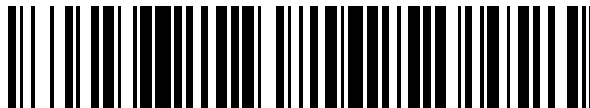


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 144**

51 Int. Cl.:

C23C 4/12 (2006.01)

B05B 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06743486 .0**

96 Fecha de presentación: **12.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **2039796**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS Y RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS OBTENIDOS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2012

73 Titular/es:
**FUNDACION INASMET
PARQUE TECNOLÓGICO, MIKELETEGI
PASEALEKUA, 2
20009 GUIPÚZCOA, ES**

72 Inventor/es:
**FAGOAGA ALTUNA, Iñaki;
PARCO CAMACARO, María;
BARIKYN, Georgiy y
VAQUERO GONZÁLEZ, Carlos**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 144 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

Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos y recubrimientos cerámicos obtenidos

Objeto de la invención

5 La presente invención se engloba dentro del campo de los procedimientos para la obtención de recubrimientos cerámicos y, mas concretamente, de los procedimientos que utilizan técnicas de proyección térmica por detonación por pulsos de alta frecuencia.

El procedimiento de la invención permite generar capas cerámicas muy densas con un calentamiento moderado del sustrato determinado por el bajo consumo de gases de proceso.

10 El procedimiento de la invención es especialmente adecuado para obtener recubrimientos cerámicos tales como ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , CeO_2 , Sc_2O_3 , MnO y/o mezclas de los mismos.

Antecedentes de la invención

15 Las técnicas de obtención de recubrimientos por proyección térmica se basan en la generación de una llama o chorro de combustión para procesar un material de recubrimiento que, por medio de equipos conocidos genéricamente como pistolas, se dirige o proyecta hacia el sustrato o pieza a recubrir, produciendo unos puntos o zona de recubrimiento en una parte de la superficie a recubrir del sustrato. El material de recubrimiento se alimenta a la pistola, generalmente en forma de hilo o polvo. El recubrimiento se genera como consecuencia de la solidificación del material de recubrimiento proyectado con unas ciertas condiciones de velocidad y temperatura sobre la superficie del sustrato o pieza a recubrir. El recubrimiento completo de la superficie del sustrato o pieza se alcanza mediante el movimiento relativo entre la pistola (chorro de combustión) y el sustrato o pieza a recubrir, definiendo una pista de proyección que recorre toda la superficie a recubrir, en lo que se denomina, en el presente documento, una pasada de proyección.

20 Generalmente, en cada pasada de proyección se recubre la superficie en su totalidad con unos pocos micrómetros del material de recubrimiento (por lo general, menos de 30 micrómetros por pasada) necesario para cada aplicación. De esta manera, los recubrimientos funcionales o finales se generan por múltiples y sucesivas superposiciones de dichas pasadas de proyección, para lograr los espesores requeridos para cada aplicación (generalmente de varias décimas de milímetro).

De acuerdo con el carácter temporal de la llama, los procesos de proyección térmica pueden clasificarse en continuos y discontinuos.

30 Entre los procesos continuos, de acuerdo con la naturaleza de la fuente de energía que da lugar a la llama, se encuentran las técnicas de arco eléctrico, de plasma y de detonación.

35 En condiciones ideales de funcionamiento, en una sección determinada de la llama (chorro de combustión), los gases generados en los procesos continuos de proyección presentan una distribución de temperatura y velocidad espacial (bidimensional) estacionaria en el tiempo. La mayor densidad energética se encuentra en el centro de la llama (mayor velocidad, temperatura, densidad,...), disminuyendo gradualmente hasta la periferia de la misma. La distribución energética resultante se refleja en las propiedades de las partículas procesadas, observándose de igual manera una disminución gradual en la velocidad y la temperatura de la misma desde el centro hacia la periferia de la llama (chorro de combustión). En consecuencia, pueden observarse grandes diferencias en el grado de fusión y en la velocidad de las partículas que alcanzan la superficie del sustrato, dando como resultado diferentes mecanismos de solidificación y formación de la capa. Como consecuencia de esto, el perfil de la "pista o camino" de proyección tiene una distribución, con una zona central de mayor espesor y densidad que disminuye progresivamente hacia los bordes.

45 En la mayoría de las aplicaciones, el desplazamiento relativo pistola-sustrato en una única dirección no es suficiente para recubrir toda la superficie del sustrato, por lo que es preciso describir trayectorias al menos bidimensionales, que comprenden un desplazamiento en una primera dirección, y al menos un desplazamiento que comprende un desplazamiento en una segunda dirección, que puede ser perpendicular a la primera dirección, y un nuevo desplazamiento según una dirección sustancialmente paralela a la primera dirección de desplazamiento, obteniéndose al menos una segunda pista de proyección. Los dos desplazamientos según direcciones paralelas se realizan con un cierto grado de solapamiento (solapamiento lateral) entre la primera pista y la, al menos una, segunda pista de proyección y así sucesivamente entre cada pista de proyección y una pista posterior contigua.

50 Al formar el recubrimiento a través del solapamiento lateral entre tramos adyacentes de estas pistas de proyección, quedan consecuentemente zonas de mayor densidad alternadas con otras donde el grado de compactación y la cohesión del recubrimiento, y por tanto su densidad, es inferior.

Los procesos discontinuos son técnicas de detonación pulsada que generan explosiones cíclicas y transitorias de unos pocos milisegundos, dando lugar a flujos supersónicos y discontinuos de los gases de la combustión (chorro de combustión). Entre las tecnologías pulsadas de proyección térmica conocidas en el mercado se encuentran las de baja y alta frecuencia. Entre las primeras, la más conocida es el D-Gun (US-A-3,004,822), cuya frecuencia típica de detonación es de 1 a 10 Hz. La tecnología de detonación pulsada de alta frecuencia (conocida por el acrónimo HFPD) ha sido introducida recientemente en el mercado (WO97/23299, WO97/23301, WO97/23302, WO97/23303, WO98/29191, WO99/12653, WO99/37406 y WO01/30506) y es capaz de operar a frecuencias superiores a los 100 Hz.

Las técnicas de proyección por detonación de alta frecuencia utilizan los flujos de gases producidos durante las explosiones o detonaciones cíclicas para acelerar y proyectar el material de recubrimiento y difieren de las técnicas de detonación a baja frecuencia, conocidas como D-Gun (3,004,822 A), en la ausencia de válvulas mecánicas u otros elementos móviles, consiguiéndose el comportamiento pulsado a partir de la propia dinámica de los fluidos, a partir de un suministro continuo de gases. De esta manera, se consiguen explosiones de alta frecuencia, controlables electrónicamente, que pueden superar los 100 Hz frente a las frecuencias de un proceso D-Gun que trabaja entre 1 y 10 Hz. En consecuencia, la posibilidad de controlar la frecuencia de las explosiones en el rango de 1 a 100 Hz permite conseguir una mayor productividad con estas técnicas.

Adicionalmente, estas técnicas permiten la generación de explosiones de alta o baja temperatura usando gases de combustión como metano y gas natural o bien gases del tipo propano, propileno, etileno o acetileno, usando mezclas ricas en oxígeno y controlando la cantidad de gases que intervienen en cada explosión. Esto concede una gran versatilidad al proceso de proyección por detonación de alta frecuencia (HFPD), permitiendo la deposición de materiales de todo tipo, desde aleaciones metálicas a cerámicas, consiguiendo una buena adherencia y compactación.

Por contraposición a los procesos continuos, la transitoriedad inherente a los procesos discontinuos de proyección introduce un elemento temporal en la distribución de temperatura y velocidad de la llama en una sección determinada de la misma, de forma que las pistas de proyección presentan un perfil bidimensional que varía a lo largo de la dirección de desplazamiento de la pistola, como consecuencia del solapamiento producido por el material depositado en cada disparo. En concreto, en cada disparo o explosión de un proceso discontinuo, se produce una zona de recubrimiento, situada en una parte de la superficie a recubrir opuesta al chorro de combustión, de forma que el desplazamiento relativo entre la pistola (chorro de combustión) y el sustrato o pieza a recubrir produce sucesivas zonas de recubrimiento en la superficie del sustrato o pieza, estando las zonas de recubrimiento desplazadas entre sí una distancia correspondiente al desplazamiento entre la pistola y el sustrato o pieza entre dos detonaciones sucesivas, de forma que las sucesivas zonas de recubrimiento se van solapando (solapamiento transversal) parcialmente para constituir una primera pista de proyección.

Para recubrir toda la superficie del sustrato, es necesario describir trayectorias tridimensionales que comprenden el desplazamiento en una primera dirección (que genera la primera pista de proyección citada), al menos un desplazamiento que comprende un desplazamiento en una segunda dirección, que puede ser perpendicular a la primera dirección, y un nuevo desplazamiento según una dirección sustancialmente paralela a la primera dirección de desplazamiento, obteniéndose al menos una segunda pista de proyección. Los dos desplazamientos según direcciones paralelas se realizan con un cierto grado de solapamiento (solapamiento lateral) entre la primera pista y la, al menos una, segunda pista de proyección y así sucesivamente entre cada pista de proyección y una pista posterior contigua hasta completar una pasada mediante la cual se ha cubierto toda la superficie a recubrir del sustrato o pieza. El recubrimiento se completa con un movimiento de retroceso entre la pistola y el sustrato y la repetición de los desplazamientos según la primera y segunda dirección, obteniendo pistas de proyección que se superponen sobre las pistas de proyección de la pasada anterior. Se realizan diversas pasadas hasta obtener el espesor adecuado para el recubrimiento a obtener.

Dentro de la amplia variedad de técnicas de proyección térmica por procesos continuos actualmente disponibles, los procesos de proyección por plasma son empleados por excelencia a nivel industrial para la deposición de materiales cerámicos refractarios. Sólo la alta densidad energética lograda con estos procesos hace posible el procesamiento de materiales de naturaleza refractaria con altos rendimientos. Los procedimientos comúnmente usados son la proyección por plasma en vacío (VPS), proyección de plasma a baja presión (LPPS) y proyección de plasma en condiciones atmosféricas (APS). Aunque la proyección en atmósfera controlada (VPS y LPPS) supone ciertos beneficios en relación a los espesores mínimos logrados y la densidad del recubrimiento, estos procedimientos presentan el inconveniente de su alto precio y baja productividad, así como las limitaciones dimensionales para las piezas a tratar derivadas de la necesidad de utilizar cámaras de vacío. Por este motivo, la proyección por plasma en condiciones atmosféricas (APS) ha encontrado comparativamente un mayor campo de aplicación industrial. Sin embargo, las velocidades de flujo gaseoso generadas por los sistemas de plasma resultan en general moderadas (100-200 m/s), dando lugar a recubrimientos con densidades y/o adherencias insuficientes para muchas aplicaciones industriales. Se han explorado con éxito algunas estrategias para aumentar

la densidad de estos recubrimientos, como la posterior sinterización mediante una técnica conocida como HIP (prensado isostático en caliente) y la fusión de la superficie del recubrimiento mediante un tratamiento localizado con plasma (US-6180260) o con radiación láser, entre otros. Todas estas alternativas conllevan, sin embargo, una prolongación de la cadena de producción, por lo tanto, un aumento de los costes del procedimiento.

5 Además, el alto punto de fusión y la baja conductividad de las cerámicas refractarias limitan el procesamiento de estos materiales por medio de técnicas convencionales de combustión continua. Tradicionalmente, sólo los sistemas de combustión de baja velocidad, operados con acetileno como gas combustible, han encontrado alguna clase de aplicación industrial.

10 Sin embargo, existe un interés creciente en el uso de técnicas de combustión continua de alta velocidad tales como la combustible con oxígeno a alta velocidad (HVOF) y la detonación pulsada (D-Gun), para mejorar la calidad, la compactación y la dureza del recubrimiento cerámico; aunque existen muy escasas referencias exitosas de este enfoque. La limitación de estas técnicas se centra en el corto tiempo de residencia de las partículas del material de recubrimiento en la llama (chorro de combustión), y en consecuencia, el calentamiento deficiente de las mismas. La aceleración de partículas del material de recubrimiento sin fundir en la llama resulta en un efecto de granallado sobre el material previamente depositado, lo que impide una formación eficaz de la capa de recubrimiento.

15 Mediante la técnica de proyección por detonación pulsada a alta frecuencia (HFPD) es posible lograr el calentamiento deseado de las partículas cerámicas mediante la combinación de mezclas gaseosas altamente energéticas y parámetros de proceso que resulten en tiempos de residencia lo suficientemente largos. En este proceso, se usan explosiones cíclicas para calentar y acelerar las partículas del polvo de recubrimiento, distribuidas con la mezcla explosiva en una nube dentro del cañón de la pistola. De esta forma se puede conjugar de forma única, una elevada velocidad de las partículas del material de recubrimiento durante la proyección (resultado de las explosiones), con un grado de fusión de las mismas adecuado para la construcción del recubrimiento; dando como resultado recubrimientos de elevada densidad, compactibilidad y adherencia.

20 Una ventaja importante de la técnica de proyección por detonación pulsada a alta frecuencia (HFPD) viene determinada por la baja carga energética transmitida al sustrato durante el proceso de deposición. En los procesos convencionales de proyección por plasma, la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del sustrato y del recubrimiento puede dar origen a importantes tensiones residuales en el recubrimiento y en la interfaz con el sustrato, limitando el espesor de la capa que puede ser depositada en cada pasada de la pistola sobre el sustrato sin que se produzca el deslaminado de la misma. Adicionalmente, la velocidad mínima relativa a la que puede moverse la pistola con respecto a la pieza o sustrato a recubrir sin ocasionar su sobrecalentamiento, está condicionada por la geometría de la misma. En el caso especial de la deposición de materiales cerámicos, esta problemática suele ser aún más crítica. A diferencia de los procesos continuos, el calor generado por los procesos de detonación pulsada es transmitido al sustrato en cantidades discretas, dando como resultado una menor transferencia total de energía a la pieza recubierta. Esto se refleja de una manera positiva en el nivel de tensiones residuales del sistema recubrimiento/sustrato, haciendo posible depositar en cada pasada ("pass") espesores superiores a los logrados con los procesos de plasma convencionales. Esto se traduce en que, con un proceso de combustión pulsada, el espesor requerido en el recubrimiento funcional final se puede lograr con un número menor de pasadas.

25 Fagoaga y col (ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; FAGOAGA I ET AL: "Properties of Al₂O₃ Coatings Sprayed by HFPD") divulga un recubrimiento cerámico que comprende alúmina y se realiza mediante un procedimiento de HFPD. Un procedimiento HFPD difiere de un procedimiento de detonación pulsado normal en que implica frecuencias de deposición superiores a 10Hz. El desplazamiento transversal de los ejemplos mostrados en el documento de Fagoaga es de 40cm/s, lo que significa un desplazamiento superior al que se usa en la presente solicitud.

30 El documento W02006042872 divulga un procedimiento HFPD para aplicar un recubrimiento metálico y el mismo procedimiento para aplicar un recubrimiento cerámico sobre el anterior. El documento instruye sobre enunciados generales del proceso y da un ejemplo en el que los parámetros de procedimiento se eligen para obtener recubrimientos cerámicos de alta densidad. El documento US2003196600 también divulga un procedimiento para aplicar un recubrimiento mediante un dispositivo de deposición pulsada de alta frecuencia. El material de recubrimiento adecuado para el procedimiento no está limitado y puede seleccionarse entre cerámica, compuesto metálico, aleaciones, etc.

35 Higuera y col. ("Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a CoNiCrAlY coating" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, Países Bajos, vol. 200, Nº 18-19, 8 de mayo, 2006) anticipa el uso de un procedimiento HFPD para realizar un recubrimiento metálico. No obstante, el documento también describe que el mismo puede usarse con polvo cerámico para obtener recubrimientos densos. El documento de Saravan y col. ("Experimental design and performance analysis of alumina coatings deposited by a

detonation spray process" JOURNAL OF PHYSICS D. APPLIED PHYSICS, vol. 34, 2001, páginas 131-140) se refiere al uso de sistemas de detonación pulsada para proyectar alúmina. El documento instruye que el ajuste de parámetros debe realizarlo una persona experta con el fin de obtener el resultado final deseado: espesor del recubrimiento, densidad, etc. El documento W002075004 divulga un procedimiento D-Gun para proyectar polvos de metal-circonia. El documento instruye sobre como se realiza el control del desplazamiento transversal de la pistola con relación al sustrato para obtener un patrón determinado de rociados de solapamiento de material proyectado para controlar el espesor homogéneo del recubrimiento.

Hoy día el interés por los recubrimientos de base cerámica se ha ampliado a múltiples sectores industriales, siendo pocas las áreas de actividad en las que no podamos encontrar ejemplos de aplicación. Sin embargo, la industria viene demandando unas mayores prestaciones técnicas, junto a unos costes de implementación reducidos, en una dinámica de continua mejora de la productividad y calidad de los productos fabricados. Se entiende, pues, el interés de las técnicas de proyección como la descrita en esta invención, para depositar recubrimientos de máxima calidad con unas características de productividad ventajosas en relación a procesos alternativos.

Los recubrimientos cerámicos más empleados industrialmente pertenecen a la familia de los óxidos cerámicos como la ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , CeO_2 , Sc_2O_3 , MnO , y/o mezclas de los mismos.

La alúmina (Al_2O_3) es conocida por su carácter refractario, resistencia a la corrosión y dureza, siendo usada para aplicaciones de protección superficial frente al desgaste en ambientes agresivos (corrosión, temperatura,...). También son conocidas las composiciones que incluyen porcentajes variables de TiO_2 , SiO_2 , MgO , entre otros óxidos, para mejorar prestaciones concretas o responder a las necesidades de aplicaciones más específicas. Además, una de las aplicaciones de mayor relevancia industrial de la alúmina se encuentra en su carácter dieléctrico, como aislante eléctrico, siendo preferentemente Al_2O_3 de alta pureza el material preferente. En todas estas aplicaciones la densidad, compactibilidad y adherencia de los recubrimientos presenta una importancia primordial para su comportamiento funcional. Así, una capa de alúmina densa, compacta y libre de defectos constituye no sólo una barrera frente a la penetración de agentes corrosivos, sino que presenta mayor dureza y cohesión interna, resultando en una mayor resistencia al desgaste. Por otra parte, la resistividad eléctrica y la capacidad de aislamiento de un recubrimiento de alúmina son proporcionales a su densidad, siendo factible emplear menores espesores de capa cuanto mayor sea la calidad y compacidad del recubrimiento.

Otra cerámica de gran relevancia industrial es el Cr_2O_3 , en algunos casos con presencia de TiO_2 o SiO_2 en porcentajes menores, como material de extrema resistencia al desgaste y óptimas cualidades de fricción o deslizamiento. Todo ello junto a una notable resistencia a la corrosión hace que sea el material de selección en gran cantidad de aplicaciones mecánicas (ejes de bombas, casquillos, cierres mecánicos, vástagos,...). Una de las aplicaciones más conocidas es la formación de cilindros para impresión, en los cuales una capa de Cr_2O_3 sufre un tratamiento por láser, para generar una estructura específica adecuada al arrastre y distribución de las tintas de impresión. Uno de los requerimientos fundamentales es la calidad de la capa de Cr_2O_3 , en términos de dureza, compactibilidad y adherencia, para poder abordar el tratamiento por láser de la misma. Aquí, una problemática específica hace referencia a la presencia de partículas metálicas dentro del recubrimiento, fenómeno común en la proyección por plasma como consecuencia de la fusión de partículas de los electrodos, lo que puede dar lugar a que durante el tratamiento por láser el recubrimiento sea destruido en su conjunto. Por todo ello, el interés en la obtención de recubrimientos extremadamente resistentes al desgaste se complementa con el carácter "limpio" de un proceso de combustión como el incluido en el invento, donde se carece de electrodos y por tanto de la contaminación metálica que éstos producen.

La alta conductividad iónica del oxígeno en la circonia estabilizada con itria (ZrO_2)(Y_2O_3) a altas temperaturas es conocida desde hace muchos años y ha hecho de este material uno de los conductores aniónicos más estudiados, motivado por su interés en la fabricación de electrolitos en células combustibles sólidas (SOFC). El electrolito constituye un componente esencial en el funcionamiento de las celdas unitarias, y por consiguiente en el rendimiento y eficiencia de la pila combustible en conjunto. Durante los últimos años, el desarrollo de este sector tecnológico se ha impulsado por la necesidad de reducir los costes de producción y aumentar la durabilidad de las celdas. La principal estrategia para lograr una reducción de los costes, se ha basado en la implementación de materiales novedosos de bajo coste y la simplificación de las técnicas de procesamiento. En respuesta a la necesidad de mejora de las prestaciones a largo plazo, la principal tendencia ha sido reducir la temperatura de operación del sistema. Para lograr este objetivo sin sacrificar la potencia producida por el sistema, es necesario entre otras cosas que el electrolito posea una alta conductividad iónica y su espesor sea el mínimo posible para reducir las pérdidas eléctricas. Adicionalmente, la estrategia de fabricación del mismo debe ser compatible con el resto de los componentes de la celda (ánodo, cátodo, soporte, conductores, sellado, geometrías...). En la práctica se requieren espesores entre 10 y 50 μm , lo que supone una importante dificultad tecnológica considerando que el electrolito debe mantener su impermeabilidad al flujo gaseoso de hidrogeno/fuel hacia el cátodo.

En este contexto, las técnicas de proyección térmica constituyen por su simplicidad, una de las opciones con

mayor potencial. Las condiciones energéticas logradas con los procesos convencionales de proyección por plasma hacen posible la deposición de capas cerámicas de elevada densidad, sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores a la deposición. Procedimientos de este tipo se describen en las patentes US2004018409, WO03075383 y EP0481679. Sin embargo, en función de las expectativas económicas previstas para la inserción de la tecnología de la células combustibles tipo SOFC, la reducción del coste logrado con estas técnicas de proyección sigue siendo insuficiente. Además, la alta densidad energética requerida para lograr la fundición del material cerámico conlleva a una importante transferencia térmica al sustrato a recubrir durante el proceso de deposición; lo que limita la geometría del sustrato susceptible a ser recubierto. Otros desarrollos se basan en el empleo de técnicas más sofisticadas como la deposición física de vapor (PVD) (patente US60076839), cuya aplicación es limitada por el alto coste de estos procesos.

En cualquier caso, en la actualidad no se conoce ningún procedimiento que permita la obtención de capas delgadas de circonia con altas productividades, alta densidad y reducido precio, y que a su vez sea compatible con los sustratos metálicos porosos usados comúnmente como soporte para la fabricación de las celdas unitarias. El procedimiento objeto de la invención supera las limitaciones de los procesos de deposición antes descritos, al usar un proceso de detonación pulsada sencillo y de bajo coste, con el que los requerimientos de espesor y densidad para la fabricación del electrolito se logran en una sola pasada de la pistola sobre el sustrato, sin necesidad de ningún tratamiento térmico posterior. Adicionalmente, el bajo volumen de gases involucrados en el proceso de detonación pulsada hace posible el procesamiento de sustratos sensibles a deformación o descomposición química como resultado de la carga térmica transferida durante el proceso de deposición con técnicas de proyección térmica convencionales.

Por otro lado, los recubrimientos de circonia parcialmente o totalmente estabilizada son usados habitualmente como aislante térmico o barrera térmica para la protección de componentes metálicos en ambientes de altas temperaturas, como por ejemplo en diversos componentes de una turbina de gas. En la práctica, estos recubrimientos son depositados mediante técnicas de proyección térmica, en especial mediante LPPS y APS, y mediante técnicas de deposición de fases gaseosas, especialmente por deposición de vapor asistida por electrones (EB-PVD). Aparte del factor económico, la aplicabilidad de cada uno de estos procesos está condicionada por las características intrínsecas del recubrimiento resultante, como lo son la porosidad, la morfología de los granos/lamelas y su cohesión interna. En el caso de las aplicaciones cubiertas por las técnicas de proyección por plasma, existe un interés creciente en mejorar la resistencia al desgaste de los recubrimientos en condiciones extremas de temperatura, habitualmente limitada por su baja compactibilidad.

A este respecto, los recubrimientos de circonia logrados con el procedimiento objeto de la invención, presentan unas características de dureza y densidad muy superiores a las logradas con procesos convencionales de proyección térmica por plasma en condiciones atmosféricas. La elevada compactibilidad de los recubrimientos de circonia depositados mediante el procedimiento descrito conlleva a elevadas prestaciones contra la erosión, que podrían contribuir a generar nuevas aplicaciones para estos materiales y afianzar el uso de las técnicas de proyección térmica.

Aparte de su aplicación en electrolitos sólidos y barreras térmicas, la circonia presenta una amplia gama de aplicaciones gracias a sus propiedades. Entre las aplicaciones en las que podrían tener un uso los recubrimientos generados con el procedimiento de la invención, se encuentran las vinculadas con: a) la protección de moldes o piezas en contacto con metales fundidos, b) la fabricación de componentes piezoeléctricos, condensadores, piroeléctricos, c) cerámicas estructurales, d) elementos cerámicos de calentamiento y e) sensores de oxígeno.

Descripción de la invención

El procedimiento objeto de la invención permite obtener recubrimientos cerámicos de alta densidad, utilizando para ello técnicas de detonación pulsada de alta frecuencia HFPD según las reivindicaciones adjuntas.

El procedimiento de la invención puede comprender producir al menos un desplazamiento relativo entre el chorro de combustión y el sustrato o pieza que comprende

un desplazamiento según una segunda dirección de desplazamiento, y a continuación,

un desplazamiento, según una dirección sustancialmente paralela a la primera dirección de desplazamiento,

produciendo al menos una segunda pista de proyección, solapada lateralmente con la primera pista de proyección, siendo el solapamiento lateral entre la primera pista y la segunda pista inferior al 10 % de la superficie de la primera pista.

La segunda dirección de desplazamiento puede ser sustancialmente perpendicular a la primera dirección de solapamiento.

La primera pista y la al menos una segunda pista pueden constituir un recubrimiento con un espesor superior a 30 micrómetros. Este recubrimiento puede obtenerse en una única pasada, es decir, que no es necesario realizar nuevas pasadas que se superponen sobre la primera o la segunda pista obtenidas. De esta forma, se reducen el número de interfaces, y con ello la densidad de defectos volumétricos incluidos en el recubrimiento final.

- 5 Como se ha dicho, los procesos de proyección por detonación pulsada de alta frecuencia se caracterizan por un patrón de deposición en forma de “discos” originados en cada explosión. Por las razones que se explican más adelante, estos discos tienen un perfil que, dependiendo de los materiales aportados y de sus condiciones de proyección, presentan mayores o menores gradientes de espesor y densidad desde la zona central hasta los extremos. Con los materiales más refractarios, caso de YSZ (ZrO_2):(Y_2O_3), es posible generar discos con
10 geometría fundamentalmente cilíndrica, con valores de espesor y densidad muy uniformes en toda su superficie y transiciones muy abruptas de dichos valores en sus bordes.

En los procesos de proyección por detonación pulsada, la formación del recubrimiento es el resultado del solapamiento transversal de estos “discos”, además del solapamiento lateral entre tramos adyacentes del “camino o pista” de proyección (entre la primera y la segunda pista de proyección).

- 15 Para unos parámetros de suministro (gases y polvo) dados, la uniformidad del recubrimiento y el calor local transferido al sustrato dependen del grado de solapamiento total resultante de las condiciones cinemáticas de proyección, que son aquellas que permiten definir la posición y el movimiento relativo entre la pistola y el sustrato.

- Para la deposición de polvos cerámicos mediante la técnica de detonación a alta frecuencia HFPD, se requieren condiciones de detonación altamente energéticas que permitan la fusión del polvo cerámico. En concreto, se
20 utilizan gases de combustión a alta temperatura como el propano, propileno, etileno o acetileno mezclados con oxígeno como comburente para conseguir una detonación de alta temperatura y ambientes altamente oxidantes.

La frecuencia de las explosiones puede ser mayor de 40 Hz para mejorar la productividad del proceso y reducir el volumen de gases utilizados en cada explosión. Los polvos cerámicos se introducen en el cañón de la pistola de detonación en un punto contiguo a la cámara de detonación, para obligarles a atravesar toda la longitud del cañón.

- 25 La naturaleza refractaria de los polvos cerámicos, tiene como resultado que únicamente las partículas de tamaño adecuado que se encuentran en la zona central de la llama pueden ser fundidas. Como consecuencia de esto, se genera una transición abrupta entre la zona de la llama que transporta material de recubrimiento fundido, y la zona en la cual el calentamiento de las partículas es insuficiente para fundirlas, generándose de esta manera con cada explosión una zona de deposición en la superficie del sustrato que conforma discos bien definidos y uniformes,
30 rodeados por un anillo muy delgado de material mal adherido al sustrato. El espesor, tamaño y microestructura de estos discos, dependen de las propiedades físico-químicas del material de aporte y de los parámetros de deposición, por lo que su microestructura puede ser usada como herramienta principal para la optimización de parámetros de deposición.

- Como resultado de esta transición abrupta, el mecanismo de deposición de las partículas procesadas en el centro
35 de la llama compite con el mecanismo de granallado que llevan a cabo partículas sin fundir o semifundidas en la periferia de la llama. A velocidades transversales de la pistola relativamente altas (desplazamiento relativo grande entre el chorro de combustión y el sustrato), que generan un solapamiento transversal pequeño, el mecanismo de granallado domina sobre el de deposición, eliminando el material previamente depositado con la explosión anterior e impidiendo la formación del recubrimiento. De manera que la capa cerámica se puede formar sólo si la velocidad
40 transversal relativa de la pistola es lo suficientemente baja como para propiciar un solapamiento transversal elevado de los discos depositados con cada explosión, generándose así un “camino o pista” de proyección. El efecto de granallado resulta en este caso beneficioso para remover una porción de las partículas depositadas con la explosión previa, que por su baja condición energética alcanzan una adherencia insuficiente al sustrato; contribuyendo así a eliminar defectos volumétricos o “defectos de borde” (poros, grietas, entre otros) entre discos.

- 45 La velocidad transversal límite, por encima de la cual domina el proceso de granallado y no se genera recubrimiento, se puede relacionar con la morfología de los discos depositados en cada explosión. Para solapar discos pequeños, típicamente producidos con circonia totalmente estabilizada con itria, se requieren velocidades de proceso relativamente bajas. En contraste, los discos producidos con cerámicas menos refractarias como la circonia parcialmente estabilizada con itria o la Al_2O_3 son más grandes y gruesos, permitiendo emplear un mayor
50 rango de velocidades para conseguir su solapamiento y, por tanto, la generación del recubrimiento.

- Se puede lograr para cada material cerámico un mayor grado de compactación en el recubrimiento por debajo de la velocidad transversal límite a medida que se reduce dicha velocidad. El mayor grado de solapamiento transversal de los discos, contribuye por lo antes expuesto a la eliminación de defectos de borde entre discos, reduciendo así la densidad de defectos totales en el interior del camino o pista de proyección. Sin embargo, la
55 superficie de la pista de proyección resultante es una zona con alta densidad de defectos, ya que el material mal

5 adherido sobre los discos no es eliminado eficazmente por el efecto de granallado. En consecuencia, deberán evitarse un elevado solapamiento lateral de las pistas de proyección o la deposición de varias pasadas para reducir la densidad total de defectos en el recubrimiento. Un caso extremo se observa en la deposición de recubrimientos con materiales altamente refractarios como la YSZ, en los cuales la alta densidad de defectos superficiales de la pista de proyección impide la adhesión entre las capas generadas en cada pasada, e incluso la adhesión entre ellos mismos cuando el solapamiento lateral es muy elevado (> 50 %). En estos casos, es posible observar la separación entre las pasadas por medio de una simple inspección de la sección transversal del recubrimiento por microscopía óptica.

10 Por tanto, el procedimiento de proyección por detonación a alta frecuencia de la invención se basa en obtener un solapamiento transversal elevado (mayor del 60 %), un solapamiento lateral mínimo (inferior al 10 %), lo cual permite conseguir el recubrimiento final funcional (con el espesor necesario) en una única pasada. En concreto, se pueden conseguir espesores superiores a 30 micrómetros en una sola pasada.

15 En los ejemplos se presentan algunos recubrimientos logrados con tres materiales de importancia industrial tales como la circonia parcialmente estabilizada con itria $ZrO_2:Y_2O_3$, la alúmina Al_2O_3 y el óxido de cromo Cr_2O_3 , y procesados con velocidades transversales pistola-sustrato bajas, propiciando elevados índices de solapamiento transversal.

20 Por otro lado, la morfología de las partículas, y por tanto, la ruta de fabricación del polvo, juegan también un papel determinante en la morfología de los discos depositados en cada explosión. En particular, partículas angulares fabricadas por fusión y molienda, dan como resultado recubrimientos con un mayor grado de compactación, gracias a que sólo las partículas completamente fundidas son capaces de formar la capa. En contraste, las partículas esféricas fabricadas por aglomeración y posterior sinterización, son generalmente más fáciles de depositar, ya que sólo se requiere de una fusión/plastificación de la superficie de las mismas, para lograr que se adhieran al sustrato. Al impactar sobre la superficie del sustrato, dichas partículas se fraccionan dejando pequeños conglomerados de partículas sin fundir. Consecuentemente, los polvos aglomerados pueden ser procesados con un rango más amplio de parámetros, logrando por lo general mayores eficacias de deposición y, no obstante, dando como resultado recubrimientos de mayor porosidad.

Descripción de las figuras

30 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, una serie de figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se muestra lo siguiente:

La figura 1 muestra un esquema general de un "camino o pista" de proyección generado sobre un sustrato en un proceso de proyección térmica continuo.

La figura 2a muestra una representación esquemática del mecanismo de formación de un recubrimiento completo mediante un proceso de combustión térmica continuo.

35 La figura 2b muestra una representación esquemática del mecanismo de formación de un recubrimiento completo mediante un proceso de combustión térmica discontinuo.

La figura 3 muestra la morfología típica de las zonas de recubrimiento formadas por la deformación de las partículas del material de recubrimiento en procesos de proyección térmica en función de la temperatura y velocidad de las mismas.

40 La figura 4 muestra una vista general de zonas de recubrimiento, que conforman discos, de YSZ ($(ZrO_2):(Y_2O_3)$) obtenidos en condiciones estáticas con un proceso de proyección por detonación pulsada a alta frecuencia.

La figura 5 muestra una representación esquemática del efecto de la velocidad transversal de la pistola de proyección por detonación pulsada de alta frecuencia sobre el mecanismo de formación de la capa.

45 La figura 6 muestra la microestructura de un recubrimiento de ZrO_2 parcialmente estabilizada con Y_2O_3 (7 % en peso) obtenido según el procedimiento objeto de la invención.

La figura 7 muestra la microestructura de un recubrimiento de ZrO_2 totalmente estabilizada con Y_2O_3 (8 % mol.) obtenido según el procedimiento objeto de la invención.

La figura 8 muestra la estructura de un recubrimiento de Al_2O_3 obtenido según el procedimiento objeto de la invención.

50 La figura 9 muestra la estructura de un recubrimiento de Cr_2O_3 obtenido según el procedimiento objeto de la

invención.

Realización preferente de la invención

5 A continuación, se describen cuatro **ejemplos** de recubrimientos cerámicos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1

Se usó como material de recubrimiento lo siguiente: partículas angulares (-22,5 + 5 μm) de ZrO_2 parcialmente estabilizadas con 7 % en peso de Y_2O_3 (Amperit 825.0). La proyección se realizó mediante técnicas de detonación pulsada a alta frecuencia con los siguientes parámetros:

- 10
- Caudal de propileno (slpm): 50
 - Caudal de oxígeno (slpm): 180
 - Frecuencia (Hz): 60
 - Gas portador nitrógeno (slpm): 50
- 15
- Alimentación: 18 g/min, obteniéndose un recubrimiento de aproximadamente 40 μm de espesor en una sola pasada a una velocidad relativa de 5 cm/s.
 - Distancia de proyección (mm): 40

20 Con estos parámetros se obtuvo un recubrimiento con una dureza de 934 $\text{HV}_{0,3}$ y una porosidad inferior al 1 %. La microestructura de este recubrimiento se puede observar en la figura 6.

Ejemplo 2

Se usó como material de recubrimiento lo siguiente: partículas angulares (-25 μm) de ZrO_2 totalmente estabilizada con 8 % mol. Y_2O_3 (de Treibacher). La proyección se realizó mediante técnicas de detonación pulsada a alta frecuencia con los siguientes parámetros:

- 25
- Caudal de propileno (slpm): 50
 - Caudal de oxígeno (slpm): 180
 - Frecuencia (Hz): 60
 - Gas portador nitrógeno (slpm): 50
- 30
- Alimentación: 36 g/min, obteniéndose un recubrimiento de aproximadamente 130 μm de espesor en una sola pasada a una velocidad relativa de 5 cm/s.
 - Distancia de proyección (mm): 40
 - Pre calentamiento del sustrato a 200 °C

35 Con estos parámetros se obtuvo un recubrimiento con una dureza promedio de 944 $\text{HV}_{0,3}$ y una porosidad inferior al 1 %, cuya microestructura se observa en la figura 7.

Ejemplo 3

Se usó como material de recubrimiento lo siguiente: partículas angulares (-22 +5 μm) de Al_2O_3 . La proyección se realizó mediante técnicas de detonación a alta frecuencia con los siguientes parámetros:

40

- Caudal de propileno (slpm): 50
- Caudal de oxígeno (slpm): 180
- Frecuencia (Hz): 50
- Gas portador nitrógeno (slpm): 40
- Alimentación (g/min): 28
- Distancia de proyección (mm):

5

a: 40 mm, obteniéndose un recubrimiento de aproximadamente 300 μm de espesor en una sola pasada a una velocidad relativa de 5 cm/s.

10

b: 150 mm, obteniéndose un recubrimiento de aproximadamente 200 μm de espesor en una sola pasada a una velocidad relativa de 5 cm/s.

Con estos parámetros se obtuvieron recubrimientos con una porosidad inferior al 2 % y con una dureza promedio de: a) 1116 HV_{0,3}, cuya microestructura se observa en la figura 8 y b) 996 HV_{0,3}. Como se puede observar, la distancia de deposición puede afectar significativamente el grado de compactación de la capa, como resultado de la pérdida de energía de las partículas.

15

Ejemplo 4

Se usó como material de recubrimiento lo siguiente: partículas angulares (-22 +5 μm) de Cr₂O₃. La proyección se realizó mediante técnicas de detonación a alta frecuencia con los siguientes parámetros:

20

- Caudal de propileno (slpm): 50
- Caudal de oxígeno (slpm): 180
- Frecuencia (Hz): 50
- Gas portador nitrógeno (slpm): 40
- Alimentación (g/min): 36

25

- Distancia de proyección: 40 mm, obteniéndose un recubrimiento de aproximadamente 160 μm de espesor en una sola pasada a una velocidad relativa de 5 cm/s.

30

Con estos parámetros se obtuvieron recubrimientos con una dureza promedio de 1346 HV_{0,3} y una porosidad inferior al 1 %, cuya microestructura se observa en la figura 9.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos, que comprende:

5 introducir al menos un combustible y un comburente en una cámara de combustión, provista de al menos una salida,

generar en la citada cámara de combustión explosiones cíclicas de frecuencia superior a 10 Hz, que producen una combustión de dicho al menos un combustible y comburente que salen a través de la citada al menos una salida, en forma de chorro de combustión,

10 añadir al citado chorro de combustión un material de recubrimiento cerámico, de manera que dicho material de recubrimiento se mezcle con el chorro de combustión,

proyectar el chorro de combustión sobre un sustrato o pieza a recubrir con el material de recubrimiento que produce, en cada explosión, una zona de recubrimiento en una parte de la superficie a recubrir del sustrato o pieza opuesta al chorro de combustión,

15 producir un movimiento relativo entre el chorro de combustión y el sustrato o pieza a recubrir, según una primera dirección de movimiento, de forma que se produzcan sucesivas zonas de recubrimiento, en la superficie a recubrir del sustrato o pieza y estando las zonas de recubrimiento desplazadas entre sí una distancia correspondiente al movimiento entre el chorro de combustión y el sustrato o pieza entre dos detonaciones sucesivas, definiendo en las sucesivas zonas de recubrimiento una primera pista de proyección sobre el sustrato o pieza a recubrir,

20 **caracterizado** porque las condiciones cinemáticas del procedimiento se eligen de modo que se produzca un solapamiento entre las sucesivas zonas de recubrimiento superior al 60 % de la superficie de una zona de recubrimiento.

2.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos, según la reivindicación 1, que comprende producir al menos un movimiento relativo entre el chorro de combustión y el sustrato o pieza que comprende

un movimiento según una segunda dirección de desplazamiento, y a continuación,

25 un movimiento, según una dirección sustancialmente paralela a la primera dirección de movimiento,

produciendo al menos una segunda pista de proyección, solapada lateralmente con la primera pista de proyección, siendo el solapamiento lateral entre la primera pista y la segunda pista inferior al 10 % de la superficie de la primera pista.

30 3.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos, según la reivindicación 2, en el que la segunda dirección de movimiento es sustancialmente perpendicular a la primera dirección de movimiento.

FIGURAS

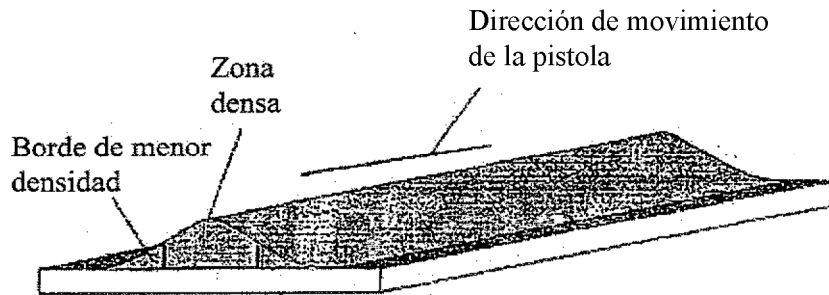


FIG. 1

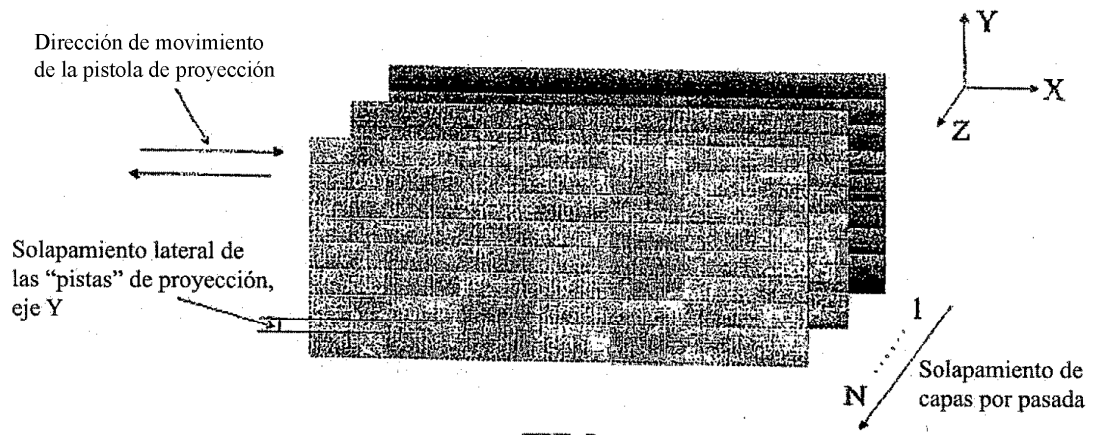


FIG. 2a

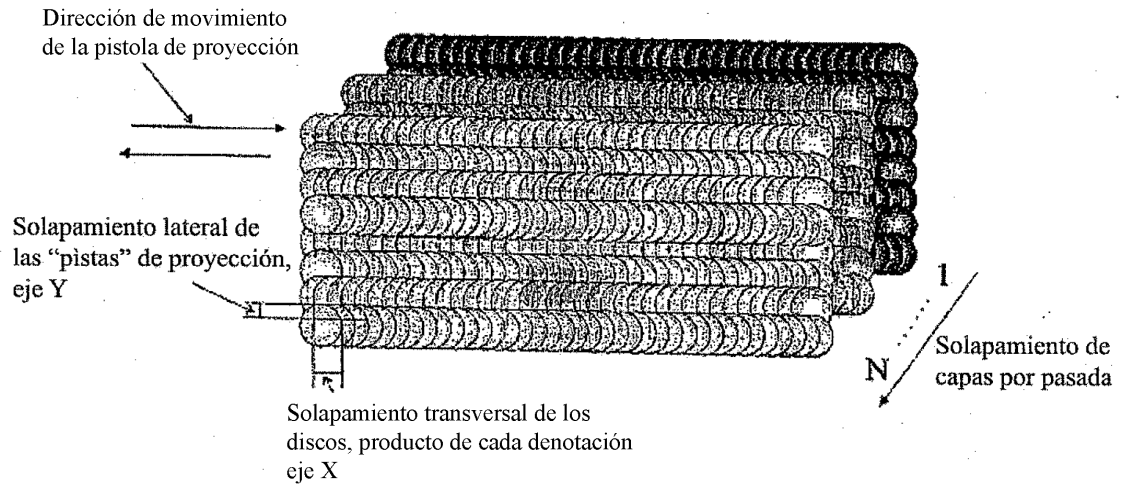


FIG. 2b

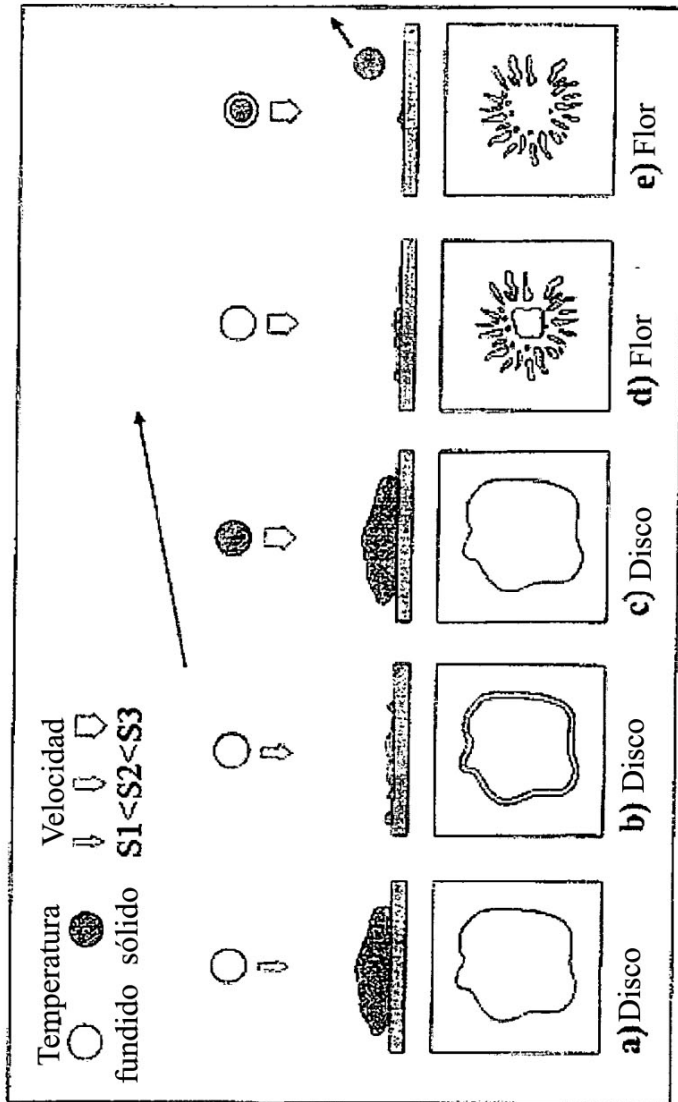


FIG. 3

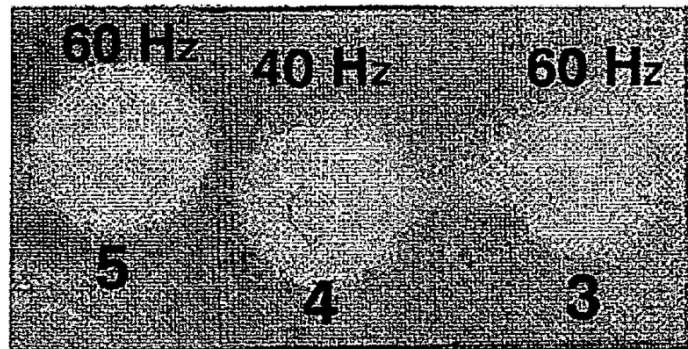
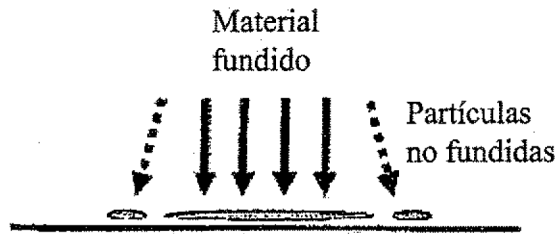
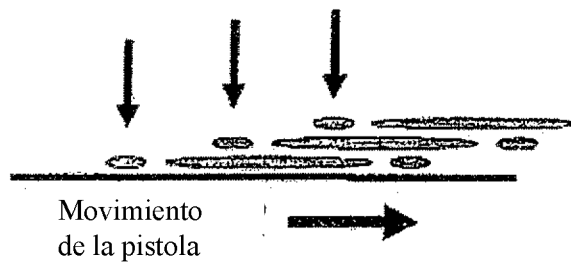


FIG. 4

a) Distribución geométrica de la llama



b) Granallado a velocidades altas



c) Mecanismo para la formación de la capa cerámica a velocidades bajas

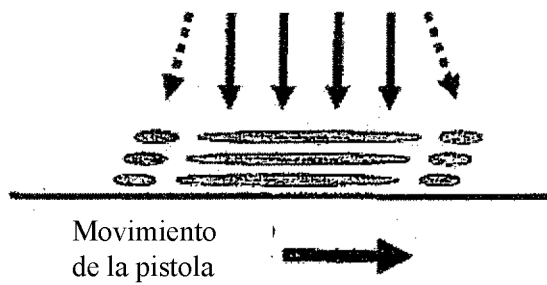


FIG. 5

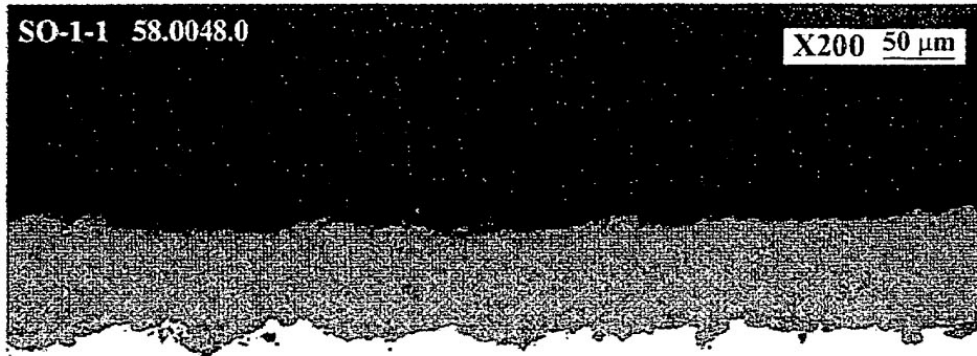


FIG. 6

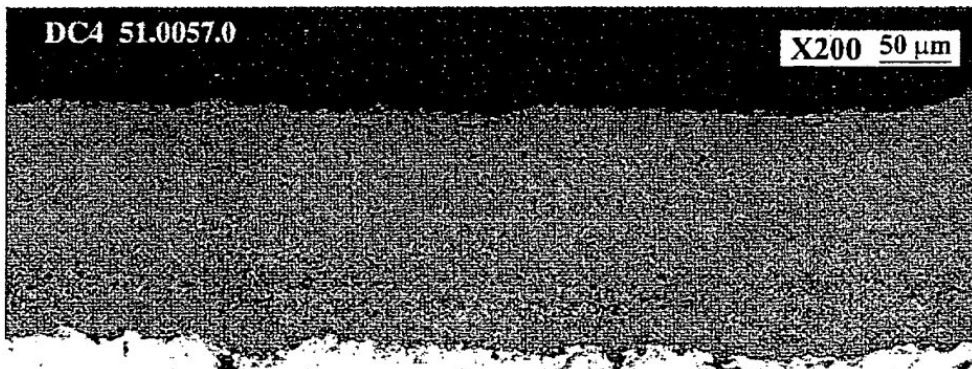


FIG. 7

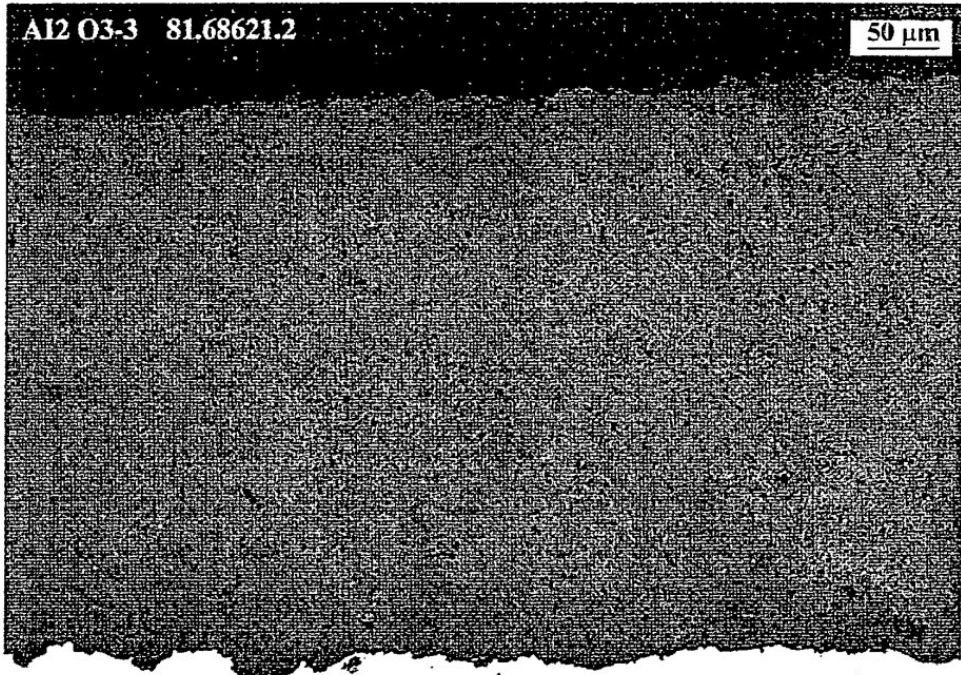


FIG. 8

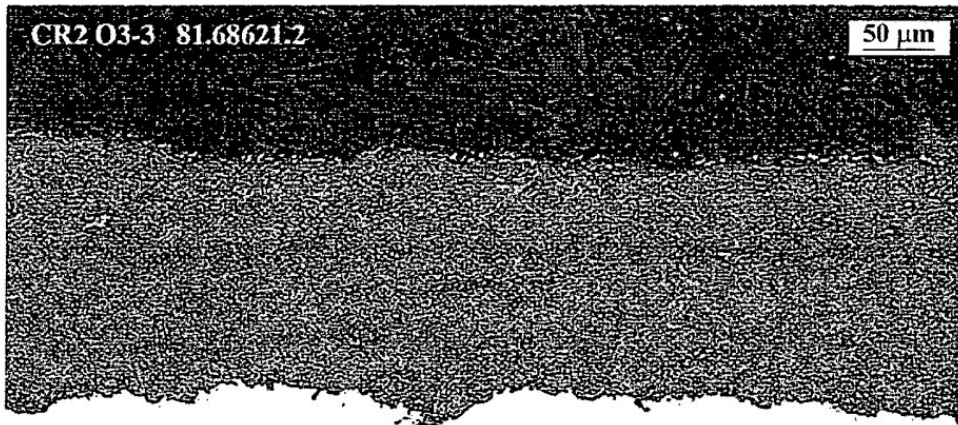


FIG. 9