 35 Corriente de arco con un objetivo de mayor composición de metal:

de 60 A a 220 A;

- 40 Polarización del sustrato: de -20 V a -600 V DC, preferentemente unipolar o bipolar pulsada.

Las composiciones de objetivos de la composición metálica adicional se han elegido de tal manera que las capas de composición metálica diferente y/o de composición de óxido metálico diferente podrían depositarse solas desde al menos un objetivo de composición metálica adicional o mediante formación de arco con al menos un objetivo de superaleación. Alternativamente, o adicionalmente, podrían usarse precursores que contengan al menos uno de los metales adicionales que se depositarán en la capa de transición y/o barrera.

- 50 Se ha demostrado que es beneficioso para el presente procedimiento usar objetivos de superaleación que se han producido mediante un procedimiento pulvimetalúrgico. Ejemplos de tales procedimientos son el prensado en caliente, el prensado isostático en caliente (HIP) y especialmente la sinterización por chispa de plasma (SPS).

En otra realización de la presente invención, se aplica otra capa superior de cerámica preferentemente porosa a la superficie de la capa de barrera (IF-2) en un paso de procedimiento adicional.

- 55 Una capa superior de este tipo se puede aplicar mediante tecnología de pulverización térmica, por ejemplo, pulverización por detonación, pulverización por arco de alambre, pulverización por llama, pulverización de recubrimiento con oxcombustible de alta velocidad (HVOF), combustible de aire de alta velocidad (HVAF), pulverización en caliente, pulverización en frío y preferentemente pulverización de plasma o pulverización de plasma al vacío.

- 60 La presente invención también tiene el objeto de proporcionar un procedimiento para producir una pieza de trabajo de superaleación recubierta que comprende un procedimiento de recubrimiento como se describe anteriormente. Dichas piezas de trabajo pueden ser, por ejemplo, cualquier pieza utilizada en el área de alta temperatura de turbinas de gas industriales o motores de aeronaves como álabes de turbina, aspas o similares.

- 65 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una pieza de trabajo de superaleación que comprende:

- un sustrato de superaleación
- una capa de interfaz (IF-1) de esencialmente la misma composición de superaleación directamente sobre una superficie del sustrato de superaleación, seguida de
- una capa de transición (TL) de esencialmente la misma superaleación y óxidos de superaleación o una composición de metal diferente y óxidos de metal diferentes por lo que el contenido de oxígeno de la capa de transición aumenta de IF-1 a
- una capa de barrera (IF-2) de óxidos de súper aleación o de diferentes óxidos metálicos.

Por tanto, la IF-1 puede tener una estructura cristalina coherente o incluso epitaxial a la estructura cristalina de la superficie del sustrato de superaleación.

El contenido de oxígeno en la capa de transición puede aumentar por pasos o gradualmente de IF-1 a IF-2.

La diferente composición de metal en la capa de transición puede diferir esencialmente de la misma composición de superaleación en al menos un elemento adicional. También puede diferir la composición metálica de los diferentes óxidos metálicos de la capa de barrera por al menos un metal más, que existirá en forma de óxido.

Al menos otro elemento puede tener una electronegatividad de acuerdo con Pauling igual o menor a 1,4. Tal baja electronegatividad es típicamente para metales que tienen un alto potencial para unir oxígeno, por ejemplo, cuando tales metales están dispersos en una matriz de metales en estado sólido que tienen menos tendencia a formar óxidos. Dicho elemento adicional puede ser un lantánido, preferentemente al menos uno de La, Er o Yb.

Alternativamente, la composición de metal diferente puede diferir de la composición de superaleación por la concentración de al menos un elemento o por la concentración y/o la adición de al menos uno de los siguientes elementos adicionales: Mg, Al, Cr, Er, Y, Zr, La, Hf, Si.

Al menos una parte de los demás elementos puede oxidarse y depositarse como solución sólida (SS) dentro de los granos de cristal y/o a lo largo de los límites de grano de la capa de transición (TL) y/o la capa de barrera (IF-2) como óxido reforzado por dispersión (ODS).

Tales metales de baja electronegatividad, como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, actínidos y algunos metales de los 3^{ro} y 4^{to} (metales de transición) del sistema periódico de los elementos, se sabe que son propensos a formar soluciones sólidas (SS) dentro de los granos de cristal de la matriz principal sólida o a formar cuerpos sólidos reforzados por dispersión de óxido (ODS) cuando dichos metales se encuentran a lo largo de los límites de grano de un sólido policristalino y oxidado por la difusión de átomos de oxígeno. Se conoce el uso de estos materiales termodinámicamente estables (SS y/o ODS) a partir de procedimientos de endurecimiento por dispersión de óxido para fortalecer tales aleaciones, por ejemplo, superaleaciones, mediante la adición de solo una pequeña cantidad de dichos elementos formadores de óxido (alrededor del 2 % en volumen). Sin embargo, es la primera vez que se puede probar un efecto similar con recubrimientos cuando se han depositado recubrimientos de acuerdo con la presente invención. Se pudo mostrar el efecto del fortalecimiento de SS y/o ODS con superaleaciones parcialmente oxidadas en la capa de transición.

La concentración de al menos uno de los elementos metálicos o de silicio en la capa de transición se puede modular o aumentar por pasos o gradualmente de IF-1 a IF-2.

Los diferentes óxidos metálicos pueden comprender al menos uno de los siguientes óxidos o una mezcla de los mismos:

óxido de aluminio, óxido de aluminio y cromo, óxido de erbio, óxido de itrio, óxido de itrio y aluminio, óxido de magnesio y aluminio, óxido de aluminio y silicio, óxido de hafnio y silicio.

Por lo tanto, el óxido de aluminio o el óxido de aluminio-cromo pueden ser Al_2O_3 o $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ que comprende una estructura cristalina de corindón, mientras que el óxido de erbio o el óxido de itrio pueden ser Er_2O_3 o Y_2O_3 que comprende una estructura cristalina cúbica y más del 55 %, preferentemente más del 75 % de la estructura cristalina respectiva puede ser corindón respectivo o estructura cristalina cúbica.

Los diferentes óxidos metálicos pueden comprender un óxido que contiene aluminio y la capa de TL y/o IF-2 puede comprender gotas de aluminio o gotas que tienen un alto contenido de aluminio metálico.

En el caso de óxidos que comprenden óxido de cromo-aluminio, por ejemplo, en estructura de corindón y/o dispersos como SS u ODS en la capa de transición y/o barrera, las capas también pueden comprender gotas que tienen un alto contenido de cromo metálico.

Como ejemplo, para su uso con aplicaciones IGT y aerodinámicas, se puede proporcionar una capa superior de cerámica como capa terminal en la superficie de la capa de barrera (IF-2) encima de la capa de adhesión. Tal capa superior se puede hacer con una estructura porosa para adaptar mejor la expansión térmica con aplicaciones de alta temperatura.

Con referencia a la capa de adhesión que consiste en consecutivas

- capa de interfaz (IF-1)
- capa de transición (TL) y
- capa de barrera (IF-2)

se puede elegir lo siguiente sobre todo el espesor del recubrimiento:

$$1 \mu\text{m} \leq d_{\text{adhesión}} \leq 200 \mu\text{m}$$

Con espesor de capa de la capa de interfaz (IF-1):

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_{\text{IF-1}} \leq 20 \mu\text{m}$$

Con espesor de capa de la capa de transición (TL):

$$0,1 \mu\text{m} \leq d_{\text{TL}} \leq 100 \mu\text{m}$$

Con espesor de capa de la capa de barrera (IF-2):

$$1 \mu\text{m} \leq d_{\text{IF-2}} \leq 50 \mu\text{m}$$

El grosor de la siguiente capa superior de cerámica de proyección térmica para aplicaciones aerodinámicas o IGT se eligió entre 10 μm y 3 mm y mostró una excelente adherencia y resistencia al desgaste.

A continuación, la invención se explicará más detalladamente mediante ejemplos y figuras. Debe mencionarse que cualquier combinación de cualquier realización, modificación o ejemplo de la presente invención, también si no se menciona explícitamente en la presente descripción o reivindicaciones, se supone que es parte de la invención en la medida en que no se pueda reconocer de inmediato que es disfuncional para el especialista en la técnica.

Descripción de las figuras

A continuación, se describe la invención en un modo ejemplar con ayuda de detalles experimentales y figuras. Las Figuras de 1 a la 8 muestran lo siguiente:

La Figura 1 El concepto de capa y un ejemplo de una capa de adhesión;

La Figura 2 Patrón XRD de un blanco virgen y uno operado;

La Figura 3 Micrografía y EBSD de la superficie SA-T;

La Figura 4 Imágenes TEM de la superficie SA-T;

La Figura 5 Mapeo EDX

La Figura 6 Micrografías de campo brillante y oscuro, exploración lineal;

La Figura 7 XRD análogo a Figura 2 en zafiro

La Figura 8 Pila de capas: STEM de campo claro, TKD, mapa de calidad;

La Figura 9 Interfaz de micrografía TEM

Con la presente invención se introduce un concepto de capa que se esboza en la Figura 1a. El enfoque es en base a la formación de una capa de interfaz (IF-1) "idéntica al sustrato" al sustrato de superaleación a granel (SA-S) y una capa de transición posterior (capa graduada) de IF-1 a una capa parcial o totalmente recubierta en óxido que termina en una segunda capa de interfaz, aquí también capa de barrera (IF-2). Este IF-2 puede ser una barrera de difusión de oxígeno y/o una capa de nucleación para un óxido poroso como se utiliza en el diseño de un TBC. También

podría ser un recubrimiento de ODS o una mezcla de óxidos que se forman durante la oxidación del vapor de superaleación. Toda la pila de capas se sintetiza en un procedimiento en condiciones de vacío típicas de la deposición física de vapor (PVD). La evaporación por arco reactivo y no reactivo se utiliza para producir este diseño de recubrimiento mediante el procesamiento *en el lugar*.

En la Figura 1b se muestra un ejemplo de capa de adhesión básica sobre una superaleación policristalina, que comprende una interfaz muy similar o incluso idéntica a la base de la superaleación, una capa de transición que se clasifica en función de la concentración de oxígeno, lo que significa que el contenido de oxígeno aumenta desde la interfaz hasta la capa de barrera que es una superaleación oxidada de acuerdo con el presente ejemplo.

Los sustratos, así como los objetivos, se produjeron a partir de polvos con la composición química enumerada en la tabla 1, 2^{da} columna. Esta composición corresponde a la memoria descriptiva de la superaleación PWA1483. Sin embargo, tanto los sustratos como los objetivos se fabricaron mediante sinterización por chispa de plasma a aproximadamente 1.200 °C y 30 MPa (PLANSEE Composite Materials GmbH). Por lo tanto, es probable que este material difiera del material a granel utilizado industrialmente producido por fusión y fundición. Al respecto es importante señalar que:

- el tamaño medio de grano en la estructura es inferior a 50 µm y preferentemente inferior a 20 µm,
- la producción pulvimetalúrgica parte preferentemente de polvos aleados en lugar de una mezcla de polvos elementales,
- por tanto, la síntesis de las fases tiene lugar durante la fabricación de los polvos y no durante el procedimiento SPS,
- dichos objetivos fabricados no tienen textura, es decir, se caracterizan por una orientación de grano aleatoria (por ejemplo, medida por EBSD), que es muy diferente de los objetivos fabricados por metalurgia de fusión,
- la porosidad en estructuras producidas mediante los procedimientos SPS se ajusta para que sea inferior al 10 % o preferentemente inferior al 5 %,
- Los procedimientos SPS se llevan a cabo sin que implique la formación de fases líquidas en rangos de temperatura de 1.000 a 1350 °C, preferentemente en rangos de temperatura de 1.100 a 1.300 °C.

Considerando esto, denominaremos a este material como sustrato de superaleación (SA-S), si se utiliza como sustrato, y objetivo de superaleación (SA-T), si se usa como objetivo para la evaporación. Se produjeron pequeños discos (Ø 60 mm) a partir de este material y se mecanizaron al tamaño de (30 mm x 10 mm x 5 mm) para el SA-S. En procedimientos idénticos, se fabricaron los discos SA-T (Ø 150 mm).

La tabla 2 enumera los principales parámetros del procedimiento utilizados en la evaporación por arco catódico utilizando el SA-T como cátodos en los ejemplos discutidos a continuación. Antes de la deposición, la cámara del procedimiento se evacuó por debajo de 0,02 Pa y se realizaron pasos estándar de calentamiento y grabado para garantizar una adhesión suficiente del recubrimiento al sustrato. Se eligió un tiempo de deposición neta de 45 min para el procedimiento no reactivo (solo vapor metálico) y se aumentó a 240 min para los procedimientos reactivos en oxígeno. Esto se debe a la tasa de evaporación reducida del SA-T en gas de oxígeno puro reactivo, lo que da como resultado espesores de recubrimiento de 1,5 µm (reactivo) y 2,2 µm (no reactivo), respectivamente. Los cátodos se operaron con corrientes de arco de DC de 140 A, ya sea solo en vapor metálico o con un flujo de gas de 800 sccm de oxígeno (procedimientos reactivos) utilizando un sistema de producción tipo lote INNOVA de Oerlikon Surface Solutions AG. Los SA-S junto con sustratos de zafiro se recubrieron a temperaturas de sustrato de aproximadamente 550 °C. Solo se utilizó una fuente de arco para la deposición. Se aplicó al sustrato una tensión de polarización bipolar simétrica de 40 V con una frecuencia de 25 kHz y una longitud de pulso negativa de 36 µs y una longitud de pulso positiva de 4 µs durante el procesamiento en oxígeno.

La superficie objetivo se analizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO 1530. Las composiciones químicas de SA-T y SA-S se midieron mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) en el SEM.

Las mediciones XRD en cortes pulidos del material objetivo policristalino se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Davinci equipado con un espejo Göbel para la generación de un haz paralelo y con un detector LynxEye 1D que usa radiación Cu-Kα. Las medidas se realizaron en modo 2θ/ω entre 5-140°. Para el análisis de fase, se utilizó el software Diffrac.Eva V4.1 de Bruker en combinación con la base de datos abierta de cristal (COD), una colección de estructuras cristalinas de acceso abierto publicada en la Journal of Applied Crystallography 42 (2009) 726-729.

Los análisis convencionales de difracción de retrodispersión de electrones (EBSD) se realizaron en las superficies SA-T en un FIB FEG-SEM Lyra3 dual de Tescan, utilizando una cámara Digiview IV EDAX. Se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente de emisión de 5 nA. Además, se realizó la Transmission-EBSD o Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) en muestras de elevación de aproximadamente 100 nm de espesor, montadas en un soporte con un ángulo de preinclinación de 20° con respecto a la pieza polar con una distancia de trabajo de 3 mm. Las condiciones del haz fueron 30 kV y 5 nA. La segregación química se analizó por medio de imágenes de contraste de canalización de iones que se realizó utilizando iones Ga de 30 kV y 1,5 pA. Las láminas de

levantamiento fueron finalmente analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un JEOL JEM 2200fs equipado con un sistema EDAX EDS.

Análisis de objetivo virgen (cátodo)

El EDX investigó la composición química del SA-T fabricado mediante sinterización por chispa de plasma. Debido a la gran cantidad de elementos a analizar y su diferente sensibilidad para este procedimiento, un análisis cuantitativo es difícil. Sin embargo, la similitud en los materiales permite (aparte de C) una comparación cualitativa. La tabla 1 muestra los resultados para la superficie virgen fabricada del objetivo fabricado con números en relación con la composición total de elementos en la 3^{ra} y diferentes (Δ) números a la composición del polvo en la 4^{ta} columna. Excepto por el carbón y el tantalio, hay un acuerdo justo en la composición con el polvo original. La estructura cristalina de la superficie objetivo virgen obtenida por análisis XRD se comparó con la superficie objetivo después de la operación de arco en procedimientos no reactivos. Las exploraciones $2\theta/\omega$ se muestran en la Figura 2.

El patrón XRD de un objetivo virgen (línea de puntos) muestra varios picos principales que se pueden indexar como fcc cúbicos (Fm-3m) con $a = 3,59 \text{ \AA}$. El patrón de difracción que se observa para varios elementos de los que se compone la superaleación (tabla 1) coincide con esta red cúbica. Además de los elementos individuales, una multitud de diferentes compuestos intermetálicos como Cr_2Ni_3 ; $\text{Al}_{2,6}\text{Ni}_{10,7}\text{Ta}_{0,7}$; $\text{Ni}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}$; Ni_{17}W_3 ; $\text{Co}_{0,87}\text{W}_{0,13}$; $\text{Ni}_{3,28}\text{Ti}_{0,72}$; $\text{Ni}_{0,85}\text{W}_{0,15}$ o CrNi se pueden indexar y se pueden considerar candidatos potenciales para la fase fcc observada. Los picos con intensidades por debajo del 1 % también son visibles en el patrón XRD de la superficie virgen del objetivo. Pueden pertenecer al patrón XRD de las fases de óxido de tantalio que se forman como resultado de la oxidación superficial. Los picos del patrón XRD revelaron para el objetivo operado (línea continua) una fase fcc cúbica (Fm-3m) similar a la observada para la superficie del objetivo virgen. Sin embargo, los picos del objetivo operado se desplazan ligeramente hacia ángulos más altos lo que indica una disminución del parámetro de célula unitaria a $3,58 \text{ \AA}$ para el objetivo virgen a $3,58 \text{ \AA}$ para el objetivo operado. Al mismo tiempo, los picos del objetivo operado son más estrechos que los del objetivo virgen, lo que puede deberse a procedimientos de recristalización en la superficie del objetivo y, en consecuencia, a la formación de cristallitos más grandes. La suposición de la presencia de diferentes compuestos intermetálicos del análisis de difracción de rayos X está de acuerdo con los resultados de las medidas TEM. Ellos confirman que estos materiales de superaleación están compuestos de diferentes compuestos intermetálicos (ver más abajo).

En la Figura 3a se divulga una micrografía de la superficie SA-T obtenida de SEM con electrones retrodispersados usando un voltaje de haz de 20 kV. El contraste en la imagen retrodispersada se debe principalmente a la orientación del grano. Esto se verificó mediante un mapa de orientación de cristal EBSD correspondiente de la superficie investigada que se muestra en una versión en blanco y negro (bw) con la Figura 3b. El análisis EBSD indica un 88 % de ángulo alto y un 12 % de límites de grano de ángulo bajo y un 7 % de límites gemelos $\Sigma 3$ (60° @ (111)) con un tamaño de grano promedio de $(5,9 \pm 3,1) \text{ \mu m}$. Las manchas blancas en la imagen retrodispersada observada en la Figura 3a se identificaron en el TEM como precipitados ricos en titanio y tantalio. Una sección ampliada con diferentes granos se muestra en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo claro y campo oscuro en las Figuras 4a y b, respectivamente. Un mapeo EDX de este detalle se da en la Figura 5. Este mapeo indica que Cr (sub-Figura 5b), Co (Figura 5c) y Mo (Figura 5g) se segregan juntos, también dentro de los granos. Lo mismo se mantiene para Ni (Figura 5a), Al (Figura 5h), Ti (Figura 5e) y Ta (Figura 5d). Además, el mapeo sugiere que los precipitados consisten principalmente en Ta y Ti.

Como se mencionó anteriormente, el patrón XRD obtenido de la superficie de los objetivos fabricados y operados se puede indexar con fases fcc para las cuales diferentes compuestos intermetálicos pueden ser candidatos potenciales (Figura 2). Esta suposición está respaldada por investigaciones STEM, donde se observó segregación química dentro y entre los granos. La Figura 6 muestra como ejemplos micrografías de campo claro (6a) y campo oscuro (6b) para las transiciones a través de dos límites de grano. La flecha en la Figura 6a indica la posición para la cual se realizó el escaneo de línea EDX que se muestra en la Figura 6c. Se grafica la distribución cualitativa de solo los elementos predominantes y cambia significativamente entre los dos granos investigados. La segregación de Ni/Al y Co/Cr es observable, lo que está en buen acuerdo con el mapeo que se muestra en la Figura 5. Este fue el caso de muchos escaneos lineales similares, que indican la presencia de más de una fase fcc con constantes de red muy similares.

El análisis del objetivo indica que el procedimiento de sinterización por chispa de plasma produce un material objetivo con estructura policristalina de orientación de grano casi aleatoria. Además, el análisis demuestra la presencia de diferentes fases intermetálicas con constantes de red similares y la existencia de precipitados en el material producido.

Análisis de objetivos operados

En un paso siguiente, los objetivos fabricados se utilizaron como cátodos y se evaporaron por arco. La evaporación se realizó en las condiciones mencionadas en la tabla 2. En el procedimiento no reactivo, no se utilizaron gases adicionales durante la evaporación. Este enfoque renuncia a la posible incorporación reducida de gotitas en los recubrimientos depositados debido a la dispersión múltiple con átomos de gas, sin embargo, permite mantener el

mayor grado de ionización y la mayor energía cinética del vapor metálico que soporta la condensación del recubrimiento a mayor energía. El procedimiento reactivo se realizó solo con oxígeno. El valor del flujo de oxígeno se eligió para garantizar una proporción de oxígeno a átomo de metal evaporado de aproximadamente 4 a 5 para producir la IF-2 (capa de superaleación oxidada) que debería dar como resultado una oxidación casi total del recubrimiento. Las composiciones químicas de los objetivos después del procedimiento no reactivo A y el proceso reactivo B fueron medidas por EDX y se dan en la tabla 1 junto con la diferencia (Δ) con respecto a la composición del polvo original (de la columna 5^{ta} a las 8^{va}). El análisis de la superficie objetivo indica una ligera reducción en Al y Cr de procedimiento no reactivo a reactivo, pero ningún cambio drástico en la composición de los otros elementos objetivo. El patrón XRD de la superficie objetivo después de la operación del arco en modo no reactivo se muestra en la Figura 2 (línea continua). En comparación con el objetivo virgen (línea de puntos), los picos del objetivo operado son más estrechos y se desplazan hacia ángulos más altos. También se pueden asignar a una fase cúbica fcc (Fm-3m). La célula unitaria promedio del objetivo operado es ligeramente más pequeña, y el parámetro de red disminuye de 3,584 Å (antes de la operación) a 3,568 Å (después de la operación) y el ancho total reducido a la mitad del máximo (FWHM) indica procedimiento de recristalización en la superficie del objetivo.

Síntesis de recubrimiento

Los recubrimientos se sintetizaron con los parámetros del proceso A proporcionados en la tabla 2 mediante procesamiento no reactivo para investigar si la composición química del objetivo también se puede mantener en el recubrimiento. La composición obtenida por EDX se muestra en la tabla 3, en ambos casos el recubrimiento A tiene la composición de la capa de interfaz (IF-1). Excepto para C, para el cual EDX no es lo suficientemente sensible y preciso, el análisis indica solo para la concentración de Al y, hasta cierto punto, para la concentración de Ti, una reducción en el recubrimiento. Se realizó un análisis XRD inicial de los recubrimientos sobre el sustrato SA-S. Como el revestimiento y SA-S tienen constantes de red muy similares, las reflexiones de Bragg observadas no se pudieron asignar sin ambigüedades al revestimiento. Por lo tanto, las medidas se han repetido para recubrimientos sobre sustratos de zafiro (Figura 7).

La primera de las dos fases observadas, indicada como M-1 con $a = 3,60$ Å, (líneas negras, lado izquierdo de los picos), es casi idéntica a la fase del SA-S sin recubrimiento ($a = 3,59$ Å) (Figura 7). Las reflexiones de la segunda fase M-2 (líneas grises, lado derecho de los picos) se desplazan hacia ángulos 2θ más altos ($a = 3,56$ Å). Esto indica que el comportamiento de nucleación en el sustrato de zafiro es ligeramente diferente. Se ha determinado que la constante de red de la fase M-2 es de aproximadamente 3,56 Å. Las investigaciones TEM del material objetivo (y del sustrato) ya indicaron más de una fase intermetálica y el mapeo EDX mostró que hay al menos dos grupos de elementos además de los precipitados que se están segregando juntos. Es probable que estos dos grupos se condensen a diferentes temperaturas, lo que da como resultado esta separación de fases.

En experimentos adicionales, se investigó una pila de capas completa de acuerdo con el procedimiento B. Después del pretratamiento inicial del SA-S como se describió anteriormente, el IF-1 se formó mediante evaporación por arco en modo no reactivo y sin interfaces adicionales en el SA-S con un espesor de unos 500 nm. En pasos posteriores, se alimentaron 800 sccm de oxígeno al procedimiento de evaporación por arco y se realizó una breve transición del modo no reactivo al reactivo. Junto con la doble rotación del sustrato, esto resulta en una estructura multicapa y finalmente en la nucleación de una capa de óxido de alrededor de 1,5 μm . En la Figura 8a se muestra una imagen de campo claro STEM de la pila de capas completa. La interfaz entre el sustrato y la capa de interfaz IF-1 se indica mediante una línea discontinua en las Figuras 8b y c. La interfaz ha sido investigada con mayor detalle por TKD en la Figura 8c y un mapa de calidad de imagen correspondiente en la Figura 8b, aquí en blanco y negro. El mapeo de orientación indicó crecimiento epitaxial en granos en la región de IF-1 seguido por la nucleación de muchos y muy pequeños granos con orientación arbitraria y finalmente el crecimiento de granos más grandes nucleando en los granos más finos de esta región de transición y formando la región oxidada de la pila de capas. En la Figura 9 se muestra una micrografía de alta resolución (HR)-TEM de una región ampliada de la interfaz. La micrografía demuestra que los planos reticulares del ST-A y del recubrimiento son paralelos con la misma distancia entre los planos confirmando una vez más el crecimiento epitaxial del recubrimiento sobre el sustrato.

De este modo se muestra en detalle la posibilidad de crear una pila de capas completa para una capa de unión por evaporación de arco catódico en una secuencia del procedimiento *en el lugar*, es decir, sin interrupción del vacío. Se demostró que los objetivos de polvos casi idénticos en composición química con un sustrato de superaleación se pueden fabricar y utilizar como cátodos en la evaporación por arco. Los objetivos se pueden operar en procedimiento de deposición no reactivos y reactivos. La investigación de la superficie objetivo después del procesamiento con y sin gas de oxígeno reactivo reveló solo una pequeña influencia en la composición química y la estructura cristalina. Los recubrimientos sintetizados en modo de deposición no reactiva también son similares en composición química y estructura cristalina con respecto a los objetivos. El enfoque para crear una pila de capas completa para la capa de adhesión en un procedimiento permite un principio de diseño de perfiles de clasificación ya sea mediante la adición controlada del gas de oxígeno reactivo o mediante la operación de objetivos adicionales con las mismas o diferentes composiciones elementales. Además, se pudo observar crecimiento epitaxial en los granos del sustrato policristalino en la interfaz del sustrato. La adición de oxígeno al procedimiento de evaporación del arco en marcha da como resultado una región de transición de grano fino y finalmente una nucleación de cristallitos más grandes en la región totalmente oxidada de la pila de capas. El enfoque presentado tiene el potencial de realizar el

crecimiento epitaxial en materiales arbitrarios de superaleaciones y de realizar gradientes en recubrimientos con diferente composición química y funcionalidad.

Tabla 1

Elemento	Composición del polvo	Composición del objetivo (Δ % se refiere a la composición del polvo)					
		tal como se produce		Procedimiento A		Procedimiento B	
		[% peso]	[% Δ]	[% peso]	[% Δ]	[% peso]	[% Δ]
C	0,07	0,9	$>10^3$	0,5	614	0,4	471
Al	3,6	3,8	5,6	3,1	-13,9	1,6	-55,6
Ta	5	8,2	64,0	5,2	4,0	4,6	-8,0
W	3,8	4,5	18,4	3,6	-5,3	4,6	21,1
Mo	1,9	2	5,3	1,2	-36,8	1,6	-15,8
Ti	4,1	3,8	-7,3	2,9	-29,3	2,2	-46,3
Cr	12,2	11,2	-8,2	14,2	16,4	11,8	-3,3
Co	9	8,5	-5,6	8,9	-1,1	9,6	6,7
Ni	60,33	57,1	-5,4	60,3	0,0	63,6	5,4

Tabla 2

Procedimiento de recubrimiento	Corriente de arco [A]	Flujo de oxígeno [sccm]	Tiempo de depósito [min]	Polarización del sustrato [V]	Interfaz
A	140	0	45	-40	ninguno
B	140	800	240	-40	1. Recubrimiento A (500 nm) 2. Transición en oxígeno de 0 a 800 sccm dentro de 200 nm

Tabla 3

Elemento	Composición del polvo [% peso]	Composición del recubrimiento A EDX	
		[% peso]	[% Δ]
C	0,07	0,5	614,3
Al	3,6	1,2	-66,7
Ta	5	6,4	28,0
w	3,8	4,2	10,5
Mo	1,9	1,5	-21,1
Ti	4,1	2,8	-31,7
Cr	12,2	14	14,8
Co	9	9,3	3,3
Ni	60,33	60,1	-0,4

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de recubrimiento que comprende las etapas de:

- proporcionar un sustrato de superaleación (SA) en una unidad de recubrimiento por PVD;
- proporcionar un objetivo de superaleación como cátodo de una fuente de arco de la unidad de recubrimiento;
- proporcionar una polarización del sustrato al sustrato;
- depositar una capa de interfaz (IF-1) de superaleación sobre una superficie del sustrato mediante deposición por arco al vacío desde el objetivo de superaleación;
- proporcionar un suministro de gas reactivo que contiene oxígeno a la unidad de recubrimiento;
- depositar una capa de transición (TL) de la misma superaleación o de una composición de metal diferente mediante deposición por arco al vacío en la que el contenido de oxígeno de la capa varía desde la capa de interfaz (IF-1) hacia la superficie cambiando la presión parcial del gas reactivo en la atmósfera del procedimiento;
- depositar una capa de barrera (IF-2) que comprende una mayor cantidad de óxidos de superaleación o de una composición de óxidos metálicos diferente que dentro de la capa de transición posterior a la capa de transición mediante deposición por arco al vacío en una atmósfera de procedimiento que contiene gas reactivo en una concentración más alta como con la deposición de la capa de transición (TL),
- en el que la composición de metal diferente diferiría de la composición de la superaleación en al menos la concentración o la adición de al menos uno de los siguientes elementos adicionales: Mg, Al, Cr, Er, Y, Zr, La, Hf, Si.

2. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el objetivo de superaleación tiene esencialmente la misma composición que el sustrato de superaleación (SA).

3. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se proporciona al menos un objetivo adicional que tiene una composición metálica adicional para depositar la capa de transición de una composición metálica diferente y/o la capa de barrera (IF-2) de una composición de óxido de metal diferente.

4. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se proporciona un precursor gaseoso en paralelo con la deposición por arco al vacío del objetivo de superaleación para depositar la capa de transición de composición metálica diferente y/o la capa de barrera (IF-2) de composición de óxido metálico diferente.

5. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de interfaz (IF-1) se deposita con una estructura cristalina coherente con la estructura cristalina del sustrato de superaleación.

6. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se depositan óxidos de superaleaciones y/u óxidos de diferente composición metálica de la capa de barrera (IF-2) con una relación de átomos de oxígeno a átomos metálicos de al menos 1,5, o incluso al menos 5 para formar óxidos termodinámicamente estables, especialmente los óxidos más estables, a partir de los metales de superaleación y/o la composición de diferentes metales evaporados mientras se deposita la capa de barrera (IF-2).

7. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de interfaz se deposita en vapor metálico puro sin gas de procedimiento.

8. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se proporciona un suministro de gas inerte a la unidad de recubrimiento para depositar al menos una de la capa de interfaz (IF-1), la capa de transición y la capa de barrera (IF-2) en una atmósfera de procedimiento que contiene gas inerte;

9. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el objetivo de superaleación se ha fabricado mediante un procedimiento pulvimetalúrgico.

10. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en otro paso del procedimiento se aplica una capa superior cerámica sobre la superficie de la capa de barrera (IF-2).

11. Un procedimiento de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la capa superior cerámica se aplica mediante tecnología de proyección térmica.

12. Una pieza de trabajo de superaleación que comprende:

- un sustrato de superaleación
 - una capa de interfaz (IF-1) de esencialmente la misma composición de superaleación directamente sobre una superficie del sustrato de superaleación, seguida de
 - una capa de transición (TL) de esencialmente la misma superaleación y óxidos de superaleación o una composición metálica diferente y óxidos metálicos diferentes por lo que el contenido de oxígeno de la capa de transición aumenta de IF-1 a
 - una capa de barrera (IF-2) de óxidos de superaleación o de diferentes óxidos metálicos,
 - en el que la composición de metal diferente diferiría de la composición de la superaleación en al menos la concentración o la adición de al menos uno de los siguientes elementos adicionales: Mg, Al, Cr, Er, Y, Zr, La, Hf, Si.
13. Una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada porque IF-1 tiene una estructura cristalina coherente con la estructura cristalina de la superficie del sustrato de superaleación (SA).
14. Una pieza de trabajo de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, caracterizada porque el contenido de oxígeno en la capa de transición aumenta de forma escalonada o gradual de IF-1 a IF-2.
15. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada porque la composición metálica diferente difiere esencialmente de la misma composición de superaleación en al menos otro elemento.
16. Una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque al menos un elemento adicional tiene una electronegatividad igual o inferior a 1,4.
17. Una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, caracterizada porque al menos un elemento adicional comprende un lantánido, preferentemente al menos uno entre La, Er o Yb.
18. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 17, caracterizada porque al menos una parte de los demás elementos se oxida y se deposita como solución sólida (SS) dentro de los granos de cristal y/o a lo largo de los límites de grano de la capa de transición (TL) y/o la capa de barrera (IF-2) como óxido reforzado por dispersión (ODS).
19. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizada porque la concentración de al menos uno de los elementos metálicos o de silicio en la capa de transición aumenta escalonada o progresivamente de IF-1 a IF-2.
20. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 19, caracterizada porque los diferentes óxidos metálicos comprenden al menos uno de los siguientes óxidos o una mezcla de los mismos: óxido de aluminio, óxido de aluminio y cromo, óxido de erbio, óxido de itrio, óxido de itrio y aluminio, óxido de magnesio y aluminio, óxido de aluminio y silicio, óxido de hafnio y silicio.
21. Una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizada porque el óxido de aluminio o el óxido de aluminio-cromo es Al_2O_3 o $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ que comprende una estructura cristalina de corindón; el óxido de erbio o óxido de itrio, es Er_2O_3 o Y_2O_3 que comprende una estructura cristalina cúbica.
22. Una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada porque más del 55 %, preferentemente más del 75 % de la estructura cristalina respectiva es corindón o estructura cristalina cúbica.
23. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 22, caracterizada porque los diferentes óxidos metálicos comprenden un óxido que contiene aluminio y la capa comprende gotitas de aluminio.
24. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 23, caracterizada porque los diferentes óxidos metálicos comprenden un óxido que contiene cromo y la capa comprende gotitas que contienen cromo.
25. Una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 24, que comprende una capa superior de cerámica sobre la superficie de la capa de barrera (IF-2).
26. Un procedimiento para producir una pieza de trabajo de superaleación (SA) que comprende un procedimiento de recubrimiento de una de las reivindicaciones 1 a 11.

Figura 1

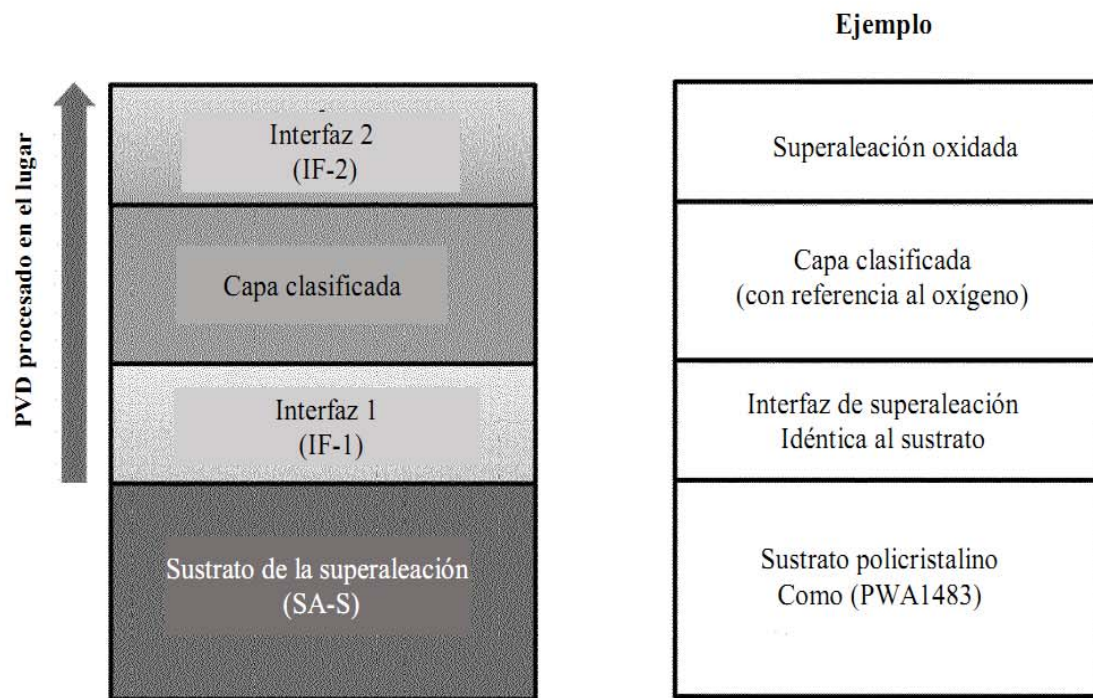


Figura 2

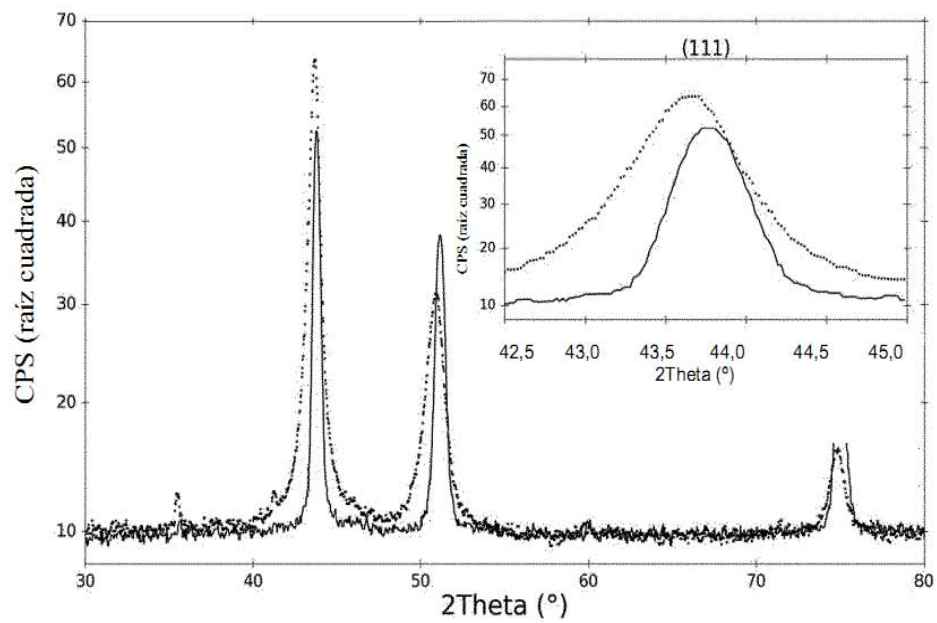


Figura 3

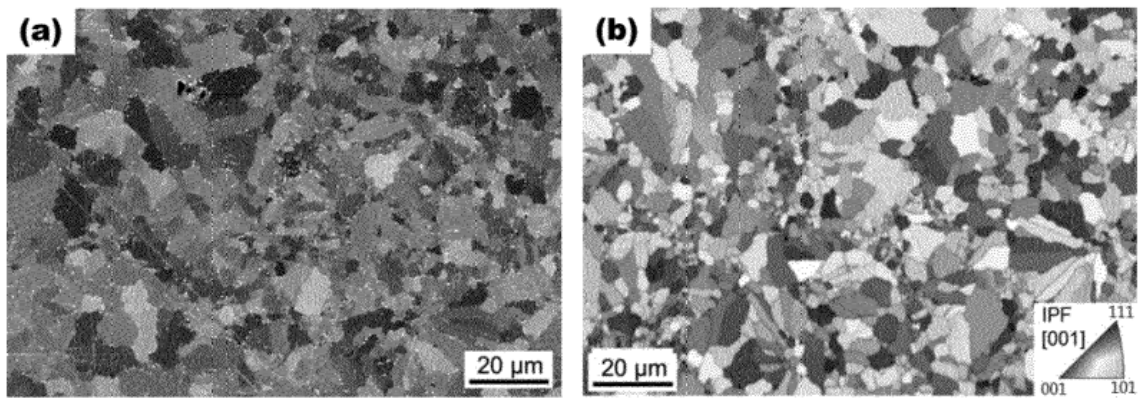


Figura 4

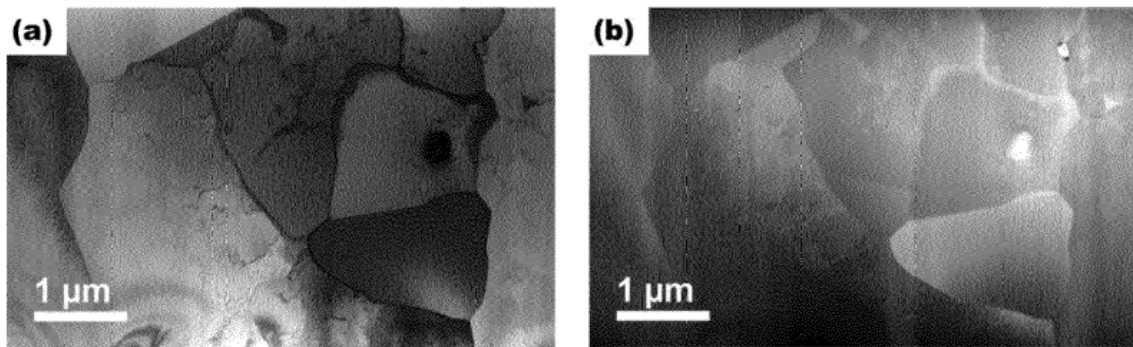


Figura 5

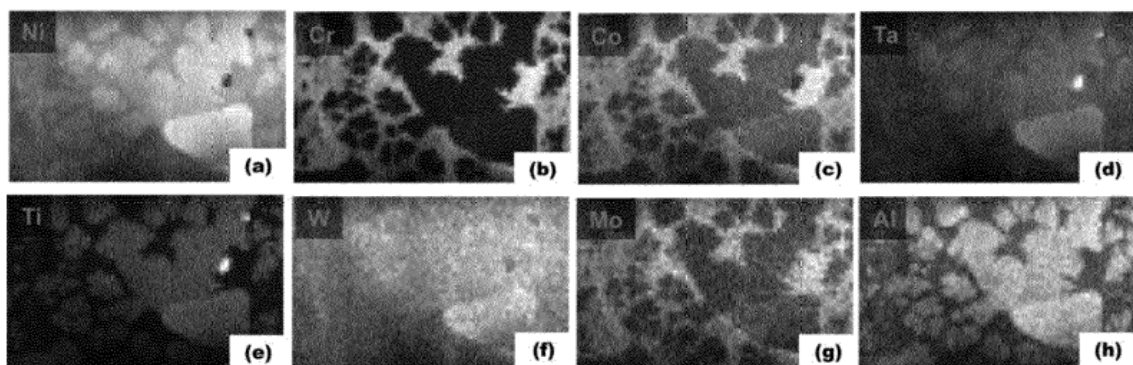


Figura 6

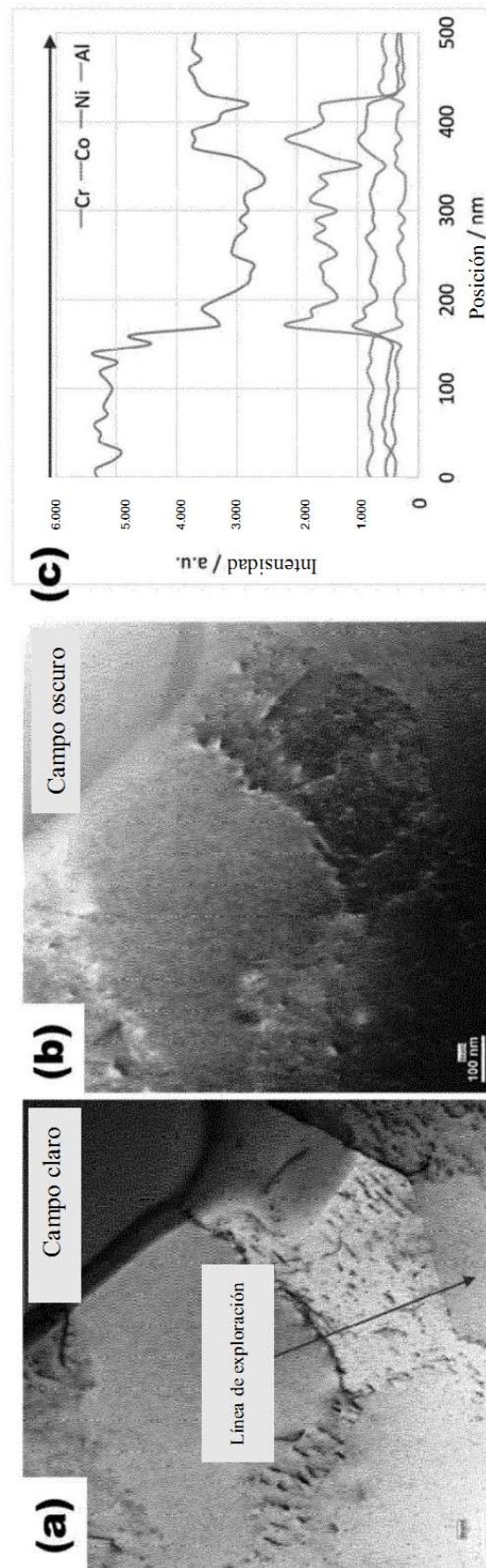
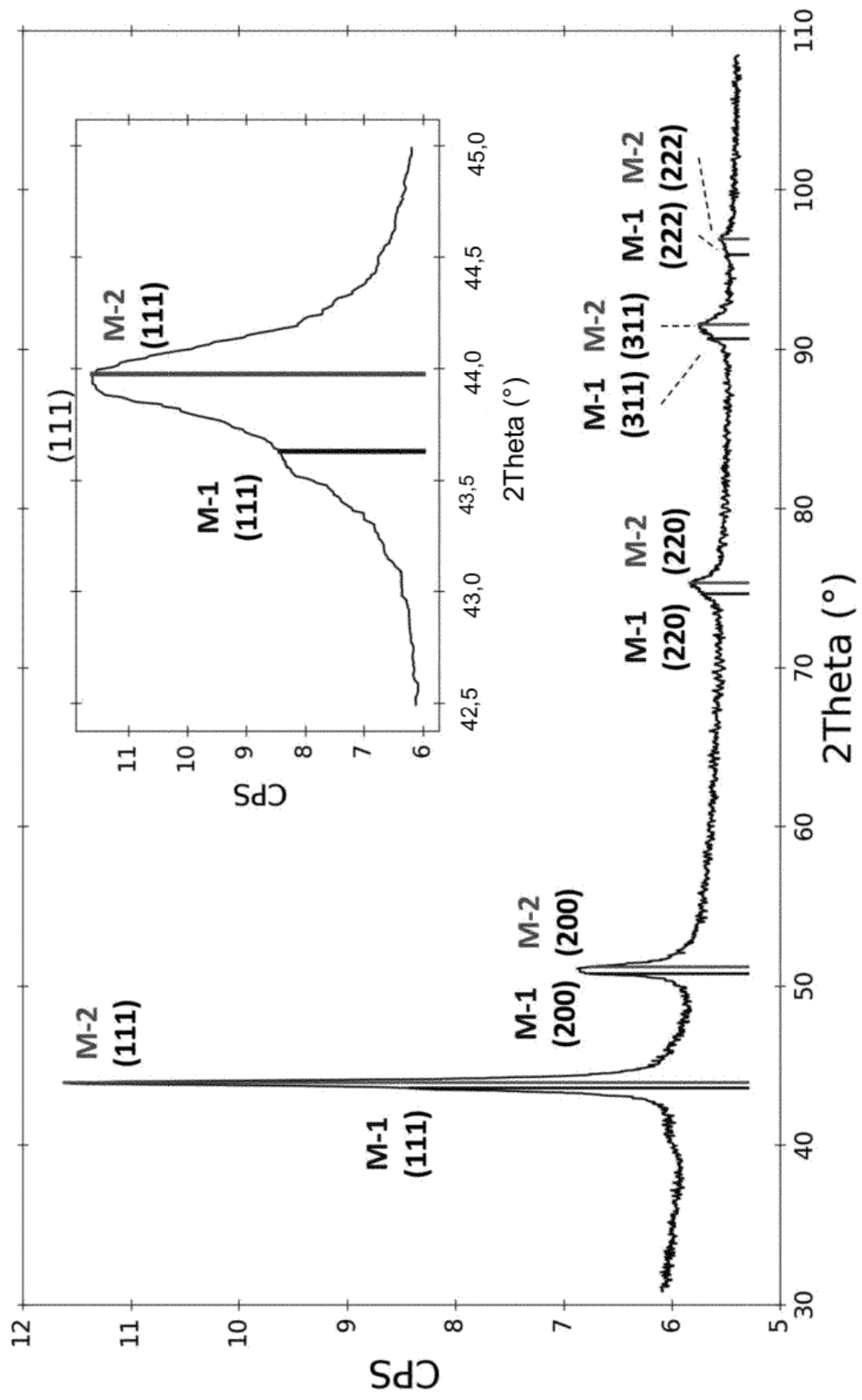


Figura 7



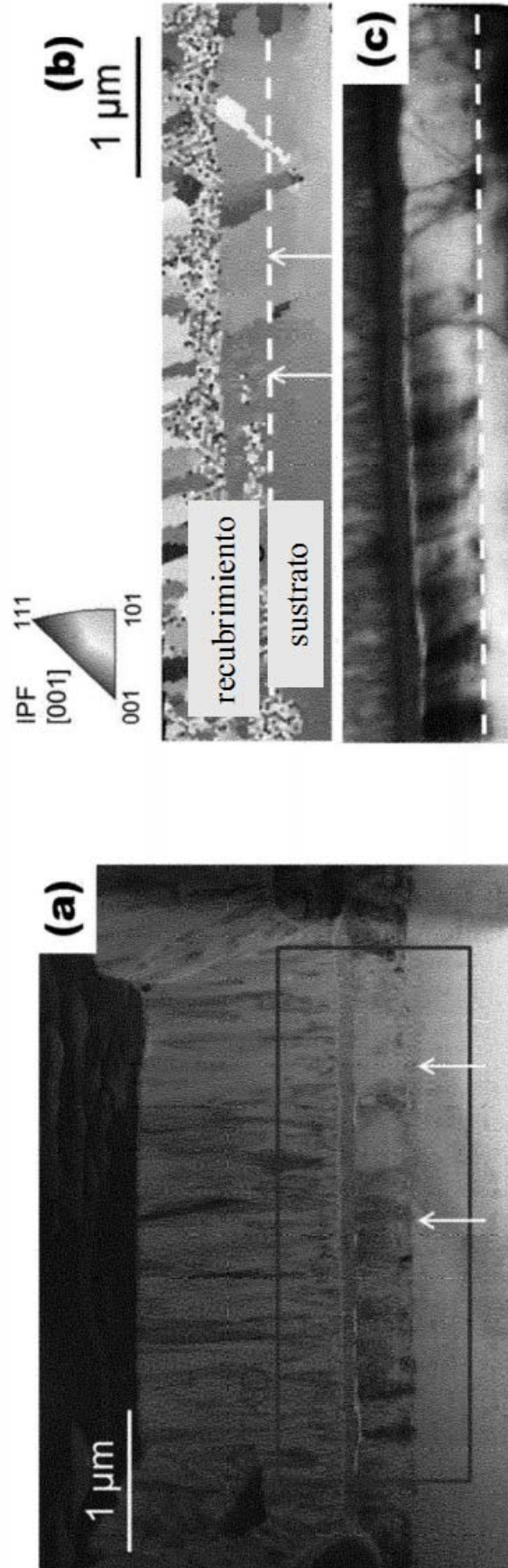


Figura 8

Figura 9

