

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 111**

51 Int. Cl.:

**C23C 28/00** (2006.01)

**C23C 28/04** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2018** **PCT/EP2018/086371**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2019** **WO19122229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2018** **E 18829386 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2022** **EP 3728695**

54 Título: **Revestimiento resistente a la corrosión y a la erosión para palas de turbinas de gas**

30 Prioridad:

**22.12.2017 US 201762609650 P**

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

**24.11.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAMM, JUERGEN;  
BOLVARDI, HAMID;  
JARRY, OLIVER;  
SHANG, LIN;  
WIDRIG, BENO y  
JERG, CARMEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 929 111 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

Revestimiento resistente a la corrosión y a la erosión para palas de turbinas de gas

- 5 La presente invención se refiere a palas de turbina de gas que tienen un recubrimiento que imparte una resistencia mejorada a la erosión y a la corrosión y un procedimiento de fabricación del mismo.

## Antecedentes técnicos

- 10 Los componentes de las turbinas de gas están expuestos a un medio corrosivo. Se sabe que se aplican revestimientos para proteger estos componentes de la corrosión. Entre otros, se utilizan recubrimientos físicos depositados desde la fase gaseosa. Según el estado de la técnica convencional, se utilizan sistemas de recubrimiento TiN/Ti, TiN/TiAlN y TiAlN. Estos muestran una mejor resistencia a la erosión, pero una insuficiente resistencia a la corrosión, por ejemplo, en aplicaciones sobre sustratos de acero con alto contenido en cromo.

- 15 El documento DE102015212588 representa un avance más. Se describe un sistema de recubrimiento para un sustrato sometido a tensiones corrosivas con una superficie, que comprende al menos una primera, segunda y tercera capa, en la que
- la primera capa dispuesta entre la superficie del sustrato y la segunda capa está formada como una capa promotora de la adhesión,
  - la segunda capa es una capa metálica dúctil que tiene una estructura columnar, y
  - la tercera capa dispuesta en el lado de la segunda capa que se aleja del sustrato es una capa de óxido cerámico que tiene una dureza de al menos 20 GPa.
- 20

- 25 La especificación de la dureza en la unidad GPa se refiere a la presión que el revestimiento puede resistir la penetración de un objeto.

- La formación de la primera capa según la técnica anterior como capa promotora de la adherencia garantiza una mayor adherencia entre el material base y la segunda capa del sistema de recubrimiento.
- 30

- La segunda capa protege el sustrato catódicamente mediante su función de ánodo de sacrificio. La ductilidad de la segunda capa sirve para absorber las tensiones durante las cargas oscilantes sin que aparezcan grietas en la capa. La estructura columnar de la segunda capa sirve para compensar las tensiones residuales causadas por la tercera capa.
- 35

- La tercera capa del sistema de recubrimiento tiene preferentemente óxido de aluminio y/u óxido de cromo y/o un óxido de aluminio-cromo en estructura cristalina mixta. También puede estar compuesto en su totalidad por estos óxidos. Los óxidos hacen que la tercera capa sea resistente a la oxidación, puesto que ya está formada por al menos un óxido y, por tanto, puede utilizarse a altas temperaturas. La tercera capa tiene una estructura muy densa. Entre otras cosas, la tercera capa actúa como protección contra la corrosión de la segunda capa. Además, la tercera capa tiene un efecto aislante debido a su naturaleza cerámica, por lo que se evitan ventajosamente los efectos galvánicos. Además, la tercera capa es considerablemente más dura que el material de base y, por lo tanto, actúa ventajosamente para las capas subyacentes y el material base como protección contra la erosión, especialmente contra el impacto de gotas y la erosión de partículas. Preferentemente, la dureza de la tercera capa es de unos 25 GPa.
- 40
- 45

- También se conoce un proceso para producir un sistema de recubrimiento para un sustrato sujeto a un ataque corrosivo, que comprende tres capas correspondientes al sistema de recubrimiento según la invención, en el que el material de todas las capas se aplica por deposición física de vapor (PVD). El procedimiento es ventajoso porque no requiere tratamiento térmico. Además, las capas aplicadas por PVD tienen una rugosidad superficial ventajosa, lo que se traduce en buenas propiedades aerodinámicas.
- 50

- Según el estado de la técnica, las capas de PVD del sistema de recubrimiento se aplican por evaporación catódica por chispa y/o por pulverización iónica.
- 55

Sin embargo, una desventaja del sistema de revestimiento de tres capas según el estado de la técnica es el hecho de que la tercera capa de óxido, muy dura, tiene muy poca elasticidad para no resultar dañada en caso de impacto de partículas. Como resultado, puede perder localmente su efecto como capa protectora de la segunda capa.

El documento WO 2014/17005 A2 muestra una capa de protección contra la oxidación a base de cromo para sustratos expuestos a altas temperaturas. El documento WO 2014/17005 A2 describe, por lo tanto, capas que proporcionan una buena protección contra la oxidación.

5 El problema subyacente a la invención

La presente invención se basa, por lo tanto, en la tarea de proporcionar un sistema de revestimiento para los componentes de las turbinas de gas, que ha mejorado la resistencia a la erosión y a la corrosión.

10 La solución según la invención

Según la invención, el problema se resuelve con un componente de acuerdo con la reivindicación 1. El componente según la invención tiene un revestimiento resistente a la erosión y a la corrosión con una capa funcional y una capa intermedia, que está dispuesta entre el sustrato de la pala de la turbina y la capa funcional. El componente es una

15 pala de turbina.

Más concretamente, puede decirse que la invención proporciona una pala de una turbina, en particular de una turbina de gas, que lleva un revestimiento para aumentar la resistencia a la erosión y a la corrosión, como se describe a continuación.

20 El recubrimiento según la invención se aplica de preferencia directamente sobre el componente. Se caracteriza por estar formada por una capa funcional y una capa intermedia. La capa intermedia está dispuesta entre el sustrato de la pala de la turbina y la capa funcional. La capa funcional está formada por los elementos Al, Cr, O y N.

25 La presente invención puede utilizarse, en particular, para prolongar la vida útil de las palas de las turbinas de gas, reduciendo su desgaste y aumentando al mismo tiempo los tiempos entre los intervalos de mantenimiento necesarios.

30 Según la invención, se aumenta la resistencia a la erosión del material base contra el impacto de partículas sólidas, contra el impacto de gotas y también contra la formación de burbujas.

35 La capa funcional contiene CrN y AlN cúbicos centrados en la cara (Fm-3m). Esto conduce a una alta dureza de la capa con un módulo de elasticidad mejorado. Por lo tanto, la solución según la invención es a este respecto superior a la tercera capa frágil propuesta anteriormente por el documento DE 10 2015 212 588 como capa externa. Como se explicará con más detalle más adelante, la invención se basa además en el conocimiento de que una capa funcional en forma de capa pura de Al-Cr-N no muestra una buena resistencia a la corrosión en el ensayo de niebla salina. Solo la adición de oxígeno durante la síntesis del AlCr-O-N aumenta la resistencia a la corrosión, que es la fuerza última de la invención.

40 Con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión, se aplicará una capa intermedia de acuerdo con la reivindicación 1 entre el sustrato y la capa funcional, que está adaptada tanto al material específico del sustrato, por ejemplo el contenido de Cr del acero, como al entorno corrosivo específico contra el que se quiere conseguir protección, por ejemplo contra el cloro o el azufre.

45 Opciones de formación continua preferidas

Existen las siguientes posibilidades opcionales para perfeccionar la invención:

50 - La capa intermedia comprende un sistema de capas de Cr y/o AlCr y/o Al-Cr-O, en donde las capas de Cr, si están presentes, tienen cada una menos de 1 µm de espesor.

- Preferentemente, la capa intermedia consiste en un sistema de capas de AlCr y Al-Cr-O.

55 - La capa funcional puede ser un revestimiento monocapa o un revestimiento multicapa.

Un revestimiento multicapa en el sentido de la invención se entiende -de forma claramente preferida- como una pila de varias capas que se encuentran directamente encima de otras, cada una de las cuales tiene la composición requerida por la reivindicación 1 para la capa funcional. Solo como excepción, para evitar intentos de eludir el derecho de patentes, hay que decir que puede existir un revestimiento multicapa en el sentido de la invención si entre varias capas funcionales de la composición requerida hay una capa coartada que no perjudica

60 significativamente la funcionalidad.

- La misma definición se aplica, transferida, también cuando se menciona un revestimiento multicapa en relación con la capa intermedia. Un revestimiento multicapa que forma una capa intermedia en el sentido de la invención se entiende entonces -de forma claramente preferente- como una pila de varias capas que se encuentran directamente encima de otras, cada una de las cuales tiene la composición requerida por la reivindicación correspondiente para la capa intermedia.

- Si la capa funcional es una estructura multicapa, es ventajoso que la relación Al/Cr y/o la relación O/N cambien periódicamente a lo largo de al menos una parte del espesor de la capa y/o aperiódicamente a lo largo de al menos una parte del espesor de la capa.

- Particularmente preferible es que la relación de átomos de Al a Cr (Al/Cr) en la capa funcional esté entre 4 y 1 y aun mejor entre 2 y 1,5.

- Además, se prefiere que la relación entre átomos de O y de N (O/N) en la capa funcional esté entre 0,2 y 1,5, de especial preferencia, entre 0,4 y 1.

- Es ventajoso que la capa funcional tenga una dureza de indentación (HIT) de al menos 25 GPa, preferiblemente superior a 30 GPa, determinándose la dureza de indentación (HIT) a temperatura ambiente mediante una medición de la dureza Martens en el Fisherscope H100c de acuerdo con la normativa ISO14577-1.

- La capa funcional tiene ventajosamente un módulo de elasticidad (EIT) de al menos 280 GPa, preferentemente superior a 300 GPa, determinándose el módulo de elasticidad (EIT) a temperatura ambiente mediante una medición de la dureza Martens en el Fisherscope H100c de acuerdo con la normativa ISO14577-1.

- La rugosidad es preferentemente con Ra entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 0,6  $\mu\text{m}$  y/o con Rz entre 1  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ .

#### Información general sobre la invención

A continuación, en relación con el funcionamiento de la invención, cabe explicar lo siguiente: Es una ventaja particular si el espectro de difracción de rayos X de la capa funcional, además de los picos cúbicos (fcc) CrN y cúbicos (fcc) AlN en la difracción de rayos X, también tiene picos adicionales de al menos un óxido, como se muestra en la Figura 1. Es particularmente ventajoso si el pico se origina en un Cr-O y/o en un Al-Cr-O que tiene una estructura hexagonal.

Como explicación, el patrón de difracción de rayos X de, por ejemplo, las películas de Al-Cr-O-N sintetizadas se caracteriza por las reflexiones del cúbico centrado en la cara (Fm3m) CrN (03-065-9001) y del cúbico centrado en la cara (Fm-3m) AlN (00-025-1495), como se muestra en la Figura 1. Se encontró que la existencia de estos dos picos cúbicos es importante para una alta dureza de la capa y un gran valor del módulo de Young. Estas dos características determinan la alta resistencia a la erosión del revestimiento. Sin embargo, en los experimentos se comprobó también que esto no es suficiente para una buena resistencia a la corrosión. Un revestimiento puro de Al-Cr-N no muestra una buena resistencia a la corrosión en el ensayo de niebla salina. Sólo la adición de oxígeno durante la síntesis de Al-Cr-O-N aumenta la resistencia a la corrosión. Además del patrón de difracción de rayos X de una capa pura de Al-Cr-N, la figura 1 también muestra los valores de una capa con 12 at. % O (Al-Cr-O-N igual a 100 at. %) y una capa con 24 at. % O. Las pruebas de corrosión por niebla salina en el 12 at. % O ya mostraban una mejora en la resistencia a la corrosión, pero solo la incorporación de capas de 24 at. % O dio como resultado un recubrimiento que mostró una excelente resistencia a la corrosión en la prueba. Basándose en los exámenes de rayos X (Figura 1), esto se debe probablemente a que el oxígeno no solo se incorpora a los nitruros desplazando al nitrógeno, sino que también se forman óxidos, como se puede ver en la difracción de rayos X de la capa con 24 at. % O, donde se forma Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Presumiblemente, también hay porciones de óxido de aluminio amorfo, pero esto no es visible en la difracción de rayos X. En otras palabras, el recubrimiento de Al-Cr-O-N con alta resistencia a la erosión y a la corrosión debe tener también la fase de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además de las fases cúbicas de CrN y AlN.

El recubrimiento para producir el componente según la invención se aplicará mediante un proceso de PVD, preferentemente con evaporación por chispa reactiva y pulverización iónica.

La superficie del componente a recubrir puede ser una superficie de acero de alto cromo y/o una superficie de sustrato que contenga Ni-Cr, Ni-Co, Ni-Cr-Co y/o una o más superaleaciones que contengan preferentemente una superficie de sustrato que contenga aluminuro (Al-Ni, Al-Ti, Al-Hf).

Ejemplos de realización preferidos

La invención se explicará ahora en detalle con referencia a diversas formas de realización y con la ayuda de las figuras a modo de ejemplo.

5      Figura 1 muestra el espectro de rayos X de la capa funcional de un recubrimiento según la invención, Figura 2 muestra esquemáticamente la estructura de capas de una primera realización A de la presente invención con la estructura: sustratos / Cr / AlCr / AlCrO / Al-Cr-O-N, en donde la capa más externa es una capa monocapa.

10      Figura 3 muestra esquemáticamente la estructura de capas de una segunda realización B de la presente invención, con la estructura: Sustratos / Cr / AlCr / AlCrO / Al-Cr-O-N, en donde la capa más externa es una capa multicapa formada por varias capas individuales de la naturaleza de la invención, que juntas forman la capa funcional externa.

15      Figura 4 muestra esquemáticamente la estructura de capas de una tercera forma de realización C de la presente invención con la estructura: Sustratos / AlCr / AlCrO / AlCr-O-N, en donde la capa más externa es una monocapa.

Figura 5 muestra una sección de calota de un sistema de capas según la tercera forma de realización.

Figura 6 muestra una sección transversal de un sistema de capas según la tercera realización en una imagen SEM.

20      Figura 7 muestra esquemáticamente la estructura de capas de una cuarta realización D de la presente invención con la estructura: Sustratos / AlCr / AlCrO / AlCr-O-N, en donde la capa más externa es una capa multicapa.

25      Figura 8 muestra la comparación entre un componente convencional recubierto de TiAlN llamado TurbinPro y la variante C en el ensayo de niebla salina. TurbinPro es un producto de revestimiento comercializado por Oerlikon Surface Solutions AG, Suiza.

Figura 9a muestra la resistencia a la erosión de los sólidos para un ángulo de incidencia de las partículas de 90° para diferentes superficies.

30      Figura 9b muestra la resistencia a la erosión de los sólidos para un ángulo de incidencia de las partículas de 20° para diferentes superficies.

Figura 10 muestra la composición química de un ejemplo de sistema de recubrimiento según la invención.

35      El sistema de recubrimiento según la invención (formas de realización A a D) se aplica al componente (pala de turbina de gas) mediante PVD. Las variantes A y B tienen una interfaz adicional de la capa que contiene Cr con el sustrato, mientras que las variantes C y D se las arreglan sin esta interfaz. La optimización de la resistencia a la erosión (ensayo de erosión por partículas sólidas según la norma ASTM G76) y a la corrosión (por ejemplo, ensayo de niebla salina según la norma DIN EN ISO 9227) se realiza a través de la proporción de oxígeno en la capa de Al-Cr-O-N. Los valores mínimos de la dureza de la capa y del módulo de elasticidad son decisivos para la resistencia a la erosión, el contenido mínimo de oxígeno en la capa es decisivo para la protección contra la corrosión.

40

## REIVINDICACIONES

1. Pala de turbina de una turbina, en particular de una turbina de gas, en donde la pala de la turbina lleva un revestimiento para aumentar la resistencia a la erosión y a la corrosión, en donde el revestimiento se aplica preferentemente de forma directa la pala de la turbina, en donde el revestimiento está compuesto por una capa funcional y una capa intermedia, en donde la capa intermedia está dispuesta entre el sustrato de la pala de la turbina y la capa funcional, caracterizada porque la capa funcional está formada por los elementos Al, Cr, O y N, y porque la capa intermedia comprende un sistema de capas de Cr y/o AlCr y/o Al-Cr-O.
2. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la capa intermedia está compuesta por un sistema de capas de AlCr y Al-Cr-O.
3. Pala de turbina de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la capa funcional es una monocapa o una multicapa.
4. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque la capa funcional comprende una estructura multicapa en la que la relación Al/Cr y/o la relación O/N cambian periódicamente a lo largo de al menos una parte del espesor de la capa y/o aperiódicamente a lo largo de al menos una parte del espesor de la capa.
5. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la relación de átomos de Al a Cr (Al/Cr) en la capa funcional está comprendida entre 4 y 1, preferentemente entre 2 y 1,5.
6. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la relación entre átomos de O y N (O/N) en la capa funcional está comprendida entre 0,2 y 1,5, preferentemente entre 0,4 y 1.
7. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la capa funcional tiene una dureza de indentación de al menos 25 GPa, preferentemente superior a 30 GPa.
8. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la capa funcional presenta un módulo de elasticidad de al menos 280 GPa, preferentemente superior a 300 GPa.
9. Pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la capa funcional, además de los picos cúbicos de CrN y AlN en la difracción de rayos X, también presenta picos adicionales de al menos un óxido.
10. Procedimiento para la producción de una pala de turbina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para su producción se utiliza la evaporación por chispa catódica y/o un proceso de pulverización iónica y - preferentemente de forma directa- se deposita primero una capa intermedia sobre la superficie limpia de la pala de turbina y a continuación se deposita directamente una capa funcional compuesta por los elementos Al, Cr, O y N.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la superficie por revestir es una superficie de acero de alto contenido de cromo y/o una superficie de sustrato que contiene Ni-Cr, Ni-Co, Ni-Cr y/o una o más superaleaciones, preferentemente una superficie de sustrato que contiene aluminuro (Al-Ni, Al-Ti, Al-Hf).

Figura 1

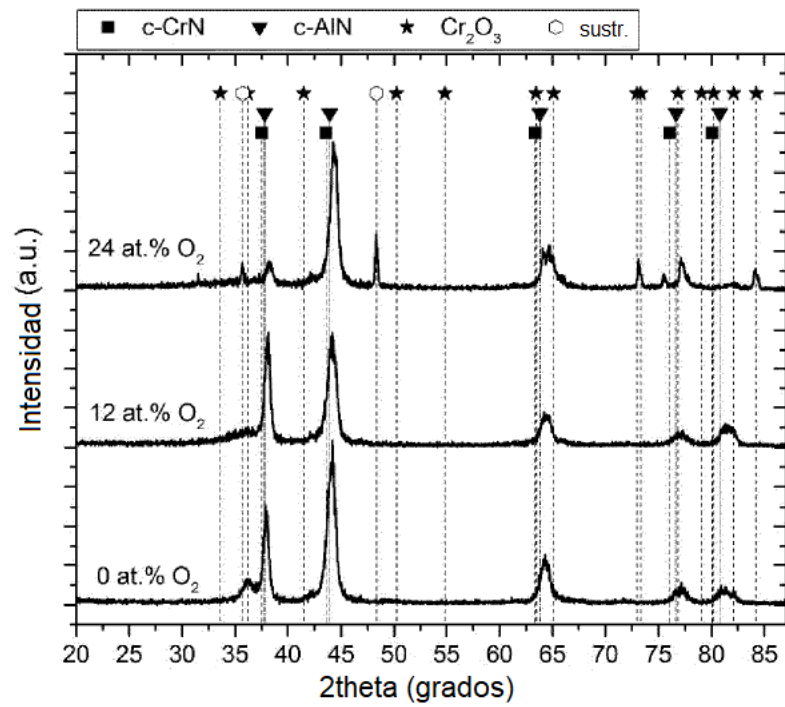


Figura 2

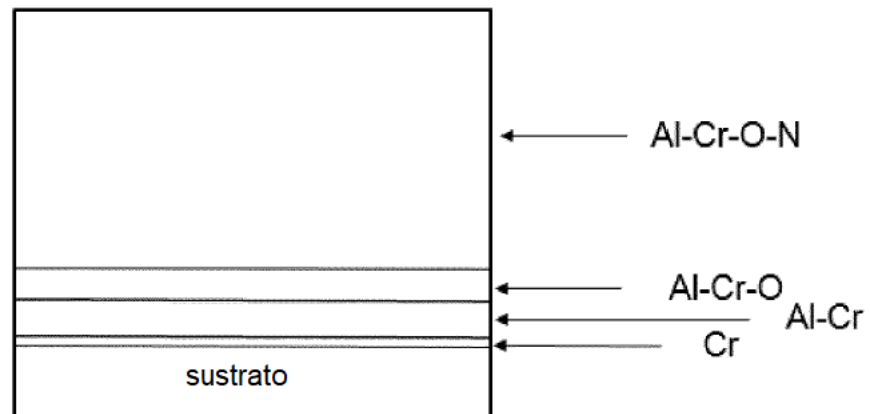


Figura 3

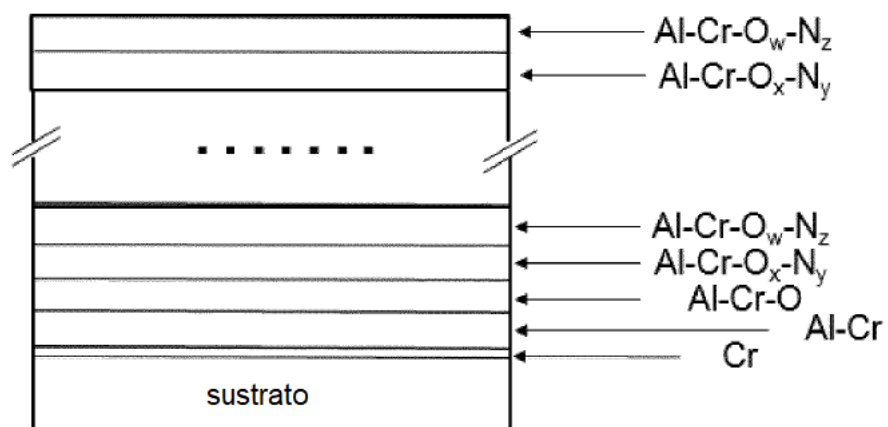


Figura 4

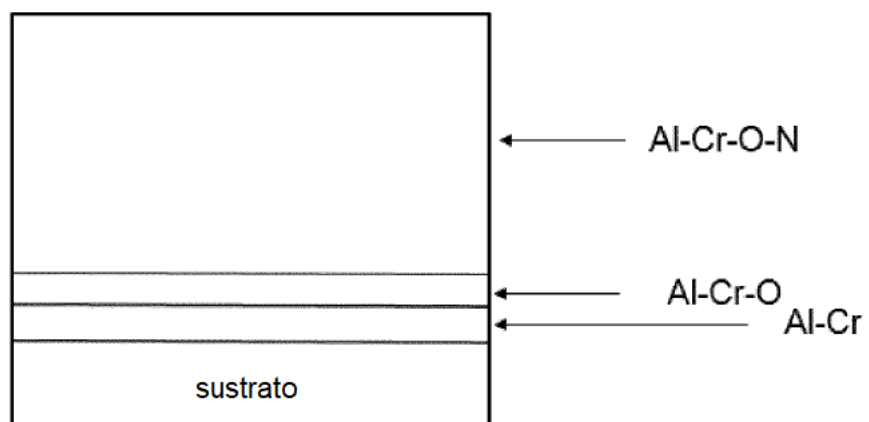




Figura 5

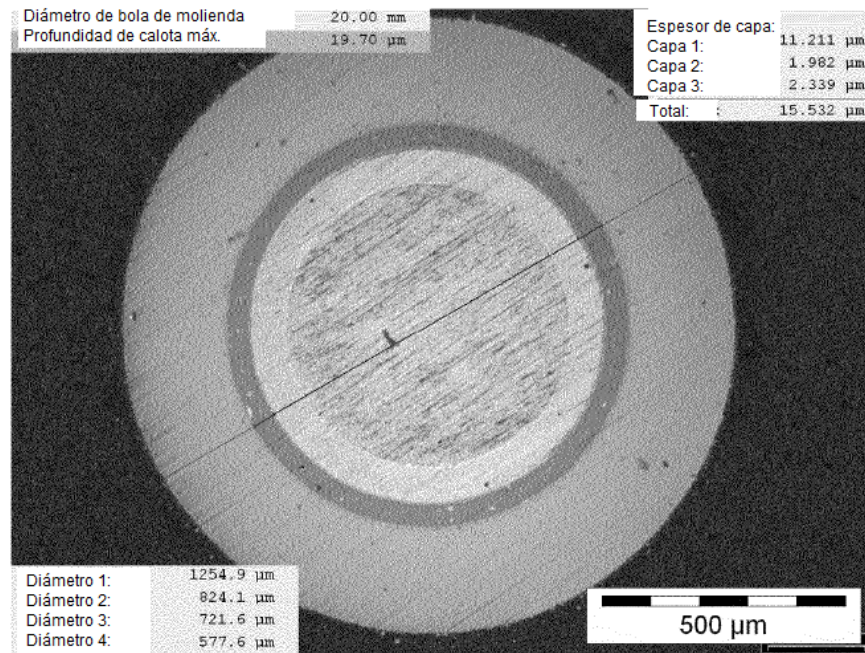


Figura 6

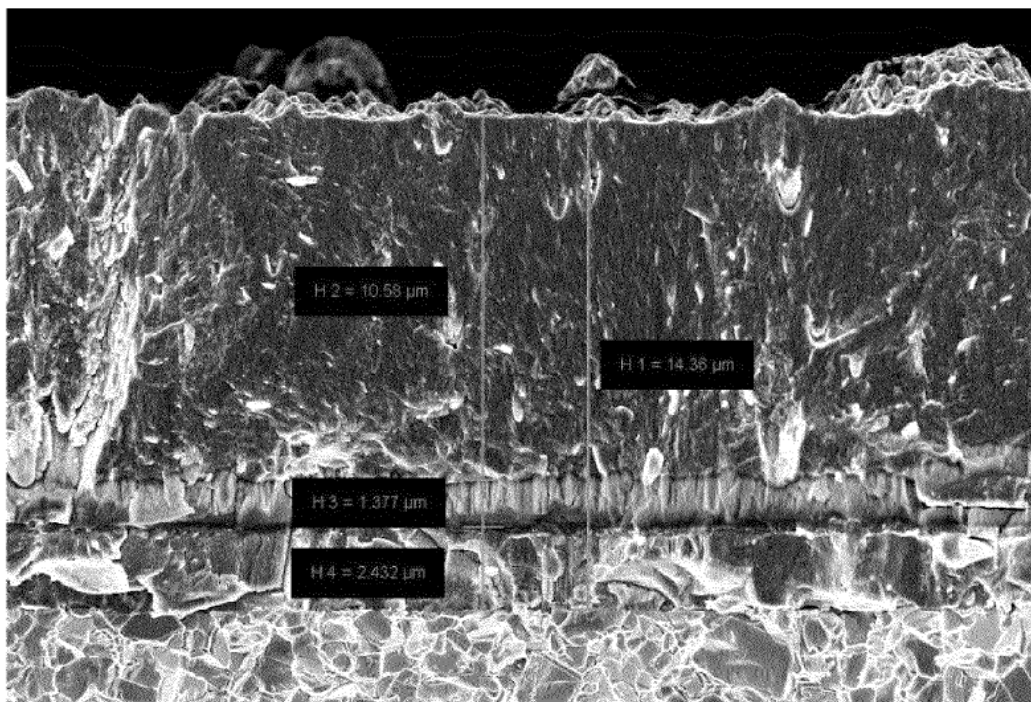


Figura 7

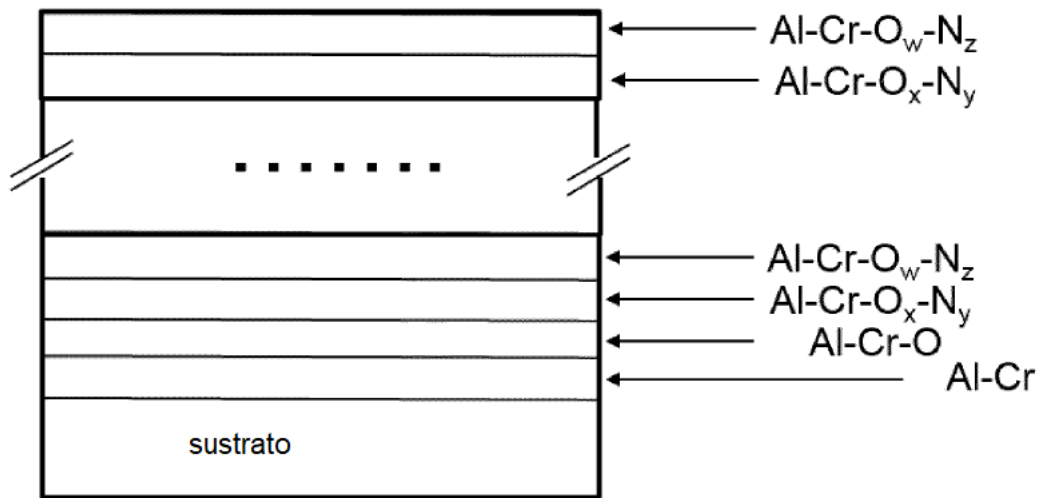


Figura 8

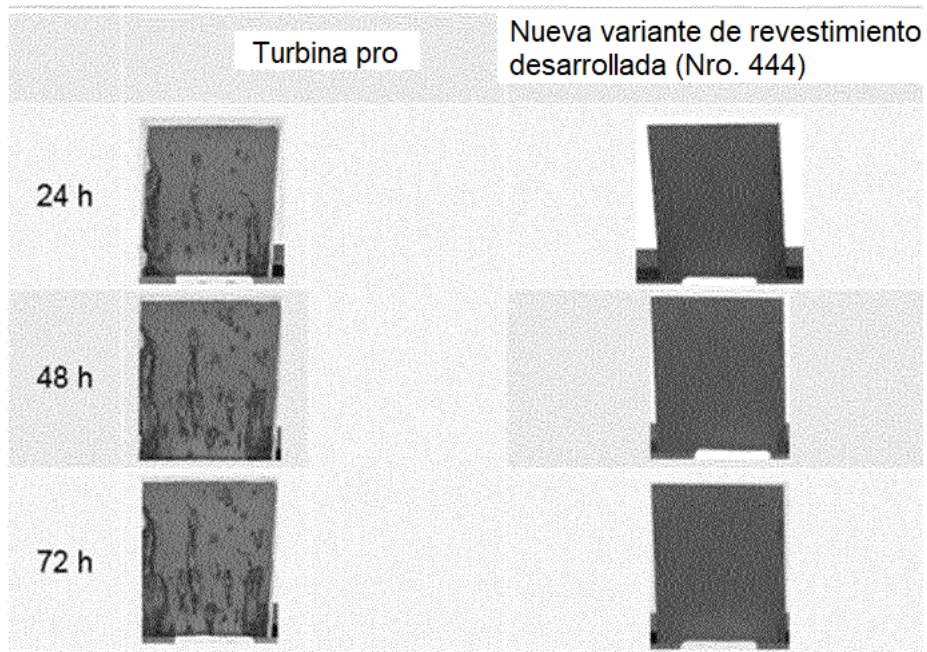


Figura 9a

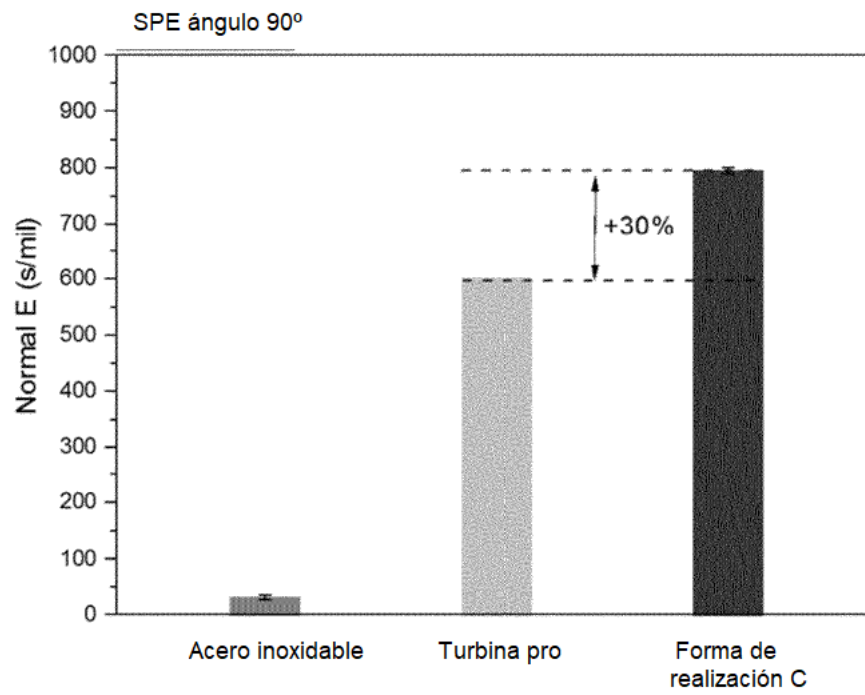


Figura 9b

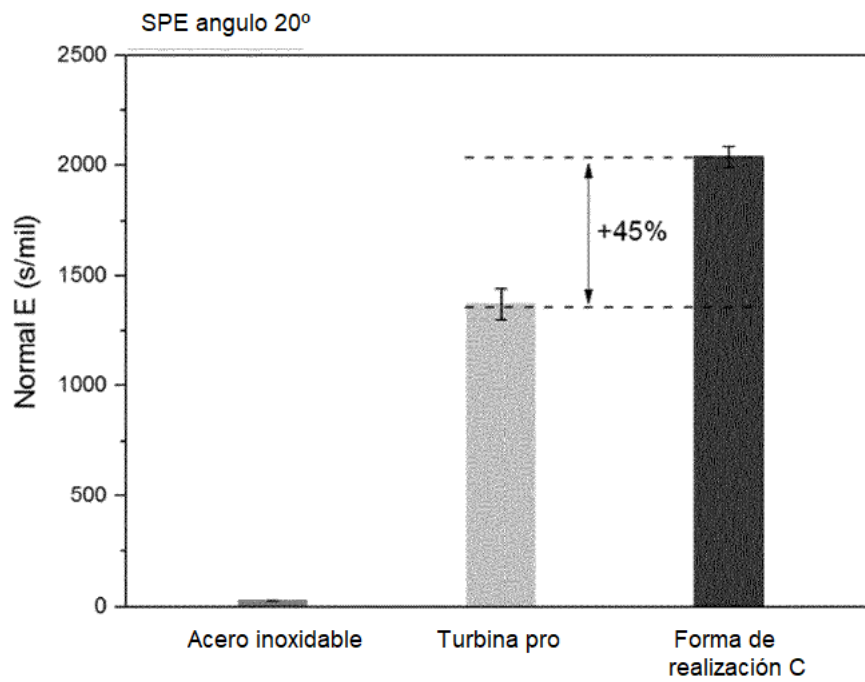


Figura 10

Elemento	% p	At %
N K	19.38	32.71
O K	15.99	23.62
AlK	33.87	29.68
CrK	30.76	13.98
Total	100.00	100.00