

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 880**

51 Int. Cl.:

C23C 4/06 (2006.01)

C23C 4/04 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06748450 .1**

96 Fecha de presentación: **20.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1866455**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Composición de alimentación de pulverización térmica**

30 Prioridad:
28.03.2005 US 91879

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
Sulzer Metco Venture, LLC
1101 Prospect Avenue
Westbury, NY 11590, US

72 Inventor/es:
GOLLOB, David S.;
PIQUETTE, Thomas H.;
DERBY, James;
AL-SABOUNI, Omar Basil;
SCHMID, Richard Karl y
DOESBURG, Jacobus Cornelius

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 379 880 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

Composición de alimentación de pulverización térmica

5 La presente invención se refiere a (i) una composición que es útil como materia prima para un aparato de pulverización térmica, (ii) un método para enmascarar la materia prima para un aparato de pulverización térmica y (iii) un método para preparar estructuras de la materia prima que usa un aparato de pulverización térmica. La materia prima es particularmente preferida para crear un material cerámico que contiene revestimientos de material compuesto y estructuras fijas libres.

10

Antecedentes de la invención

15 Los materiales cerámicos que contienen materiales compuestos se han conocidos durante años se han sido sometidos a investigación profunda debido a sus combinaciones únicas de propiedades químicas, eléctricas, mecánicas y térmicas. Por ejemplo, se han usado ampliamente materiales cerámicos de matriz de metal que contienen revestimientos en los motores de turbina de gas. Otros materiales cerámicos basados en revestimientos se usan en la industria de semi-conductores. Con frecuencia, estos revestimientos se aplican mediante deposición del material cerámico que contiene los materiales compuestos sobre el sustrato usando métodos tales como la deposición de vapor física (PVD), deposición de vapor química (CVD), técnicas de pulverización térmica o cinética.

20 De manera general, véase la patente de Estados Unidos N°. 4.288.495 y la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. N°. 2003/0180565. Estos métodos de la técnica anterior para depositar un material cerámico que contiene un revestimiento de material compuesto con frecuencia requieren una gran cantidad de tiempo para depositar una pequeña cantidad de materia y son muy caros y requieren condiciones de procesamiento complejas.

25 También se han usado materiales cerámicos que contienen materiales compuestos para preparar estructuras tales como anillos para pistones o estructuras con forma de nido de abeja para su uso en los aparatos de purificación de gases de escape. Con frecuencia, estos materiales cerámicos que contienen materiales compuestos se preparan mediante conformación de un "cuerpo verde" y sometiendo el cuerpo verde a un secado con aire caliente a una combustión. De manera general, véase la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos N°. US 2003/0159619.

30

Además, para CVD, se producen estructuras de carburo de silicio principalmente por medio de sinterización o procesos unidos por reacción.

35 De manera tradicional, los componentes de carburo de silicio sinterizados se fabrican usando una mezcla de partículas de carburo de silicio, un coadyuvante de sinterización tal como boro o aluminio, y aglutinantes. Los aglutinantes permiten que el polvo se pueda verter y someter a compresión en el interior de un molde para formar un cuerpo verde con una resistencia apropiada para permitir la manipulación. Se usa un ciclo de curación a baja temperatura para la combustión lenta del aglutinante, y con el fin de garantizar protección frente al craqueo del cuerpo verde. Posteriormente, se coloca la pieza en el interior de un horno de temperatura elevada donde tiene lugar la sinterización. La presencia del coadyuvante de sinterización provoca que el cuerpo de carburo de silicio se contraiga (aproximadamente 20 %) a una temperatura de aproximadamente 2100 °C, sin el uso de presión externa. La estructura sinterizada final se encuentre relativamente libre de porosidad.

40

45 Los componentes de carburo de silicio enlazados por reacción consisten en partículas de carburo de silicio y silicio libre. La tecnología de fabricación tradicional usa una mezcla en forma de polvo de partículas de carburo de silicio, aglutinantes y posiblemente partículas de grafito que se someten a presión con arco, a presión elevada, para dar lugar a una forma que da lugar a un cuerpo verde de densidad relativamente elevada. El cuerpo se coloca en un horno a baja temperatura para el secado y el aglutinante experimenta combustión. Posteriormente, se coloca en cuerpo en el interior de un recipiente de grafito con silicio granular. Se cubre el recipiente y se coloca en el interior de un horno, que se calienta hasta aproximadamente 1600 °C. En estas condiciones, el silicio se vaporiza y se disipa hacia el interior del cuerpo para formar una estructura de carburo de silicio enlazado por reacción relativamente libre de porosidad. A diferencia de SiC sinterizado, los componentes de carburo de silicio enlazado por reacción no se contraen durante la fabricación. El artículo de B. Wielage et al., en Proc. of the item. Thermal Spray Conference 2001, p. 251 ff describe la fabricación de revestimientos de SiC por medio de IVOF, en la que se intercalan las partículas de SiC en el interior de una matriz de metal. El documento US-A-4.288.495 describe una composición en forma de polvo de carburo de silicio mezclado con silicio finamente dividido. Durante la pulverización por plasma, el SiC se divide en silicio y vapor de carbono.

50

55

60 Como en el caso del material cerámico que contiene revestimientos comentado anteriormente, los materiales cerámicos que contienen estructuras resultan caros y difíciles de fabricar debido a se requieren una gran cantidad de tiempo, energía e inversión de capital para convertir los materiales de partida en el producto final.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una materia prima térmica que se pueda usar para preparar un material cerámico que contiene materiales compuestos, es decir, revestimientos o estructuras fijas libres.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar una material prima para un aparato de pulverización térmica convencional que se puede usar para producir un material cerámico que contiene un material compuesto, es decir, un revestimiento o una estructura fija libre, de manera rápida, eficaz y simple.

- 5 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar, de forma rápida y eficaz, un material cerámico que contiene materiales compuestos, es decir, revestimientos o estructuras fijas libres, usando un aparato de pulverización térmica convencional.

Sumario de la invención

10 Los objetivos anteriormente mencionados y otros objetivos de la presente invención se consiguen por medio de una composición de material que comprenden conglomerados que contienen partículas cerámicas. De manera más específica, los conglomerados comprenden carburo de silicio, silicio y un aglutinante.

15 Los conglomerados también pueden contener otros componentes dependiendo de las propiedades o uso deseados para el producto final. Los conglomerados pueden presentar cualquier forma tal como esférica, cilíndrica, angular, irregular o combinaciones de las anteriores. La distribución de tamaño de los conglomerados varía dependiendo del tipo de aparato de pulverización térmica empleado. Es importante que los conglomerados formen una composición que fluye libremente que pueda ser alimentada en el interior de un aparato de pulverización térmica. Por ejemplo, se puede establecer un material que fluye libre de acuerdo con ASTM B213-03, que se incorpora por referencia en el presente documento.

25 El tamaño de partícula de los componentes de los conglomerados, es decir carburo de silicio, el silicio y el aglutinante, debe ser menor que el tamaño medio de partícula de los conglomerados.

30 Los conglomerados se pueden formar por medio de mezcla de carburo de silicio, silicio, el aglutinante y cualquier otro componente deseado, con o sin fluido o líquido de granulación, para formar los conglomerados que fluyen libremente. Si se emplea el fluido de granulado, éste puede ser agua, un disolvente orgánico o una combinación de agua y disolvente orgánico. Se debe retirar el fluido de granulado durante o después de la formación del conglomerado, no obstante, pueden permanecer cantidades limitadas o residuales en los conglomerados.

35 También se puede formar el conglomerado por medio de métodos en seco tales como compresión de carburo de silicio, silicio y aglutinante y cualquier otro componente deseado seguido de molienda posterior o una etapa de tamizado para romper la masa sometida a compresión dando lugar a conglomerados más pequeños que fluyen libremente.

40 Una vez que se han formado los conglomerados que fluyen libremente, se pueden introducir en el interior de un aparato de pulverización térmica y se pueden pulverizar sobre un substrato para formar un revestimiento o depósito estructural. En una realización, se pulverizan los conglomerados sobre el substrato deseado en una atmósfera controlada; preferentemente, pero no necesariamente, una atmósfera libre de oxígeno, tal como una atmósfera rica en nitrógeno o argón. La estructura resultante exhibe una distribución relativamente uniforme u homogénea de carburo de silicio y silicio.

45 Debido a que la presente invención permite la preparación de materiales cerámicos que contienen estructuras de material compuesto de forma bastante rápida y fácil en comparación con la técnica anterior, la presente invención presenta la ventaja añadida de ser capaz de variar de forma rápida y sencilla la composición de la estructura final. Por ejemplo, por medio de pulverización de composiciones de conglomerados distintas y separadas, en momentos diferentes en los que cada composición de conglomerado distinta y separada presenta una cantidad única de material cerámico u otro componente, se puede obtener una estructura con capas variables de material cerámico. 50 Dicha estructura multi-laminar es particularmente útil para revestimientos y materiales que precisan propiedades físicas y mecánicas variables dentro de la misma estructura.

Descripción detallada de la invención

55 El carburo de silicio de los conglomerados puede comprender partículas que presentan una distribución de tamaño mono-modal o multi-modal que es menor que la distribución de tamaño medio del conglomerado. Los tamaños de partícula típicos de material cerámico varían de aproximadamente 0,1 µm a aproximadamente 200 µm, preferentemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm. De manera adicional, se pueden incluir los siguientes materiales cerámicos: boruro de circonio, boruro de niobio, nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de aluminio y nitruro de tántalo. 60

De acuerdo con la invención, el material cerámico es carburo de silicio (SiC). Algunos de los suministradores de SiC son HC Stark, Superior Graphite y Panadyne, Inc. Otros materiales cerámicos resultan conocidos para las personas expertas en la técnica tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos N°. 6.436.480 y las Solicitudes de Patente Publicadas de Estados Unidos Nos. 2003/0159619 y 2003/0180565 que se incorporan por referencia en el presente documento. 65

Igual que el componente cerámico, es decir, el carburo de silicio comentado anteriormente, el silicio (en ocasiones denominado en la técnica como fase de matriz o fase de matriz de metal) puede comprender partículas mono-modales o multi-modales que presentan una distribución de tamaño menor que el tamaño medio de partícula del conglomerado. El silicio es un componente de material de semi-conductor. De manera adicional, también se pueden incluir los siguientes materiales: aluminio, boro, berilio, circonio, hafnio, titanio, cobalto, níquel, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo, hierro, cromo o combinaciones de los anteriores.

Algunos suministradores comerciales de silicio son Atlantic Equipment Engineers, Panadyne, Inc. y STI. Resulta deseable que el componente de material se plastifique o se someta a licuefacción, pero que no sublime, durante el proceso de pulverización térmica.

El componente de aglutinante de los conglomerados puede ser de cualquier tipo de aglutinante conocido comúnmente en la industria. El aglutinante puede ser cualquier material que coadyuve en la formación de los conglomerados. Algunos aglutinantes bien conocidos son polivinil pirrolidona, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, polimetacrilato, poli(acetato de vinilo), metilcelulosa, carbonil metilcelulosa, etilcelulosa, celulosa microcristalina, gomas, almidones, azúcares, látex, ceras o combinaciones de los anteriores. Es preferible que el aglutinante contenga carbono o silicio y que el aglutinante sea soluble en agua o una cera. Ejemplos de aglutinantes preferidos son jarabe de maíz disponible con el nombre comercial de KARO™ de Sysco, o metilcelulosa de carbono (CMC) disponible con el nombre comercial de METHOCEL A4C de DOW Chemical.

Dependiendo del producto final deseado, se pueden incorporar componentes adicionales a los conglomerados. Los componentes adicionales, igual que los componentes anteriormente mencionados, pueden comprender partículas mono-modales o multi-modales que presentan una distribución de tamaño menor que el tamaño medio de partícula del conglomerado. Uno de los posibles componentes adicionales puede ser un carbono insoluble tal como antracita, negro de carbono, grafito, nanotubos de carbono, fullereno de buckminster o combinaciones de los anteriores. Otros componentes adicionales pueden ser lubricantes, sustancias de deslizamiento, coadyuvantes de flujo, dispersantes, tensioactivos o agentes anti-espumantes, que se discuten a continuación. Otros componentes adicionales pueden ser otros tipos de materiales cerámicos o fase de matriz para modificar las propiedades de la estructura deseada de material compuesto. Otros ejemplos de posibles aditivos de los conglomerados son partículas sólidas de lubricante tales como grafito, agentes que forman poros en la estructura final de material compuesto cerámico, o materiales que mejoran las propiedades tribológicas de la estructura final de material compuesto cerámico. De manera alternativa, el lubricante sólido, el material formador de poros o los aditivos tribológicos se pueden incorporar al sustrato sobre el cual se pulveriza el material cerámico que contiene conglomerados como se ha comentado anteriormente.

Las cantidades de los componentes individuales en los conglomerados pueden variar dependiendo del uso deseado del material cerámico final que contiene la estructura de material compuesto. Típicamente, los conglomerados comprenden aproximadamente 22-29 % en peso del componente de material cerámico, preferentemente 30-97 % en peso y del modo más preferido 50-95 % en peso del los conglomerados. Típicamente, los conglomerados también pueden comprender aproximadamente 15 % en peso o menos del aglutinante, preferentemente aproximadamente 10 % en peso o menos del aglutinante y del modo más preferido aproximadamente 5 % en peso o menos del aglutinante. El equilibrio del conglomerado comprende los materiales semi-conductores metálicos que no subliman y cualesquiera otros aditivos. Típicamente, el material metálico o semi-conductor comprende aproximadamente 65 % en peso o menos, preferentemente aproximadamente 35 % en peso o menos y del modo más preferido aproximadamente 20 % en peso o menos.

Los conglomerados pueden estar preparados por medio de cualquier técnica conocida en la industria tal como técnicas de granulación en húmedo o técnicas de granulación en seco. Si se emplea una técnica de granulación en húmedo, el fluido de granulado para formar la masa húmeda puede ser agua, un disolvente orgánico o una combinación de agua y un material orgánico. El fluido de granulado debe ser capaz de dispersar los componentes individuales de los conglomerados. Se puede emplear un dispersante o tensioactivo en las técnicas de granulado en húmedo para coadyuvar la dispersión de los componentes individuales de los conglomerados. Se puede emplear también un agente anti-espumante durante la granulación en húmedo para evitar la creación de espuma o de burbujas durante la mezcla de los componentes individuales con el fluido de granulación.

En una realización de la presente invención, los cuatro componentes principales del proceso de formación del conglomerado, 1) el líquido; 2) el componente de material cerámico que sublima; 3) el material metálico o semi-conductor que no sublima; y 4) el aglutinante, se mezclan juntos para formar una suspensión o pasta. Posteriormente, se seca la suspensión o pasta. Dependiendo de la consistencia y/o la viscosidad de la suspensión o pasta, se puede secar la mezcla de los cuatro componentes principales por medio de cualquier método. Por ejemplo, si la suspensión presenta una viscosidad que permite el bombeo de la misma, se puede secar por pulverización la suspensión mediante pulverización de la suspensión en el interior de una cámara y secado de la suspensión pulverizada con el uso de un gas de secado tal como aire. También se puede usar en la presente invención un número de variaciones del proceso de secado por pulverización que resulta bien conocido en la técnica. Ejemplos de dispositivos de secado por pulverización que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se

encuentran limitados a, un dispositivo de secado inferior de tipo Niro o un PSD52 modelo APV.

5 Un segundo método de secado implica colocar la suspensión o pasta en el interior de un cuenco de revestimiento y mezclar y secar la suspensión o pasta para dar lugar a un polvo. Otro método de secado implica colar la suspensión en el interior de un recipiente apropiado y secar con aire, nitrógeno, gas inerte o vacío para formar una torta seca. A continuación, se forma la torta seca para dar lugar a un polvo mediante el uso de una técnica de benefacción apropiada tal como trituración o molienda para conseguir un polvo con una dispersión uniforme de los componentes individuales con una distribución de tamaño deseada.

10 La distribución de tamaño de los conglomerados no resulta crítica para la presente invención con la condición de que los conglomerados fluyan libremente y se puedan alimentar en el interior de un aparato de pulverización térmica. Típicamente, los experimentos de los conglomerados han implicado conglomerados que varían en cuanto a tamaño medio de aproximadamente 1000 micras o menos, preferentemente de aproximadamente 750 micras o menos, y del modo más preferido aproximadamente 600 micras o menos.

15 Otro método aceptable para la formación de conglomerados de la presente invención implica el uso de un lecho fluidizado. Típicamente, se colocan las partículas cerámicas en el interior de un cuenco de producto de un lecho fluidizado. Se mezclan una disolución, suspensión o dispersión del material metálico o semi-conductor que no sublima, el aglutinante y el fluido de granulación juntos y se pulveriza en el interior del lecho fluidizado para formar los conglomerados. También es posible colocar el material metálico o semi-conductor que no sublima en el interior del cuenco de producto del lecho fluidizado y pulverizar una disolución, suspensión o dispersión que contiene el componente cerámico, aglutinante y fluido de granulación en el interior del lecho fluidizado.

20 Si se emplea una técnica de granulación para crear los conglomerados de la presente invención, se mezclan juntos los componentes individuales de los conglomerados y se compactan usando una prensa común tal como un compactador de rodillos. Una vez que se ha obtenido la masa seca sometida a compresión se puede triturar, moler o tamizar para romper la masa sometida a compresión dando lugar a los conglomerados que fluyen libremente.

25 También es posible formar los conglomerados escogiendo una cera u otro material de aglutinante que presente un punto de fusión bajo, tal como por debajo de 200 °C, preferentemente por debajo de 100 °C. Se pueden mezclar el material aglutinante de bajo punto de fusión con los otros componentes de conglomerado y se puede calentar la mezcla resultante y enfriar para producir los conglomerados. También se puede calentar el aglutinante de bajo punto de fusión antes de la adición de los otros componentes de conglomerado, posteriormente se puede enfriar para formar los conglomerados. Este calentamiento y mezcla se pueden conseguir con un dispositivo de extrusión.

30 Independientemente del método empleado para preparar los gránulos, puede resultar deseable clasificar por tamaño los conglomerados antes de alimentarlos en el interior del aparato de pulverización térmica. Se puede llevar a cabo la clasificación por tamaño usando técnicas convencionales tales como reconocimiento, clasificación por aire o tratamiento por oscilación o vibración. También puede resultar deseable añadir un lubricante, una sustancia de deslizamiento o un coadyuvante de flujo a los conglomerados tal como talco, estearato de magnesio o dióxido de silicio para coadyuvar en la obtención del conglomerado que fluye libremente y/o la alimentación de los conglomerados que fluyen libremente para en el interior del aparato de pulverización térmica.

35 Una vez que se preparan los conglomerados que fluyen libremente se pueden alimentar en el interior de un aparato de pulverización térmica para la creación de un material cerámico que contiene una estructura de material compuesto tal como revestimiento o un depósito estructural. Un aparato de pulverización térmica preferido es un aparato de pulverización por plasma que usa una pistola de plasma de alta energía (mayor que 100 kW) con elevados flujos de gas. Ejemplos de algunas pistolas de pulverización por plasma que se pueden usar en la presente invención incluyen Axial III disponible en Northwest Mettech, Triplex II disponible en Suizer Metco, 03CP disponible en Sulzer Metco y F4 disponible en Sultzer Metco. Se pueden usar otros tipos de aparato de pulverización térmica, con la condición de que produzcan el calor necesario y la velocidad para formar la estructura deseada. Los otros procesos térmicos que se pueden usar con la presente invención incluyen Pulverización por Plasma de Aire (APS), Pulverización por Plasma de Vacío (VPS), Pulverización por Plasma de Baja Presión (LPPS), plasma por radiofrecuencia, arco de transferencia de plasma, oxi-combustible de alta velocidad (HVOF), combustible de aire de alta velocidad (HVAF), combustible líquido de alta velocidad (HVLFF), combustión, inducción o láser. Todos los métodos anteriormente mencionados se encuentran incluidos en la expresión "pulverización térmica" tal y como se usa en la presente memoria descriptiva.

45 En una realización de la presente invención, se forma una corriente de gas de plasma usando una pistola de plasma de DC. Típicamente, el gas formador de plasma es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, pero también puede incluir argón, helio, dióxido de carbono o mezclas de los anteriores. De manera adicional, se puede introducir un gas reactivo, por ejemplo un gas de hidrocarburo tal como metano, propano o butano, como parte de los gases formadores de plasma o se puede inyectar aguas abajo de la etapa de formación de plasma.

65 También se pueden producir una corriente de gas con la suficiente energía térmica y cinética para calentar y acelerar los conglomerados de materia prima hacia el sustrato, por medio de un proceso de pulverización térmica

por combustión tal como pulverización de llama o HVOF. En los procesos de este tipo, los gases de trabajo consisten en cualquier gas combustible o líquido y oxígeno. También se pueden introducir los gases reactivos o los líquidos en el interior del proceso de combustión.

- 5 Aunque no sea necesario, para mejorar la formación del material cerámico que contiene la estructura de material compuesto y el control de cualesquiera reacciones secundarias no deseadas que puedan ocurrir durante la formación del material cerámico que contiene la estructura de material compuesto, puede resultar deseable llevar a cabo la pulverización en una atmósfera controlada. Esto se puede llevar a cabo mediante el uso de un gas protector para aislar el medio portador, tal como una pluma de plasma, con partículas atrapadas desde el entorno que rodea o
10 llevar a cabo el proceso de pulverización en el interior de una cámara que contenga un entorno principalmente libre de oxígeno con presiones que pueden variar de 1 mbar a presiones por encima de presión atmosférica.

15 Cuando se pulverizan los conglomerados, éstos se encuentran suspendidos en un gas portador que se inyecta en el interior de un efluente de corriente de gas de alta energía. El gas portador puede ser un gas inerte o un gas reactivo como se ha comentado anteriormente. Es preferible que los conglomerados sean inyectados de forma axial en el interior de la corriente de gas de alta energía para proporcionar una temperatura más uniforme y un perfil de aceleración, no obstante, también se pueden inyectar los conglomerados de forma radial dependiendo del proceso de pulverización térmica y/o del fabricante de la pistola. Se pueden inyectar los conglomerados tanto de forma interna como externa con respecto al cuerpo de la pistola dependiendo de nuevo del proceso de pulverización
20 térmica y/o del fabricante de la pistola. La tasa a la cual se inyectan los conglomerados también depende de nuevo del proceso de pulverización térmica y/o del fabricante de la pistola, no obstante, tasas típicas han sido de aproximadamente 20 g/min a aproximadamente 200 g/min por punto de inyección.

25 Se produce un depósito sólido o revestimiento cuando los conglomerados de la corriente de partículas del aparato de pulverización térmica experimentan coalescencia tras impacto con el sustrato o las partículas previamente solidificadas. El movimiento del sustrato con respecto a la pistola de pulverización térmica determina el espesor de deposición y, de forma final, la forma y las dimensiones de la estructura final o del revestimiento.

30 Se pueden producir formas netas casi simples usando varios medios, por ejemplo pulverización sobre una superficie, que bien se hace rotar alrededor de un eje paralelo o perpendicular al eje de la corriente de partículas. Se pueden producir formas más complejas usando diferentes diseños de moldes.

35 También se pueden conformar revestimientos o formas casi netas de material compuesto mediante pulverización sobre una fibra de refuerzo, mata o material similar. El material de refuerzo puede ser, por ejemplo, materiales cerámicos o fibras de grafito, filamentos, mata, triquitos o combinaciones de los anteriores. De manera alternativa, se puede introducir el material de refuerzo durante la pulverización.

40 De manera adicional, se puede retirar posteriormente el sustrato o el molde bien por medios químicos o mecánicos permitiendo la formación de los materiales compuestos que fluyen libremente o formas que incluyen, pero no se encuentran limitada a, láminas, pletinas y tubos.

45 El sustrato sobre el cual se pulverizan los conglomerados se pueden pre-tratar mecánicamente, térmicamente o químicamente antes de la aplicación del material cerámico que contiene material compuesto. El pre-tratamiento puede implicar el pre-calentamiento, la pre-limpieza o el pre-revestimiento. El pre-revestimiento puede también ser un adhesivo que aumente el enlace resultante entre el material pulverizado y el sustrato o que actúe de forma que compense las diferencias en los coeficientes térmicos de expansión entre el sustrato y el material pulverizado. En algunos casos, puede resultar posible impurificar el sustrato como método para alterar las propiedades del depósito formado por pulverización.

50 También puede ser posible pulverizar una primera capa de material cerámico que comprende material compuesto sobre el sustrato que emplea una composición que mejore o disminuya el enlace resultante con el sustrato, posteriormente aplicar una o más capas adicionales de material pulverizado sobre la primera capa en la que una o más capas presentan una composición diferente de la que tiene la primera capa. Esta configuración de capa múltiple se puede lograr de forma sencilla con la presente invención simplemente preparando dos o más grupos de
55 conglomerados con diferentes composiciones y alimentando de forma seriada o simultánea los conglomerados con diferentes composiciones en el interior del aparato de pulverización térmica.

60 También se encuentra dentro del alcance de la presente invención la preparación de una pluralidad de conglomerados de materia prima con proporciones bien conocidas o definidas de componentes cerámicos que subliman, materiales metálicos o semi-conductores que no subliman y aglutinante. A continuación, se pueden mezclar dos o más conglomerados de materia prima predefinidos juntos antes de pulverización térmica para obtener la estructura resultante con la composición final deseada y las propiedades.

65 Una vez que se forma la estructura de material compuesto cerámica pulverizada, se pueden llevar a cabo las etapas de pos procesado sobre la estructura resultante. Las etapas de pos procesado incluyen, pero no se encuentran limitadas a, grabado al aguafuerte con láser de la superficie con fines cosméticos o funcionales; revestimiento con láser para añadir una capa superior de material con fines cosméticos o funcionales; atemperado a temperaturas

elevadas para liberar la tensión interna y/o llevar a cabo un efecto adicional sobre la formación pulverizada; trituración, bruñido y pulido o corte de la superficie con fines cosméticos o funcionales o para hacer que las dimensiones se encuentren dentro de la tolerancia requerida.

- 5 Se describe la presente invención con detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos que se proporcionan con fines ilustrativos. No deben interpretarse los siguientes ejemplos como limitantes de la invención. Muchas variaciones que no se alejan del espíritu o del alcance de la presente invención quedan sugeridas por sí mismas para los expertos en la técnica. Dichas modificaciones obvias se encuentran en su totalidad dentro del alcance pretendido de la invención.

10

Ejemplo 1 (SiC mono-modal y Si mono-modal)

Se preparó una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

15

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC mono-modal	72,1 %
Si mono-modal	24,1 %
Jarabe de maíz (sólidos)	3,8 %

20

Se preparó el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 18000 g de SiC monomodal que exhibía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 μm , aproximadamente 6000 g de Si mono-modal que exhibía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 25 μm , 950 g (sólidos) de jarabe de maíz.

25

Se mezclaron los componentes anteriormente mencionados con agua para formar una suspensión. Posteriormente se secó por pulverización la suspensión usando un dispositivo de secado comercial. Los conglomerados resultantes fluyeron libremente, y presentaron un tamaño medio de partícula de aproximadamente 65 μm .

Ejemplo 2 (SiC tri-modal y Si bi-modal)

Se prepara una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

30

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC tri-modal	72,6 %
Si bi-modal	18,2 %
Jarabe de maíz (sólidos)	3,6 %
Metil celulosa de carbono (CMC)	1,1 %
Negro de carbono	4,5 %

35

Se prepara el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 5760 g de SiC tri-modal, aproximadamente 1440 g de Si bi-modal, aproximadamente 285 g (sólidos) de jarabe de maíz, aproximadamente 90 g de CMC disponible comercialmente y aproximadamente 360 g de negro de carbono disponible comercialmente. El componente de SiC tri-modal contiene aproximadamente 30-40 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de aproximadamente SiC de 20 μm , aproximadamente 25-35 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de aproximadamente SiC de 6 μm y aproximadamente 5-15 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 1 μm . El componente de Si bi-modal contiene aproximadamente 1-10 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 25 μm y aproximadamente 10-20 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 6 μm .

40

45

Se mezclan los componentes anteriormente mencionados con agua para formar una suspensión. Se vierte la suspensión en el interior de cazoletas y se cuece en un horno, para formar un pastel. Se sometió el material de la torta a machaqueo mecánico y se seleccionó para la formación de polvo. El tamaño medio de partícula de los conglomerados es de aproximadamente 50-95 μm .

50

Ejemplo 3 (SiC tri-modal y Si bi-modal)

Se prepara una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC tri-modal	75 %
Si bi-modal	17 %
Jarabe de maíz	3 %
Metil celulosa de carbono (CMC)	1 %
Nopcosperse	1 %
Negro de carbono	3 %

5 Se prepara el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 22083 g de SiC tri-modal, aproximadamente 5241 g de Si bi-modal, aproximadamente 200 g de CMC disponible comercialmente, aproximadamente 864 g (sólidos) de jarabe de maíz disponible comercialmente, aproximadamente 200 g de dispersante de nopcosperse y aproximadamente 874 g de negro de carbono disponible comercialmente. Se mezclan los componentes anteriormente mencionados con agua para formar una suspensión. El componente de SiC tri-modal contiene aproximadamente 35-45 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 20 μm , aproximadamente 30-40 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 6 μm y aproximadamente 5-15 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 1 μm . El componente de Si bi-modal contiene aproximadamente 1-10 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 25 μm y aproximadamente 1-10 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 6 μm .

Posteriormente se seca la composición por pulverización usando un dispositivo de secado convencional. Los conglomerados resultantes fluyen libremente y presentan un tamaño medio de partícula de 50-100 μm .

20 Ejemplo 4 (SiC tri-modal y Si bi-modal)

Se preparó una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC tri-modal	75,9 %
Si bi-modal	17,4 %
Metil celulosa de carbono (CMC)	2,2 %
Negro de carbono	4,5 %

25 Se preparó el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 7671 g de SiC tri-modal, aproximadamente 1760 g de Si bi-modal, aproximadamente 228 g de CMC disponible comercialmente y aproximadamente 455 g de negro de carbono disponible comercialmente. El componente de SiC tri-modal contenía aproximadamente 38,2 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 20 μm , aproximadamente 30,6 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 6 μm y aproximadamente 7,1 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 1 μm . El componente de Si bi-modal contenía aproximadamente 3,6 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 13,8 μm y aproximadamente 1-10 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 6 μm .

Se mezclaron los componentes anteriormente mencionados con agua para formar una suspensión. Posteriormente se secó la composición por pulverización usando un dispositivo de secado convencional. Los conglomerados resultantes fluyen libremente y presentan un tamaño medio de partícula de 85 μm .

40 Ejemplo 5 (SiC tri-modal y Si bi-modal)

Se prepara una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC tri-modal	82,6 %
Si bi-modal	15,0 %
Metil celulosa de carbono (CMC)	2,4 %

Se prepara el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 33022 g de SiC tri-modal, aproximadamente 6000 g de Si bi-modal y aproximadamente 228 g de CMC disponible comercialmente. El componente de SiC tri-modal contiene aproximadamente 37-47 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 20 μm , aproximadamente 30-40 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 6 μm y aproximadamente 5-15 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de SiC de aproximadamente 1 μm . El componente de Si bi-modal contiene aproximadamente 1-14 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 25 μm y aproximadamente 1-14 % en peso basado en el peso total de la composición de conglomerado de Si de aproximadamente 6 μm .

Posteriormente se seca la suspensión por pulverización usando un dispositivo de secado convencional. Los conglomerados resultantes fluyen libremente y presentan un tamaño medio de partícula de 50-100 μm .

Ejemplo 6 (SiC mono-modal y Si mono-modal)

Se preparó una composición de conglomerado de materia prima de pulverización térmica con la siguiente composición:

COMPONENTE	PORCENTAJE EN PESO
SiC mono-modal	81,1 %
Si mono-modal	14,4 %
Jarabe de maíz (sólidos)	3,8 %

Se preparó el conglomerado de materia prima de pulverización térmica descrito anteriormente mezclando aproximadamente 14.280 g de SiC mono-modal que exhibe un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 μm , aproximadamente 2520 g de Si mono-modal que exhibe un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1 μm , aproximadamente 665 g (sólidos) de jarabe de maíz.

Se mezclaron los componentes anteriormente mencionados con agua para formar una suspensión. Posteriormente se secó la composición por pulverización usando un dispositivo de secado convencional. Los conglomerados resultantes fluyen libremente y presentan un tamaño medio de partícula de 70 μm .

Ejemplo 7

Se inyectaron axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 1 en el interior de un aparato de pulverización por plasma. El gas formador del plasma fue una mezcla de nitrógeno, hidrógeno y argón. Se dirigió el plasma sobre un sustrato de grafito que rotaba alrededor de un eje paralelo a la dirección de pulverización que estaba en una cámara inerte que contenía gas de nitrógeno a presión ambiental.

Se cortó el depósito resultante usando una sierra de diamante, y se montó y se pulió para llevar a cabo la evaluación de la microestructura. El examen de la microestructura de revestimiento mostró las partículas de carburo de silicio empaquetadas de forma estrecha y distribuidas uniformemente dentro de la matriz de silicio.

Ejemplo 8

Se inyectan axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 2 en el interior de un aparato de pulverización por plasma. El gas formador del plasma es una mezcla de nitrógeno, hidrógeno y argón. Se dirige el plasma sobre un sustrato de grafito que rotaba alrededor de un eje paralelo a la dirección de pulverización que está en una cámara inerte que contiene gas de nitrógeno a presión ambiental.

Se corta el depósito resultante usando una sierra de diamante, y se monta y se pule para llevar a cabo la evaluación de la microestructura. El examen de la microestructura de revestimiento muestra las partículas de carburo de silicio empaquetadas de forma estrecha y distribuidas uniformemente dentro de la matriz de silicio.

Ejemplo 9

Se introducen axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 3 en el interior de un aparato de pulverización por plasma. El gas formador del plasma es una mezcla de nitrógeno, hidrógeno y argón. Se dirige el plasma sobre un sustrato de grafito que rota alrededor de un eje paralelo a la dirección de pulverización que está en una cámara inerte que contenía gas de nitrógeno a presión ambiental.

Se corta el depósito resultante usando una sierra de diamante, y se monta y se pule para llevar a cabo la evaluación de la microestructura. El examen de la microestructura de revestimiento muestra las partículas de carburo de silicio empaquetadas de forma estrecha y distribuidas uniformemente dentro de la matriz de silicio. Las mediciones típicas de microdureza de Vickers de las partículas de carburo de silicio son de aproximadamente 2600.

Ejemplo 10

5 Se introducen axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 3 en el interior de una corriente de una pistola de pulverización por plasma dentro de una cámara de baja presión (1,5 mbar). El gas formador de plasma es una mezcla de argón-hidrógeno. Se dirige la pulverización de plasma sobre muestras de ensayo de resistencia de enlace de acero. Se encontró que la resistencia de enlace por tracción fue superior a 11.000 psi. El examen de la microestructura de revestimiento mostró partículas de carburo de silicio finamente en forma de capas empaquetadas de forma estrecha y distribuidos uniformemente dentro de la matriz de silicio.

10 **Ejemplo 11**

15 Se introducen axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 4 en el interior de un aparato de pulverización por plasma. El gas formador de plasma es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno. Se dirige la pulverización de plasma sobre un sustrato de grafito que rota alrededor de un eje paralelo a la dirección de pulverización que estaba en el interior de una cámara que contiene gas de argón a presión ambiental.

20 Se cortó el depósito resultante usando una sierra de diamante y se montó y se pulió para la evaluación de la microestructura. El examen de la microestructura de revestimiento mostró las partículas de carburo de silicio finamente empaquetadas y distribuidas uniformemente dentro de la matriz de silicio.

Ejemplo 12

25 Se introdujeron axialmente los conglomerados preparados en el Ejemplo 5 en el interior de un aparato de pulverización por plasma. El gas formador de plasma es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno. Se dirigió la pulverización de plasma sobre un eje de grafito que rotaba alrededor de un eje perpendicular a la pulverización en una cámara que contenía gas de argón a presión ambiental. Tras 6 minutos de pulverización, se forma un depósito de aproximadamente 6 mm de espesor y 50 mm de largo sobre el eje de grafito. A continuación, se introduce un tubo fijo libre producido mediante la retirada del sustrato de grafito.

30 Se corta el depósito resultante usando una sierra de diamante, y se monta y se pule para evaluación de la microestructura. La eliminación de la microestructura de revestimiento muestra partículas de carburo de silicio empaquetadas de forma estrecha y distribuidas uniformemente en el interior de una matriz de silicio.

35 La presente invención también abarca otras composiciones de materia prima de pulverización térmica y, en particular, la presente invención también abarca cada una de las combinaciones apropiadas de las realizaciones especiales anteriormente mencionadas de las composiciones de materia prima de pulverización térmica. Por consiguiente, se entiende que la presente invención también está relacionada con otros métodos de preparación de una composición de materia prima de pulverización térmica así como también otros métodos para la formación de una material cerámico que contiene una estructura de material compuesto como se define en las reivindicaciones del método respectivo. Todo ello sin decir que la presente invención también abarca cualquier combinación apropiada de las realizaciones especiales anteriormente mencionadas de los métodos de preparación de una composición de materia prima de pulverización térmica así como cualquier combinación apropiada de las realizaciones especiales anteriormente explicadas de los métodos de formación de un material cerámico que contienen una estructura de material compuesto.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de materia prima de pulverización térmica que comprende conglomerados que fluyen libremente en la que los conglomerados comprenden (a) carburo de silicio, (b) silicio y (c) un aglutinante.
2. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en la reivindicación 1, en la que el tamaño de partícula del carburo de silicio es mono-modal y/o en la que el tamaño de partícula del carburo de silicio es multi-modal.
- 10 3. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la distribución de tamaño de partícula del carburo de silicio es mono-modal y/o en la que la distribución de tamaño de partícula del carburo de silicio es multi-modal.
- 15 4. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que se escoge el aglutinante entre el grupo que consiste en polivinil pirrolidona, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil celulosa, hidroxipropil metilcelulosa, polimetacrilato, metilcelulosa, etilcelulosa, celulosa microcristalina, gomas, almidones, azúcares, ceras o combinaciones de los anteriores y/o en la que el aglutinante se escoge entre el grupo que consiste en hidroxipropil celulosa, hidroxipropil metilcelulosa, metilcelulosa o combinaciones de los anteriores, y/o en la que el aglutinante es almidón, azúcar, cera o una combinación de los anteriores y/o en la que el aglutinante es soluble en agua.
- 20 5. La materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende componentes adicionales que se escogen entre el grupo que consiste en carbono insoluble, un lubricante, una sustancia de deslizamiento, un coadyuvante de flujo, un tensioactivo, un dispersante, un agente anti-espumante o combinaciones de los anteriores.
- 25 6. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carburo de silicio comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 99 % en peso del conglomerado, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 97 % en peso del conglomerado, más preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 % en peso del conglomerado.
- 30 7. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el silicio comprende aproximadamente 65 % en peso o menos del conglomerado, preferentemente aproximadamente 35 % en peso o menos del conglomerado, más preferentemente aproximadamente 20 % en peso o menos del conglomerado.
- 35 8. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante comprende aproximadamente 15 % en peso o menos del conglomerado, preferentemente aproximadamente 10 % en peso o menos del conglomerado, más preferentemente aproximadamente 5 % en peso o menos del conglomerado.
- 40 9. La composición de materia prima de pulverización térmica que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los conglomerados presentan un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1000 micras o menos, preferentemente un tamaño medio de partícula de aproximadamente 750 micras o menos, más preferentemente un tamaño medio de partícula de aproximadamente 600 micras o menos.
- 45 10. Un método para preparar una composición de materia prima de pulverización térmica que comprende la etapa de formar conglomerados que fluyen libremente en el que los conglomerados comprenden: (a) carburo de silicio; (b) silicio; y (c) un aglutinante.
- 50 11. El método para preparar una composición de materia prima de pulverización térmica que se define en la reivindicación 10 que además comprende la etapa de mezclar (a) carburo de silicio, (b) el silicio, (c) el aglutinante y (d) un fluido de granulación antes de formar el conglomerado.
- 55 12. El método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, que además comprende la etapa de secar la mezcla de (a) el carburo de silicio, (b) el silicio, (c) el aglutinante y (d) el fluido de granulación y/o en el que el secado comprende el secado por pulverización y/o en el que el secado comprende colocar la mezcla en el interior de un cuenco de revestimiento y/o en el que el secado comprende colocar la mezcla en el interior de un recipiente y secar la mezcla con aire, nitrógeno, gas inerte o vacío y/o en el que la etapa de mezcla además comprende el uso de un lecho fluidizado.
- 60 13. El método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que además comprende las etapas de mezclar (a) el carburo de silicio, (b) el silicio y (c) el aglutinante y someter la mezcla a compresión antes de la formación del conglomerado y/o que además comprende la etapa de triturar o moler la mezcla sometida a

compresión y/o que además comprende la etapa de clasificar por tamaño los conglomerados formados.

5 14. Un método para formar un material cerámico que contiene una estructura de material compuesto que comprende las etapas de (a) formar un conglomerado que fluye libremente que comprende (i) carburo de silicio, (ii) silicio y (c) un aglutinante; (b) alimentar los conglomerados que fluyen libremente en el interior de un aparato de pulverización térmica y (c) pulverizar los conglomerados sobre un sustrato y/o en el que el material cerámico que contiene la estructura de material compuesto es una estructura fija libre y/o en el que la estructura de componente cerámico formada sobre el sustrato es un revestimiento.

10 15. El método que se define en la reivindicación 14, en el que el aparato de pulverización térmica es una pulverización por plasma y/o en el que el aparato de pulverización térmica es una pulverización por plasma de aire (APS), pulverización por plasma de vacío (VPS), pulverización por plasma de baja presión (LPPS), plasma de radiofrecuencia, arco de transferencia de plasma, microondas, oxi-combustible de alta velocidad (HVOF), combustible de aire de alta velocidad (HVAF), combustible líquido de alta velocidad (HVLFF), combustión, inducción o
15 láser.

20 16. El método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, en el que el material cerámico que contiene la estructura de material compuesto comprende un material cerámico o fibras de grafito, filamentos, mata o triquitos y/o en el que el material cerámico que contiene la estructura de material compuesto comprende poros, partículas sólidas de lubricante o aditivos mejoradores tribológicos.

17. El método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la pulverización se lleva a cabo en una atmósfera controlada y/o en el que la atmósfera controlada comprende un entorno principalmente libre de oxígeno y/o en el que la atmósfera controlada comprende al menos un gas inerte.