

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 382 548

51 Int. CI.:

C23C 4/04 (2006.01) C23C 4/12 (2006.01) B05C 5/04 (2006.01)

| \sim | |
|--------|-----------------------------------|
| 12) | TO A DUIGOIÓNI DE DATENTE EUDODEA |
| 12) | TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA |

T3

- 96 Número de solicitud europea: 04779355 .9
- 96 Fecha de presentación: 29.07.2004
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1651790
 97) Fecha de publicación de la solicitud: 03.05.2006
- 64 Título: Método de protección de efluentes en dispositivos de pulverización
- 30 Prioridad: 31.07.2003 US 631260

73 Titular/es:

PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC. 441 SACKETT POINT ROAD NORTH HAVEN, CT 06473, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI: 11.06.2012

(72) Inventor/es:

TAYLOR, Thomas, A. y JACKSON, John, E.

Fecha de la publicación del folleto de la patente: 11.06.2012

(74) Agente/Representante:

de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 548 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

Método de protección de efluentes en dispositivos de pulverización.

Campo de la Invención

10

15

35

40

45

50

55

Esta invención se refiere en general al campo de la pulverización térmica y a la protección del efluente de pulverización térmica mediante un gas de protección que se calienta de manera que la pulverización del efluente se pueda realizar a una distancia de separación prolongada y/o proporcionar un gas combustible de protección para envolver de forma eficaz al efluente para extender la distancia de separación.

Antecedentes de la Invención

En la deposición por pulverización térmica, el material en forma de polvo, alambre, o varilla se calienta hasta cerca de su punto de fusión o justo por encima y las partículas fundidas o casi fundidas se aceleran en una corriente de gas a una alta velocidad antes de impactar sobre la superficie a revestir, el substrato. Al impactar, las partículas fluyen en salpicaduras laminares delgadas y rápidamente se enfrían y solidifican. El revestimiento está formado por muchas capas de salpicaduras. Usando dispositivos de pulverización térmica se pueden depositar materiales metálicos, cerámicos, cerámico-metálicos, y algunos materiales poliméricos. Una variedad de dispositivos de pulverización térmica incluyen pulverización por plasma, por pistola de detonación, por oxi-combustible de alta velocidad, por arco de alambre, y por llama. Los revestimientos por regla general se producen moviendo el dispositivo de pulverización térmica en relación a la pieza a revestir para distribuir uniformemente el material sobre la superficie en varias pasadas. Esto ayuda a controlar la temperatura de la superficie a revestir y a controlar la tensión residual en el revestimiento.

En la deposición por pulverización de plasma un gas, por regla general en base a argón, nitrógeno, hidrógeno y/o helio, se ioniza mediante un arco eléctrico a medida que fluye a través de una boquilla en una antorcha de pulverización por plasma formando un efluente de plasma parcialmente ionizado de alta temperatura y alta velocidad. El material de revestimiento, por lo general en forma de polvo, se inyecta en el efluente de plasma y se calienta hasta cerca o justo por encima de su punto de fusión y las partículas fundidas o casi fundidas se aceleran en una corriente de gas a una alta velocidad antes de impactar en la superficie a revestir, el substrato. Al impactar, las partículas fluyen en salpicaduras laminares delgadas y rápidamente se enfrían y solidifican. El revestimiento está formado por muchas capas de salpicaduras. Se pueden depositar materiales metálicos, cerámicos, cerámicos - metálicos, y algunos materiales poliméricos. Los revestimientos por regla general se producen moviendo el dispositivo de pulverización de plasma en relación a la pieza a revestir para distribuir uniformemente el material sobre la superficie en varias pasadas. Esto ayuda a controlar la temperatura de la superficie a revestir y a controlar la tensión residual en el revestimiento

Los parámetros más importantes que determinan la microestructura y las propiedades de los revestimientos incluyen la temperatura de las partículas, su velocidad, la medida en la que han reaccionado con el ambiente durante la deposición, la velocidad de la deposición, el ángulo de impacto, y la temperatura del substrato y del revestimiento depositado previamente. Las partículas se calientan (con la excepción del proceso de arco de alambre) y se aceleran mediante el efluente gaseoso del dispositivo de pulverización térmica, de ese modo la temperatura y la velocidad logradas son una función, en parte, del tiempo de residencia en el efluente. Para la pulverización de plasma, las partículas se calientan y se aceleran mediante el efluente gaseoso y de ese modo la temperatura y la velocidad logradas son una función, en parte, del tiempo de residencia en el efluente. El tiempo de residencia, a su vez, se define mediante la velocidad de las partículas y la distancia (llamada distancia de separación) entre la salida del dispositivo de pulverización térmica y el substrato. La temperatura y la velocidad del efluente del dispositivo de pulverización térmica disminuyen con bastante rapidez a la salida del dispositivo. De ese modo, existe una distancia de separación óptima que permite una distancia o tiempo suficiente para que las partículas se calienten y se aceleren, pero no es tan grande para que las temperaturas y velocidades del efluente y de las partículas comiencen a disminuir de manera significativa. El ángulo de impacto puede tener una gran influencia en la microestructura y en las propiedades del revestimiento. En general, el ángulo óptimo es 90 grados o normal al substrato. A medida que el ángulo se hace más bajo, la microestructura se hace más turbulenta y menos densa. La velocidad a la que se produce esta degradación es una función, en parte, de la velocidad y de la temperatura de las partículas en el impacto. La distancia de separación eficaz y la sensibilidad al ángulo de deposición son especialmente importantes cuando se pulverizan térmicamente componentes con una forma compleja. La pulverización térmica y la pulverización de plasma son intrínsecamente una línea de proceso de vista, y el tamaño del dispositivo de pulverización y la forma de la pieza a revestir pueden limitar la proximidad a la que se puede llevar el dispositivo de pulverización a la pieza y aún mantener un ángulo permisible de deposición. De ese modo, puede no ser posible llevar al dispositivo lo suficientemente cerca de la superficie para depositar las partículas a una temperatura, velocidad y ángulo de impacto suficientes para producir un revestimiento con una microestructura adecuada.

La tensión residual en los revestimientos es una propiedad más que se debe controlar para resultados óptimos. En la mayoría de los casos se desea una baja tensión residual, pero en un caso la tensión de tracción en plano se maneja de manera controlada para producir grietas de segmentación, largas y verticales a través del grosor (Taylor, Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.073.433). La tensión residual surge a partir una combinación de

factores. Uno de ellos es la retracción del material de revestimiento que se deposita a medida que se enfría a partir de la temperatura de solidificación Otros factores pueden incluir un mecanismo de martilleo, conforme las partículas impactan en el revestimiento y el proceso cíclico de la temperatura del revestimiento y del substrato a medida que se mueve el dispositivo de pulverización térmica sobre la pieza en su recorrido. Otra fuente de tensión en el revestimiento está relacionada con la velocidad y el grado de absorción y de disipación del calor durante la aplicación del revestimiento. Estos se controlan mediante varios medios, incluyendo el nivel de pre-calentamiento dado al substrato antes de que comience el proceso de revestimiento y la cantidad de enfriamiento auxiliar usado durante el proceso de revestimiento. Llevar a cabo y controlar el precalentamiento puede ser muy difícil, sobre todo cuando se revisten formas grandes o complejas. Sin embargo, otra fuente importante de tensión de revestimiento es el espesor de la capa depositada a medida que el dispositivo de pulverización térmica se desplaza sobre el substrato. Los factores que controlan este espesor de capa son muchos, e incluyen la velocidad de pulverización (gramos de polvo pulverizado por unidad de tiempo), la distancia de separación, y la velocidad de barrido de la antorcha sobre el substrato. Si la velocidad de pulverización se mantiene elevada para velocidades de producción elevadas, y la distancia de separación se fija debido esencialmente a los aspectos tratados anteriormente. la mayoría de la carga del control de la tensión en el revestimiento cae en la manipulación de la velocidad de barrido relativa de la antorcha sobre el substrato, también conocida como la velocidad de superficie. Para reducir la tensión, se aumenta la velocidad de superficie, y podrían abordarse altas velocidades tales como 254 m por minuto (10.000 pulgadas por minuto). Puede ser posible obtener estas velocidades para revestir formas simples, pero no para formas complejas, tales como los álabes de las turbina que requieren de máquinas robóticas que sólo pueden alcanzar velocidades de superficie del orden de 25,4 m por minuto (1.000 pulgadas por minuto) para optimizar la distancia de separación y el ángulo de deposición durante el proceso de revestimiento. Si se pudiera aumentar la distancia de separación y mantener las propiedades deseadas del revestimiento, se podría reducir de forma proporcional la velocidad de superficie.

5

10

15

20

25

30

35

40

60

El efluente de un dispositivo de pulverización térmica, es decir, una antorcha de pulverización de plasma comienza por mezclarse con los gases ambientales circundantes, por lo general aire, inmediatamente después de salir del dispositivo de pulverización térmica. Si se deposita un material reactivo, tal como la mayoría de los metales, materiales poliméricos, y, en menor medida, carburos y nitruros, el oxígeno del aire que se mezcla con el efluente puede oxidar al material, cambiando significativamente las propiedades del revestimiento. En general, cuanto más larga sea la distancia de separación, mayor será el grado de oxidación. Existen dos métodos principales para evitar esta oxidación. Uno es depositar el revestimiento en una cámara de vacío a una presión baja de gas inerte. En esta situación, el gas inerte, habitualmente argón, se introduce en el efluente en lugar del aire, y no se produce la oxidación. Esta técnica se ha desarrollo para la deposición por pulverización de plasma y puede ser muy eficaz. Tiene un beneficio adicional de una distancia de separación más larga debido a la baja presión ambiental. Sin embargo, la inversión inicial y los costos de operación de dicho sistema son muy altos, y la velocidad de producción es baja. La alternativa es proporcionar una protección o manto coaxial de gas inerte que rodea al efluente. De esta manera, el gas inerte se introduce en el efluente del equipo de pulverización térmica, y se previene la oxidación del material del revestimiento.

Una protección eficaz de gas es la inventada por Jackson, Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.470.347. Esta invención proporciona un flujo uniforme de gas inerte turbulento, por regla general argón, que rodea al efluente de una antorcha de pulverización de plasma. Es muy eficaz en prevenir la oxidación de los materiales reactivos durante la deposición, pero tiene una capacidad limitada de distancia de separación. De ese modo, cuando se revisten piezas con una forma compleja, tales como una con protuberancias o bordes profundos, puede que no sea posible mantener el dispositivo de pulverización térmica lo suficientemente cerca de la superficie para mantener una protección eficaz.

- Otra invención proporciona una protección de gas laminar introduciendo un flujo de gas inerte normal al efluente de pulverización térmica dentro de la boquilla de pulverización térmica o mediante un accesorio al dispositivo de pulverización térmica a través de un medio poroso dispuesto en paralelo a dicho efluente de tal manera que la interacción del gas inerte con el flujo del efluente evitará la infiltración del gas y/o del vapor desde el ambiente circundante (M. S. Nowotarski, et al., Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.486.383).
- Uno de los muchos campos importantes de aplicación para los revestimientos por pulverización térmica es el de las barreras térmicas en muchos de los componentes de los motores de turbinas de gas. Los modernos motores de turbinas de gas para la propulsión de aeronaves y para la generación de potencia eléctrica en tierra continúan empujando a mayores temperaturas de operación, ya que la eficiencia global mejora con una temperatura más alta. Algunas turbinas de gas operan a temperaturas tan altas que los componentes metálicos calentados directamente, tales como las cámaras de combustión, las palas y los álabes tendrían una vida muy corta si no se les diera un revestimiento cerámico protector. El revestimiento cerámico, conocido como un revestimiento de barrera térmica (TBC, del inglés Thermal Barrier Coating), es un aislante y actúa para reducir la temperatura del substrato.

Existen muchas variaciones de revestimientos de barrera térmica, en base a los materiales seleccionados para el revestimiento y a los procesos de revestimiento. La mayoría de los TBCs incluyen una capa de unión metálica aplicada al componente de substrato metálico y, en la parte superior de la capa de unión, una capa de cerámica, por lo general en base de óxido de circonio, debido a su muy baja conductividad térmica. La capa de óxido de circonio del revestimiento varía en función de las necesidades específicas; por ejemplo, desde aproximadamente 0,25 mm

(10 milésimas de pulgada) en algunas paletas y álabes a más de 2,5 mm (100 milésimas de pulgada) o más en las cámaras de combustión. El revestimiento puede reducir la temperatura del substrato en 200 o más grados Fahrenheit (111 grados Centígrados), dependiendo de las condiciones colindantes del lado caliente y de lado frío. En las paletas y álabes, el TBC debe proteger a la superficie de sustentación y por lo general a la plataforma de unión o a las paredes de los extremos. En las cámaras de combustión, el TBC se aplica en las superficies interiores. La capa de unión metálica se puede aplicar mediante varios métodos, incluyendo los métodos de pulverización térmica (por ejemplo, antorcha de aire-plasma y envoltura, antorcha de plasma de cámara de vacío, pistola de detonación, o pistola de oxi-combustible de alta velocidad), métodos de difusión de gases (tal como el aluminizado por bloques), y los métodos avanzados de electrodeposición. La capa cerámica de óxido de circonio se puede aplicar usando varios métodos incluyendo la deposición por pulverización térmica y la deposición física en fase de vapor por haz de electrones (EB-PVD, del inglés Electron Beam Physical Vapor Deposition).

En la aplicación de revestimientos por pulverización térmica sobre formas complejas, tales como los álabes o paletas de las turbinas, existen varios aspectos que afectan a la calidad del revestimiento o incluso a veces a la posibilidad de aplicar el revestimiento. La distancia de separación es uno de esos aspectos, ya que afecta a la microestructura del revestimiento, incluyendo a su porosidad y microfisuración. Una porosidad y microfisuración controladas son esenciales para la resistencia al choque térmico y a la fatiga térmica de la capa de óxido en un TBC. La forma de la pieza que incluye protuberancias (tales como los bordes de la plataforma de los álabes) establece la mínima distancia de separación que se puede lograr, la cual puede ser demasiado larga para la microestructura que se desea lograr usando el estado de la técnica actual de los dispositivos y protecciones de pulverización térmica.

La mayoría de capas de unión metálicas de TBC contienen uno o más elementos muy reactivos tales como aluminio o itrio y, para proporcionar una adecuada resistencia a la corrosión en servicio, se deben depositar de tal manera que estos elementos no se oxiden durante el proceso de deposición (oxidación interna). Como se ha señalado, las protecciones co-axiales de gases inertes (por ejemplo, Jackson, Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.470.347) son un medio muy eficaz de lograr esto. Este enfoque es un método mucho más conveniente y de menor coste para revestir revestimientos de metales reactivos, tal como el NiCoCrAlY, que la pulverización de plasma a baja presión o vacío. Sin embargo, esto es eficaz, sólo para distancias de separación relativamente cortas, y de ese modo puede no ser muy eficaz para algunas piezas compleias, tales como algunas paletas y álabes de turbinas.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.964.568 describe un método y pistola de pulverización térmica protegida. La pistola de pulverización descrita comprende una ranura desde la que se proyecta un gas inerte. El canal de salida relacionado converge hacia delante en un ángulo con un eje de la pistola de pulverización. De forma adicional se muestra que la respectiva ranura converge hacia delante en un ángulo con el eje lo más preferentemente entre 12° y 16°.

En resumen, los métodos de pulverización térmica son conocidos por los expertos en la técnica para la deposición de materiales reactivos tales como la mayoría de los metales sin una degradación significativa debido a la oxidación durante la deposición. Sin embargo, estas técnicas implican una muy cara deposición en cámaras de vacío o el uso de protecciones de gas inerte con una eficacia limitada de la distancia de separación. Por otra parte, se conocen métodos de pulverización térmica de deposición de revestimientos cerámicos con microestructuras deseadas, pero también tienen unas capacidades limitadas de distancia de separación. También es difícil controlar adecuadamente la cantidad y la velocidad de absorción y de disipación de calor del revestimiento y del substrato durante el proceso de aplicación del revestimiento, sobre todo cuando se revisten formas grandes o complejas.

Es un objetivo de esta invención proporcionar una novedosa protección o envoltura de gas que rodea al efluente de un dispositivo de pulverización térmica.

Es un objetivo adicional de esta invención ampliar la distancia eficaz de trabajo o distancia de separación entre el dispositivo de pulverización térmica y la superficie a revestir mediante el uso de dicha protección única de gas.

Otro objetivo de esta invención es proporcionar un método de pulverización térmica de materiales reactivos usando una protección única de dos gases consistente en una protección interior de gas inerte y una protección exterior de gas.

Es un objetivo adicional de la invención proporcionar artículos revestidos usando los métodos de esta invención.

Es un objetivo adicional de esta invención es proporcionar una protección o envoltura única de gas que comprende una llama de combustión y los productos de combustión que rodean al efluente de un dispositivo de pulverización térmica, tal como un dispositivo de pulverización de plasma.

Resumen de la Invención

10

15

30

35

40

50

55

Una realización de la invención proporciona un novedoso método de proteger al efluente de un dispositivo de pulverización térmica que comprende el calentamiento de una fuente anular de gas de protección a una temperatura por encima de la ambiente y con dicho flujo de gas de protección rodeando substancialmente a dicho efluente de una manera coaxial y la fuente anular para dicho gas de protección se encuentra en un plano normal a dicho efluente proporcionando así dicho flujo de gas paralelo al efluente. Preferentemente, la temperatura de dicho gas de

protección se calienta a al menos 260 °C (500 °F) medida en la línea central de la cónica de flujo a 33 cm (13 pulgadas) corriente abajo desde la fuente de dicho flujo de protección. Preferentemente, el gas de protección es un flujo con al menos un segmento laminar desde la fuente de dicho flujo de efluente. Otra realización de la invención proporciona una novedosa protección de gas que comprende una llama de combustión que rodea al efluente de un dispositivo de pulverización térmica. La invención proporciona un método para pulverizar materiales, incluyendo materiales no reactivos y reactivos, a una larga distancia de separación y un método para controlar la temperatura del substrato a revestir usando dicho dispositivo de protección de gas. La invención también proporciona un método de pulverizar materiales reactivos usando una protección doble de gas que consiste en una protección interior de gas inerte y en una protección exterior de gas. El método de esta invención se puede usar para revestir piezas o componentes para turbinas de gas, motores diesel y motores de cohetes. Preferentemente, los revestimientos producidos mediante los métodos de esta invención tendrían una porosidad entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 40 %.

Tal como se usa en la presente invención, el efluente significa el gas de suministro y el material de revestimiento de la capa deseada a depositarse sobre el substrato.

15 Breve Descripción de los Dibujos

10

30

35

40

45

50

55

La Figura 1 es una gráfica de la longitud de la llama laminar en función del flujo total del gas (propileno + oxígeno) y de la relación de oxígeno a carbono de la mezcla de gases (relación O/C) para un anillo de llama de demostración de 24 orificios de esta invención.

La Figura 2 es una gráfica de las curvas de iso-temperatura en función del flujo total del gas (oxígeno + propileno) y de la relación de oxígeno a carbono de la mezcla de gases (relación O/C) para un anillo de llama de demostración de 24 orificios de esta invención.

La Figura 3 es una gráfica de la longitud de la llama laminar de la llama en función del flujo total del gas (oxígeno + propileno) y de la relación de oxígeno a carbono de la mezcla de gases (relación O/C) para un anillo de llama de demostración de 45 orificios de esta invención.

La Figura 4 es una gráfica de las curvas de iso-temperatura en función del flujo total del gas (oxígeno + propileno) y de la relación de oxígeno a carbono de la mezcla de gases (relación O/C) para un anillo de llama de demostración de 45 orificios de esta invención.

Descripción de las Realizaciones Preferentes

Se ha descubierto que cambiando de las conocidas protecciones de gas inerte turbulento a la protecciones con al menos una longitud inicial de flujo que es esencialmente laminar, se reduce substancialmente la cantidad de mezcla entre el gas de protección y el aire circundante (u otro ambiente gaseoso), así como entre el gas de protección y el efluente de pulverización térmica.

Otra realización de esta invención es una novedosa protección de gas para la pulverización térmica que comprende un anillo o una envoltura de llamas de combustión y productos de la combustión que rodea al efluente del dispositivo de pulverización térmica. Esta protección de llama de combustión aumenta considerablemente el intervalo útil de las distancias de la distancia de separación que se pueden emplear en la producción de los revestimientos deseados. Se cree que esto se logra, en parte, porque la cantidad de mezcla entre el gas de protección y el aire circundante (u otro ambiente gaseoso), así como entre el gas de protección y el efluente de pulverización térmica se reduce substancialmente para distancias mucho más largas que con las protecciones del estado de la técnica. Ejemplos de las capas revestidas producidas mediante el método de la invención son NiCoCrAlY, NiCrAlY, CoCrAlY, FeCrAlY, cerámicas en base a óxido de circonio y otras cerámicas.

Estas realizaciones disminuyen las velocidades a la que la temperatura y la velocidad del efluente de pulverización disminuyen con la distancia desde la salida del dispositivo de pulverización. Existen varios beneficios potenciales que se derivan de esto. Uno de estos beneficios es que la distancia de separación se puede aumentar sin disminuir las propiedades del revestimiento. Una distancia de separación más larga permite formas más complejas a revestir, reduce la sensibilidad del revestimiento al ángulo de la deposición, facilita el control de la tensión residual, permite más tiempo para calentar las partículas de polvo, y puede tener otros efectos beneficiosos.

Una realización de esta invención es producir flujos de gas de protección más laminares aumentando la viscosidad del gas de protección. Se sabe que los gases más habituales, incluyendo los frecuentemente usados para la protección tales como argón o nitrógeno, tienen esencialmente la misma viscosidad a temperatura ambiente. Sin embargo, se puede obtener un aumento substancial en la viscosidad del gas por calentamiento del gas. Los datos en la literatura (Y. Chyou, Modeling of Thermal Plasma Systems, Tesis Doctoral, U. de Minnesota, Junio de 1987, Apéndice H) muestran que la viscosidad cinemática (definida como la viscosidad del gas dividida por su densidad) del argón y del aire aumenta en un factor de diez por calentamiento desde temperatura ambiente a 1.093 °C (2.000 ° E

La transición entre el flujo laminar y el flujo turbulento de los gases en las tuberías se ha estudiado anteriormente, y se ha correlacionado con un parámetro de flujo llamado número de Reynolds. El número de Reynolds se define como:

Re= (Velocidad del gas) x (Diámetro interior de la tubería) / Viscosidad cinemática del gas

Este número combina las propiedades del gas y el aspecto geométrico de la tubería a través de la que fluye el gas. Experimentalmente, se encuentra flujo laminar para un flujo en tuberías para números de Reynolds menores de aproximadamente 2.300. El interés aquí está en un flujo en el aire después de que el gas haya salido de tal tubería.

10

15

30

35

40

45

50

55

60

Se desarrolló un método para visualizar los flujos de gas y determinar el efecto de la viscosidad y del caudal sobre el flujo laminar después de que el gas saliese de la tubería o de la boquilla en base a las diferencias en el índice de refracción del gas a temperatura ambiente y del gas calentado. Este método utiliza una cámara de Schlieren y se describe en detalle en el Ejemplo 1 de más abajo. Usando este método y el aire precalentado a temperaturas de 104 °C (220 °F) a 566 °C (1.050 °F) como gas de protección, se descubrió que si se podía establecer un flujo laminar en una tubería, el flujo de gas sigue siendo laminar a cierta distancia después de salir de la tubería. Se encontró que se desarrollaban flujos laminares de longitud medible a la salida de la boquilla para números de Reynolds menores de 5.000 y que la longitud del flujo laminar aumentaba a medida del número de Reynolds disminuía por debajo de 5.000. También se encontró que se podía establecer mejor el flujo laminar si la longitud de la sección de la tubería o de la boquilla que le precede inmediatamente a la salida es recta. La longitud de la sección recta necesaria para el flujo laminar para una distancia dada después de la salida de la tubería o de la boquilla es una función de varias propiedades del gas.

Aunque se usó aire en los experimentos en el Ejemplo 1, se debería señalar que nitrógeno, argón, o la mayoría de los otros gases se comportarían de una manera similar. De ese modo, se podría elegir aire cuando se está depositando por pulverización térmica un material no reactivo o un gas inerte, cuando se deposita un material reactivo y se lograrían los mismos beneficios de una distancia de separación prolongada. También se debería señalar que no es necesario usar tuberías o boquillas con secciones transversales circulares. En el Ejemplo 1 se usaron "ranuras" rectangulares en una placa de orificio o de boquilla de distintas dimensiones, pero se pueden usar boquillas de éstas u otras formas en los ensamblajes de protección de gas en los dispositivos de pulverización térmica. Si bien el enfoque de usar aire precalentado u otros gases puede ser adecuado para algunas aplicaciones, es conveniente usar gases de una temperatura más alta y una fuente de calor más fácilmente utilizable.

Una protección de gas que emplea la combustión de una mezcla de gases para crear un anillo de llamas y de productos de combustión (en adelante denominado, una protección de llama) como un gas de alta viscosidad satisface la necesidad de gases de viscosidad elevada y la necesidad de una fuente de calor de muy fácil aplicación. Esta se adapta fácilmente a un dispositivo de pulverización térmica proporcionando un dispositivo de sujeción con boquillas adecuadas en una disposición anular alrededor de la periferia del efluente de pulverización térmica y una fuente controlable de combustible y oxidante. Las boquillas pueden ser ranuras de diversas configuraciones incluyendo orificios circulares en una placa de orificio. Preferentemente, las ranuras deberían tener una sección recta inmediatamente anterior a la salida. Se pueden usar una gran variedad de combustibles incluyendo, pero no se limita a, acetileno, propano, metil-acetileno y propileno, teniendo los hidrocarburos insaturados algunas ventajas. Se puede usar una variedad de agentes oxidantes incluyendo, pero no se limita a, oxígeno y aire. Los gases combustible y oxidante se pueden mezclar antes de que fluyan a través de las boquillas o fluir a través de boquillas separadas. Se puede usar una variedad de métodos de ignición de llama.

Las realizaciones de la invención se describen en detalle en el Ejemplo 2. Usando dos protecciones de llama con las disposiciones de los orificios circulares espaciados igualmente en un solo anillo con un diámetro de 3 cm (1,2 pulgada) alrededor de una boquilla de pulverización térmica con un diámetro de 3,2 mm (0,125 pulgadas), una disposición con 24 orificios de 0,79 mm (0,031 pulgadas) de diámetro y la otra disposición con 45 orificios de 0,4 mm (0,016 pulgadas) de diámetro, demostraba que la longitud del flujo laminar de las llamas era de hasta aproximadamente 12,7 cm (5 pulgadas) de largo seguido por aproximadamente 17,8 cm a 22,9 cm (7 a 9 pulgadas) de flujo turbulento. Estas representan extensiones muy importantes de la región del flujo laminar demostrado con el gas precalentado tal como se describe anteriormente y en el Ejemplo 1. Mientras que la determinación de los parámetros óptimos de operación para las protecciones de anillo de llama de 24 y 45 orificios usando oxígeno y propileno se muestran en el Ejemplo 2, es evidente que dentro del alcance de esta invención se pueden usar otras formas de boquilla, patrones de distribución de boquillas, y parámetros de operación.

Para proporcionar una guía para la extensión de esta invención a otros dispositivos de pulverización térmica incluyendo antorchas de pulverización de plasma (por ejemplo, con diámetros de salida de boquilla de plasma que por regla general varían hasta 6,3 mm (0,25 pulgadas) o más grande), se determinaron las relaciones de la energía térmica y de los flujos de gas de protección de llama a efluente del plasma para la antorcha de pulverización de plasma de Praxair usada en los experimentos y para otras antorchas típicas de pulverización de plasma como se describen en detalle en el Ejemplo 1. En base a estas determinaciones y asumiendo que la llama óptima es independiente del flujo de efluente de la antorcha de plasma, el flujo total de gas de llama es controlante, y para flujos constantes de gas de llama la relación de potencia variará desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5,0 para diferentes antorchas y longitudes de llama. Si se debe escalar el flujo óptimo de llama al flujo de efluente de

la antorcha de plasma, entonces la relación de flujo de gas frío es la controlante. Como se usa en la presente invención, el caudal frío se define como la suma de los caudales del gas combustible y del gas oxidante antes de la combustión. Diferentes antorchas tendrán efluentes óptimos a diferentes flujos totales de gas efluente. Estos pueden cambiar aunque sea para una antorcha dada cuando se pulverizan diferentes clases de polvo; por ejemplo, el óxido de circonio y el NiCoCrAlY por regla general requieren diferentes flujos de efluente. La relación de flujo de gas frío varía desde aproximadamente 0,1 a 0,7 para llamas de propileno más oxígeno. Otros gases combustibles, tales como acetileno o propano pueden requerir un mayor flujo para proporcionar el mismo calentamiento, ya que tienen un menor calor de combustión. De ese modo, una mayor relación de flujo de gas frío sería más inclusiva de estas llamas de gas, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2. La relación de carbón a oxígeno en el flujo total de gas de protección debería estar en el intervalo de 0,6 a 1,0, preferentemente 0,7 a 0,9, y lo más preferentemente 0,75 a 0,85. Estos intervalos se deberían considerar sólo como una guía y no como limitaciones a la invención en manera alguna.

La utilidad de la invención de la protección de llama se demostró mediante la pulverización de plasma de óxido de circonio. Se realizó una comparación de los revestimientos producidos usando una antorcha de pulverización de plasma con el anillo de llama de 24 orificios descrito en el Ejemplo 2 con los revestimientos realizados usando la misma antorcha de pulverización de plasma con una protección de gas inerte a temperatura ambiente. Se llevó a cabo un experimento diseñado en el que se depositaron los revestimientos de barrera térmica bajo diversas condiciones con una capa base de CoNiCrAIY y una capa superior de óxido de circonio, y se evaluaron las características microestructurales y la resistencia al choque térmico. Este experimento se describe en detalle en el Ejemplo 3. Se encontró que los revestimientos producidos con una antorcha de llama protegida se podían depositar a una distancia de separación substancialmente muy superior, tenían una microestructura mucho más consistente, eran mucho menos sensibles al ángulo de deposición, y tenían mejor resistencia al choque térmico que los depositados usando la antorcha protegida con gas inerte a temperatura ambiente. Por ejemplo, la distancia de separación usando una antorcha específica se extendió desde un intervalo de 3,2 cm (1,25 pulgadas) a más de 3,8 cm (1,5 pulgadas) con una protección de gas inerte a temperatura ambiente a un intervalo de 10 cm (4 pulgadas) a más de 15 cm (6 pulgadas). Esto no se debe interpretar como una limitación, sin embargo, se pueden lograr mayores o menores extensiones con otras antorchas de pulverización de plasma o dispositivos de pulverización térmica

Mientras que los experimentos en los Ejemplos 2 y 3 usaban una antorcha específica de pulverización de plasma, una protección específica de llama, y parámetros específicos de operación para ambos ejemplos, es obvio que la invención se puede usar con otros dispositivos de pulverización térmica, otras protecciones de gas de flujo laminar, otros gases de protección de alta temperatura, otros medios de calentamiento de los gases de protección, otros diseños de protecciones de llamas, otros combustibles y oxidantes para la protección de llama, y otros parámetros de operación optima usados tanto para el dispositivo de pulverización térmica como para la protección de gas. También es obvio que las protecciones de gas de esta invención, especialmente las protecciones de llama y/o las protecciones de flujo laminar se pueden usar para producir revestimientos de una amplia variedad de otros materiales cerámicos o resistentes a la oxidación, incluyendo otros óxidos, carburos, y nitruros.

Las protecciones de llama también se pueden usar para controlar la temperatura del substrato a revestir. Esto es particularmente ventajoso cuando es necesario revestir el substrato a una temperatura elevada para obtener una microestructura requerida. Este control se puede lograr ajustando la potencia de la protección de gas y/o el flujo total de gas de la protección de gas.

Otro objetivo de la invención es una protección coaxial doble que tendría un flujo interior coaxial de gas inerte y rodeándolo un flujo coaxial de gas caliente o gas de llama. De este modo, se obtendrían el beneficio del calentamiento del gas exterior y el beneficio de la prevención de la oxidación de la protección del gas inerte interior.

Aunque la descripción de la invención anterior y los ejemplos se refieren principalmente a la deposición por pulverización de plasma, la invención se aplica además a la mayoría de otras formas de pulverización térmica, que incluyen, pero no se limitan a la pulverización de plasma, oxi-combustible de alta velocidad y sus muchas variantes, y a la pulverización de llama.

Los revestimientos de pulverización de plasma o térmica puede comprender una sola o múltiples capas de una o más composiciones o microestructuras de óxido, una o más capas exteriores de un metal o aleación de metal o de una o más composiciones, o cualquier combinación de las capas anteriores.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no se deben considerar limitantes en modo alguno.

Ejemplo 1

10

15

20

25

30

35

40

50

55

La distancia de separación con protecciones convencionales de gas está limitada, incluso con elevados flujos de gas. Esto se cree que se debe, en parte, a la naturaleza turbulenta del flujo del gas de protección. De ese modo, se pensó en una protección de gas único en base a un flujo laminar de gas de protección. Además, se pensó que se podría lograr el flujo laminar usando un gas con una alta viscosidad, y que la alta viscosidad se podría obtener mediante el calentamiento del gas. Para demostrar la viabilidad de esta invención, se visualizó la superficie (es decir,

la interfase o el límite del gas con la atmósfera circundante) de varios tipos de flujos de gas de protección (su interfase o el límite del gas con la atmósfera circundante) usando varios métodos, incluyendo la fotografía de sombra y la fotografía de interferencias de Schlieren. En pocas palabras, la cámara Schlieren tiene una fuente de luz, por ejemplo en el lado izquierdo del aparato, dirigida hacia la zona donde se hará fluir al gas caliente y esta zona se dirige hacia una pequeña abertura circular a la derecha, mientras que esta abertura, a su vez, está orientada hacia al plano de la imagen de una cámara en el extremo derecho más alejado del aparato. Las distancias focales de las lentes usadas eran de 21,8 cm, que proporcionaban una amplia zona entre las lentes para los flujos de gas caliente sin dañar las ópticas de vidrio. Cuando el medio de la zona central es de un índice de refracción uniforme, tal como el aire en reposo, o incluso como un chorro de aire que fluye en una zona circundante de aire en reposo (ambos a la misma temperatura), no se perturba la trayectoria de la luz y se obtiene por la cámara una imagen en blanco sin rasgos distintivos. Si el chorro de gas se calienta para producir un índice de refracción distinto al del medio circundante, la trayectoria de la luz se refracta fuera de la trayectoria del haz más adelante y no atraviesa por la pequeña abertura, lo que tiene como resultado una zona oscura en la imagen de la cámara. De ese modo, se produciría la imagen de un chorro de gas turbulento caliente como un chorro distinto que tiene un límite con el aire circundante que es irregular y ondulante con la distancia, y por supuesto, con el tiempo. Para eliminar el elemento del tiempo y congelar la imagen del chorro en un instante se usó como fuente de luz una luz estroboscópica Microflash modelo 549 de EG & G. La amplitud de tiempo del impulso del estroboscopio era de 1/50.000 de segundo. Se usó una cámara Linhof de 10 x 13 cm (4 x 5 pulgadas) con una lente Schneider de 49 mm. Para cada condición de ensayo, se expusieron una película Tipo 52 de Polaroid y una película de negativo Plus-X de Kodak. La película de negativo se usó para hacer ampliaciones para las mediciones de la longitud del flujo laminar y para ver los detalles del flujo turbulento. Las fotografías de los chorros de gas caliente se tomaron con todas las luces de la sala apagadas.

Un diseño de protección de gas caliente de esta invención tiene una ranura estrecha, anular que proyecta un flujo de gas que rodea al efluente de la antorcha, coaxial con la línea central de la antorcha de plasma, y tiene un diámetro de varias veces el diámetro de salida del ánodo de la antorcha. Para simplificar este diseño para los estudios de fotografía de interferencia, se hicieron una serie de boquillas con ranuras rectangulares planas de diferentes anchos, todas de 1,5 cm (0,6 pulgadas) de largo. Se incluyeron boquillas con diferentes profundidades de las ranuras en la dirección del flujo para determinar el efecto de permitir al flujo estabilizarse por sí mismo en un modo laminar dentro de la ranura antes de salir. Los anchos de ranura eran 1,4 y 2,5 mm (0,055 y 0,100 pulgadas), y las profundidades de ranura a lo largo de la dirección del flujo eran 1,3, 2,5 y 5 cm (0,5, 1,0 y 2,0 pulgadas). El gas alimentado a las ranuras del ensayo era aire caliente, ya que el aire tiene la misma curva de viscosidad cinemática - temperatura que el argón, y sería experimentalmente más seguro, ya que los ensayos se realizaron en el laboratorio sin flujos de ventilación que pudieran distorsionar el patrón del flujo de ensayo. El aire se calentó usando un Equipo Eléctrico de Aire Caliente CH-6056 de Leister de 4.000 vatios conectado corriente arriba de la sección de ensayo. El flujo de aire a temperatura ambiente a la entrada al calentador se midió usando un rotámetro R-8M-127-4 de Brooks. El tubo de conexión entre el calentador y la sección de ensayo se aisló para ayudar a minimizar la pérdida de calor. La temperatura de salida del gas caliente se midió usando un termopar sub-miniatura de tipo K justo a la salida y a incrementos de 2,5 mm (0,1 pulgadas) corriente abajo de la salida. Esta información de la temperatura permitió la interpolación de la temperatura en el punto de ruptura entre los flujos laminar y turbulento, medida después a partir de las fotografías de interferencia. Después se trazaba la temperatura del gas a la salida en función de la distancia desde la ranura, se retiraba el termopar y se dejaba que el flujo se estabilizase durante diez minutos antes de tomar las fotografías de interferencia.

Los experimentos se realizaron en un intervalo de temperaturas de salida del gas caliente y de velocidades de salida del gas caliente. Las temperaturas de salida del gas caliente oscilaban de 104 °C a 566°C (220 a 1.050 °F). La velocidad de salida se calculó a partir del caudal de entrada medido del gas frío, de la relación de temperaturas fría a caliente absolutas y de las dimensiones de la ranura. El número de Reynolds se calculó para el flujo de la ranura de forma ligeramente diferente a como se hizo en el ejemplo del flujo en la tubería mostrado arriba, usando el diámetro hidráulico para representar a la ranura. El diámetro hidráulico es 4 veces el área de la sección transversal de la ranura dividida por el perímetro interior de la ranura. El número de Reynolds del flujo se calculó a la salida y en el punto de transición del flujo laminar al turbulento. Este último era un poco más alto que el valor a la salida debido a la menor temperatura del gas en el punto de transición, según lo medido mediante el gráfico de temperaturas. Para simplificar, en la presente invención se dan solamente los resultados en términos de número de Reynolds a la salida.

MEDICIONES DE FLUJO LAMINAR

Flujo de argón caliente desde la boquilla de sección transversal rectangular.

55

10

15

20

25

30

35

40

45

Datos procedentes de las fotos de una cámara de interferencia de Schlieren

| Dimensio boqu | | Relación de | Flujo de salida | Velocidad de salida | Punto de T | ransición** | Longitud Iaminar |
|----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------|-----------------------|---------------------|
| Ancho de la boquilla | Longitud del flujo | longitud a ancho | (pies ³ /h) | (pie/s) | Temp. (°F) | Número de Reynolds | (pulgadas) |
| 0,055 | 0,5 | 9,1 | 217 | 263 | 603 | 3.650 | 0,00 |
| 0,055 | 1,0 | 18,2 | 217 | 263 | 588 | 4.055 | 0,08 |
| 0,055 | 1,0 | 18,2 | 202 | 245 | 720 | 3.070 | 0,14 |
| 0,10 | 1,0 | 10 | 202 | 135 | 592 | 3.515 | 0,07 |
| 0,10 | 1,0 | 10 | 202 | 135 | 889 | 2.320 | 0,08 |
| 0,10 | 2,0 | 20 | 202 | 135 | 604 | 3.445 | 0,07 |
| 0,10 | 2,0 | 20 | 202 | 135 | 852 | 2.120 | 0,11 |

^{*}Pulgadas. Todas las alturas de ranura eran 1,6 cm (0,6 pulgadas)

Se encontró que los chorros de gas caliente podían desarrollar una longitud de flujo laminar medible para números de Reynolds a la salida menores de 5.000, y que la longitud laminar aumentaba a medida que disminuía el número de Reynolds por debajo de 5.000 para una relación de longitud de boquilla a anchura dada. Esto se podía lograr usando o elevadas temperaturas del gas a la salida o menores velocidades del gas a la salida. La longitud del flujo laminar a un número de Reynolds de 1.000 era aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas), tal como se extrapola a partir de los datos. Se encontró que al aumentar la longitud de la trayectoria del flujo en la ranura se contribuía a estabilizar al flujo laminar a la salida. La mejor condición de ensayo tenía una relación de longitud de flujo a anchura de la ranura de 20, mientras que el flujo laminar no era en absoluto laminar con a una relación de longitud de flujo a anchura de la ranura de 9, incluso con un bajo número de Reynolds de 3.950. El enfoque en estos experimentos estaba limitado por la capacidad calorífica del calentador del gas en línea y por los efectos de la pérdida de calor. A pesar de que en estos ensayos no se logró una larga zona laminar, los resultados mostraron que el concepto de protección por gas caliente por un flujo laminar era eficaz y que si se usaban temperaturas de gas más altas y/o velocidades de gas más bajas, la zona laminar aumentaría en longitud.

15 Ejemplo 2

10

20

25

30

35

40

El trabajo con argón o aire caliente como medio viscoso para mejorar la protección indicó que incluso eran deseables temperaturas de gas más altas y velocidades más bajas, así como un método más simple de proporcionar tal flujo de gas caliente viscoso. Para satisfacer estas necesidades se pensó en un flujo de gas de protección compuesto por una llama en combustión y los productos de combustión. El diseño inicial era para un dispositivo de protección acoplable para la antorcha de pulverización de plasma modelo 1108 de Praxair. Este dispositivo comprendía una cámara anular con un anillo de salida con 24 orificios de 0,8 mm (0,031 pulgadas) de diámetro perforados en un círculo anular de 3 cm (1,2 pulgadas) de diámetro. La longitud o profundidad de los orificios era de 2 mm (0,079 pulgadas) para una relación de longitud de flujo a diámetro de 2,6. La salida de los orificios estaba en el plano de la cara de la antorcha con el eje de los orificios paralelo al eje de la antorcha y el centro del círculo anular en el eje de la antorcha. Los gases iníciales usados eran propileno y oxígeno, que se mezclaban en un mango de soldadura estándar de gas "oxi-acetileno" antes de entrar al cuerpo de la protección. Los flujos de propileno y de oxígeno se controlaban mediante rotámetros en las líneas de entrada al mango de soldadura. La mezcla de gases se encendía conforme salía de las boquillas formando una protección de llama de combustión y de productos de combustión circundando substancialmente y fluyendo coaxialmente con el efluente del plasma. La protección cilíndrica de llama de combustión y productos de combustión tenía un diámetro de aproximadamente 38 mm (1,5 pulgadas) con un espesor de "pared" de aproximadamente de 3,2 mm (0,125 pulgadas).

Se llevó a cabo una amplia gama de flujos de propileno y oxígeno y se representaron gráficamente las condiciones de la llama frente a los caudales de los dos gases en una gráfica de X-Y. Se encontraron regímenes de llama amarilla brillante de bajo nivel de oxígeno y alto nivel de propileno, y de llama de "chisporroteo caótico" de alto nivel de oxígeno y bajo nivel de propileno, y se indicaron las tendencias para las longitudes de llama de flujo laminar. A continuación se determinaron las características de la llama en términos de longitud de llama de flujo laminar y de temperatura de la llama a una distancia fija desde el cuerpo de la antorcha, elegida por conveniencia a 33 cm (13 pulgadas). Las temperaturas se midieron con un termopar de tipo K en la línea central de la trayectoria del flujo. La longitud laminar y la longitud de llama se midieron directamente con una regla.

Los resultados se muestran en los gráficos de contorno de las Figuras 1 y 2. El valor representado en el eje de ordenadas es la relación de carbono a oxígeno para las mezclas de gases, considerando que es la relación de los

^{**} El punto en el flujo externo en donde cambia de laminar a turbulento

flujos de propileno al de oxígeno en pie³/h, (cfh, del inglés cubic feet per hour) multiplicado por 3/2, ya que existen tres átomos de carbono por molécula de propileno y dos átomos de oxígeno por molécula de oxígeno. El valor representado en el eje de abscisas es el flujo total de gas, sumando los valores en pié³/h para cada valor fijado de propileno y oxígeno. Se encontró que la transición desde una llama azul a una llama amarilla ocurría a una relación de C/O de aproximadamente 0,85. Las longitudes más largas de llama laminar se obtuvieron en la región de llama azul a aproximadamente una relación de C/O de 0,80 y a un flujo total de gas de aproximadamente 50 pie³/h. La longitud total de llama, incluyendo la región turbulenta corriente abajo era de 41 cm (16 pulgadas) de largo. La temperatura de llama, incluso a una distancia de separación de 33 cm (13 pulgadas) es muy alta y se encontró que aumentaba con el flujo total de gas, llegando a un máximo en la línea de la relación de C/O de 0,8. Todas estas características de la llama se midieron cuando la antorcha de plasma no se hallaba en funcionamiento; de lo contrario el arco de plasma que es mucho más brillante no permitiría la visualización de la llama de protección Es muy probable que con la antorcha y la protección de la llama en funcionamiento las características de la llama de la protección cambiarían en términos de longitud del flujo laminar y del flujo total.

Se diseñó entonces un anillo de llama similar para el accesorio del cuerpo de protección, pero con 45 orificios alrededor del mismo diámetro anular de 3 cm (1,2 pulgadas), cada orificio de 4 mm (0,016 pulgadas) de diámetro. La longitud o profundidad de los orificios era de 2 mm (0,079 pulgadas) para una relación de longitud de flujo a diámetro de 4,9. El área total del flujo del anillo de 45 orificios era la mitad que la de 24 orificios. Se llevó a cabo el mismo trazado del flujo de la llama. Las gráficas resultantes se muestran en las Figuras 3 y 4. Los ajustes óptimos para la llama laminar más larga fueron de nuevo a una relación de C/O de aproximadamente 0,8, pero ahora a aproximadamente 30 pie³/h de flujo total de gas de protección. Se obtuvo una longitud máxima de llama laminar similar de 11,4 cm (4,5 pulgadas), pero la longitud total de llama era de sólo 35,5 cm (14 pulgadas), y las temperaturas de la distancia de separación de 33 cm (13 pulgadas) eran algo inferiores para el anillo de llama de 45 orificios. Ambos anillos se juzgaron como excelentes para el fin previsto.

Se calcularon la velocidad del gas frío y la energía térmica o potencia de llama para varios valores de flujos totales de gas, todos ellos a una relación de C/O de 0,8. Se calculó la relación de potencia de llama a potencia media de la antorcha de pulverización de plasma usada para producir revestimientos típicos de óxido de circonio así como las relaciones de los flujos de gas para la antorcha de pulverización de plasma de Praxair y para otras antorchas típicas de pulverización de plasma. La relación de potencia se define como la velocidad de calentamiento de la llama calculada en BTU/h y a continuación convertida a kilovatios dividida por la potencia de la antorcha de plasma en kilovatios. La relación del flujo de gas frío se define como el flujo de gas frío del gas combustible más el del gas oxidante, dividido por el flujo total de gas en el efluente de la antorcha de pulverización de plasma. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Es evidente que los dos diseños de anillo de llama descritos anteriormente tienen ratios de potencia algo diferentes para las mismas condiciones de antorcha de pulverización de plasma. Ambos producen largas llamas laminares, pero con flujos de gas de protección algo diferentes. Por extensión, otros diseños de anillo de llama también pueden producir una llama óptima a diferentes flujos de gas de protección; sin embargo, se cree que las relaciones de potencia deberían estar entre 1,0 y 4,0. Sin embargo, las relaciones de potencia se dan a título indicativo y se no deben considerar como limitantes.

A título indicativo en el diseño de las boquillas del anillo de llama y de los parámetros de funcionamiento, si la llama óptima es independiente del flujo del efluente de la antorcha de plasma, entonces el flujo total de gas de llama es el controlante. Para flujos constantes de gas de llama, la relación de potencia varía desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5,0 para diferentes longitudes de antorcha y de llama. Si se debe escalar el flujo óptimo de la llama al flujo del efluente de la antorcha de plasma, entonces la relación del flujo de gas frío es la controlante. Diferentes antorchas tienen efluentes óptimos a diferentes flujos totales de gas efluentes Estos pueden cambiar, incluso para una antorcha dada cuando se pulverizan distintas clases de polvos, por ejemplo, el óxido de circonio, y el NiCoCrAlY, por regla general, requieren diferentes flujos de efluente. De la tabla anterior la relación de flujo de gas frío varía desde aproximadamente 0,1 a 0,7 para llamas de propileno más oxígeno. Otros gases combustibles, tales como el acetileno o el propano pueden requerir un mayor flujo para proporcionar el mismo calentamiento, ya que tienen un menor calor de combustión. De ese modo, una más amplia relación de flujo de gas frío sería más inclusiva de estas llamas de gas, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2. Los resultados se muestran en la tabla de "Potencia Calculada del Gas Combustible para el Diseño Óptimo del Accesorio de Antorcha".

Tabla 1

Potencia Calculada del Gas Combustible para el Diseño Óptimo del Accesorio de Antorcha

Calor de combustión del Propileno + Oxígeno, 2.740 $\mathrm{BTH/pie^3}$

Anillo de protección de 24-orificios (diámetro de orificio 0,031 pulgadas)

| Condición | Flujos a relación C/O de 0.8 | C/O de 0,8 | Flujo total | Potencia de Ilama | Potencia de Ilama | kw de Plasma | kw de plasma de | Relación d <u>Ilama a</u> | Relación de potencia: <u>Ilama a plasma</u> | Relación de gas: | Flujo de llama equivalente |
|--|--|---|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|--|---------------------|-------------------------------|
| | Combustible | Oxígeno | pie³/h | BTU/h | Κw | PST 1108 | otras antorchas | PST 1108 | Otras <u>antorchas</u> | plasma PST 1108 | Otras antorchas |
| Flujo inferior para laminar de 10 cm (4") | 10,4 | 19,6 | 30 | 74.100 | 21,7 | 14,2 | 40 | 1,63 | 0,54 | 0,14 | 4 |
| Máxima longitud laminar | 17,4 | 32,6 | 20 | 123.500 | 36,2 | 14,2 | 40 | 2,65 | 06'0 | 0,23 | 23 |
| Flujo superior para laminar de 10 cm (4") | 23,0 | 43,0 | 99 | 183.020 | 47,8 | 14,2 | 40 | 3,38 | 1,19 | 0;00 | 30 |
| | | | | | | | | | | | |
| | Área de flujo, total de todos los orificios, pie $^{\mathrm{2}}$ | de todos los or | rificios, pie ² | 0,0001258 | | | | | | | |
| | | Flujo por orificio, pie³/h | ificio, pie³/h | 2,06 | | | | | | | |
| | | (a máx. longitud laminar) | ud laminar) | | | | | | | | |
| Anillo de protección de 45-orificios (diámetro de orificio 0,016 pulgadas) | o de orificio 0,016 p | pulgadas) | | | | | | | | | |
| Flujo inferior para laminar de 9 cm (3,5") | 7,0 | 13,0 | 20 | 49.400 | 14,5 | 14,2 | 40 | 1,02 | 0,38 | 60'0 | O |
| Máxima longitud laminar | 10,4 | 19,6 | 30 | 71.100 | 21,7 | 14,2 | 40 | 1,53 | 0,54 | 0,14 | 4 |
| Flujo superior para laminar de 9 cm (3,5") | 13,9 | 26,1 | 40 | 98.800 | 28,9 | 14,2 | 40 | 2,04 | 0,72 | 0,18 | 18 |
| | Soin reliable of a chot of the letter in the conf | 10000000000000000000000000000000000000 | 2010 | 300000 | | | | | | | |
| - | Alea de Ilajo, total | de lodos los ol | illeros, pre | 0,00000263 | | | | | | | |
| | | Flujo por orificio, pie³/h (a máx. longitud laminar) | ificio, pie³/h ud laminar) | 0,67 | | | | | | | |

| | Unidades: kw por kw | pie³/h por pie³/h (Flujos de gas frío) | Unidades: pie³/h totales de gas frío |
|--|---------------------|---|--|
| Ecuaciones γ constantes usadas | | | |
| Potencia de llama, BTU/h = Flujo total, pie³/h X Calor de combustión, BTU/pie³ | | | |
| Potencia de llama, kw = BTU/h X 0,293/1.000, donde 0,293 X BTU/h = vatios | | | |
| kw típica o media para revestimiento de ZrO2, antorcha PST | | | |
| kw típica o media para revestimiento de ZrO2, antorchas F4, 9MB, SG 100, | | | |

Unidades:

Anillo de protección de 45-orificios (diámetro de orificio 0,016 pulgadas)

Flujo total de gas para antorcha de plasma, PST 1108, revestimiento de ZrO_2 , pie 3 /h Flujo total de gas para antorcha de plasma, F4, 9MB, SG 100, revestimiento de ZrO_2 , pie 3 /h

Ejemplo 3.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Se realizó una comparación de revestimientos de óxido de circonio producidos usando el anillo de llama 24 orificios unido a la antorcha de plasma modelo 1108 de Praxair descrita en el Ejemplo 2, con los revestimientos producidos usando la misma antorcha con una protección de gas inerte a temperatura ambiente y flujos estándar de gas. El anillo de llama se operó usando flujos de 17,5 pie³/h de propileno y de 39 pie³/h de oxígeno con una relación de carbón a oxígeno de 0,67. El polvo era óxido de circonio estabilizado con itria. En todo momento se usó el mismo lote de polvo, la misma velocidad de alimentación de polvo, el mismo cuerpo de antorcha y cabina de revestimiento.

Se llevó a cabo un experimento diseñado de cuatro factores que variaban en tres niveles cada uno: la intensidad de la antorcha, la distancia de separación desde la antorcha al substrato, la velocidad de la superficie del substrato, y el ángulo de pulverización. El experimento diseñado requirió que se hicieran 13 líneas experimentales o revestimientos separados. Los parámetros del revestimiento base, que formaba el punto central del diseño, eran para un revestimiento segmentado de forma vertical. La característica principal de este revestimiento son sus grietas de segmentación verticales, esencialmente a través de todo el espesor, que le confieren una extraordinaria resistencia al choque térmico. El proceso de pulverización con la protección de gas a temperatura ambiente se lleva a cabo a una distancia de separación relativamente próxima y es sensible a la totalidad de los cuatro factores indicados anteriormente para obtener la densidad de grietas deseada. De los anteriores ensayos, para el buen desempeño al choque térmico se desea un mínimo de 20 grietas por 2,5 cm (1 pulgada) (CPI, del inglés cracks per inch), medidas a lo largo de una línea paralela a la interfase de la sección transversal pulida

Los revestimientos se aplicaron a una cara de unos substratos botón de aleación MarM-509 de 2,5 cm (1 pulgada) de diámetro y 3,2 mm (1/8 de pulgada) de espesor con una capa de unión de CoNiCrAIY de 0,15 mm a 2 mm (0,006 a 0,008 pulgadas) de espesor aplicada en primer lugar y por separado mediante una antorcha que usaba una protección de gas inerte a temperatura ambiente. Se aplicó una capa de óxido de circonio. La primera evaluación del experimento diseñado era examinar las secciones transversales pulidas de los botones y contar todas las grietas verticales que estaban presentes en al menos la mitad de la longitud del espesor del óxido de circonio. En un revestimiento de óxido de circonio también existen algunas microgrietas más cortas, las cuales tienen un efecto menor sobre la resistencia al choque térmico en comparación con las grietas largas de segmentación. Estas no se contaron en este estudio. El ancho del revestimiento evaluado era aproximadamente 2 cm (0,8 pulgadas). Después de evaluar el primer plano de pulido, todas las muestras se pulieron de nuevo a un segundo plano y se evaluaron de nuevo. En el análisis de regresión se usó el CPI promedio. Todos los revestimientos en el experimento estaban muy cerca del mismo espesor de cerámica, aproximadamente 0,76 mm (0,030 pulgadas). Con los recuentos de las grietas medidas y con los valores conocidos de las variables controladas del diseño experimental se hizo un análisis de regresión de correlación múltiple de los datos. El resultado fue una ecuación que daba en número de grietas por 2,5 cm (1 pulgada) en función de los cuatro factores. Incluso sin el análisis de regresión por ordenador, un examen superficial de los resultados de CPI mostraba que la antorcha de gas a temperatura ambiente tenía un amplio intervalo para los 13 revestimientos, desde cero a 70 CPI. Había pocas grietas cuando el ángulo de pulverización era bajo o cuando la distancia de separación era larga. Los revestimientos por antorcha de llama tenían un intervalo de CPI mucho más estrecho, todos muy por encima del mínimo para una buena resistencia al choque térmico, y parecían ser menos sensibles al ángulo y a la distancia de separación. Las ecuaciones para las dos configuraciones de antorcha son las siguientes.

Antorcha estándar con protección de gas frío

CPI = 81,1 + 0,82 x ANGULO - 72,1 x SOFB - 0,030 x SS + 0,285 x AMPS

Antorcha de llama, protección de anillo de 24 orificios

CPI = 83,2 + 0,19 x ANGULO - 21,4 x SOFB - 0,006 x SS + 0,046 x AMPS

Donde ANGULO es el ángulo de pulverización en grados (normal a la superficie es 90 grados), SOFB es la distancia de separación en pulgadas medida desde el cuerpo de la antorcha modelo 1108 de Praxair al substrato, el SS es la velocidad de la superficie del substrato en pulgadas por minuto, y AMPS y es la intensidad de la antorcha. El análisis de regresión por ordenador confirma con valores numéricos la tendencia observada en el examen superficial. La antorcha de llama permite que se obtenga el CPI deseado con una sensibilidad mucho menor a los cuatro factores. Es casi insensible al ángulo de revestimiento, en el intervalo examinado, el cual era un factor importante con la antorcha estándar. Para cada término similar de las ecuaciones anteriores, el coeficiente de los factores es mucho menor para la antorcha de llama. Esto es un hallazgo muy útil en favor de la antorcha de llama; permite que el proceso de revestimiento para este revestimiento en particular tenga una "ventana de proceso" más amplia. Es decir, la configuración del revestimiento en términos de ángulo de pulverización, distancia de separación y velocidad de la superficie es mucho más permisible, y el revestimiento de piezas con formas complejas debería ser más fácil en términos de obtener la deseada estructura agrietada. Usando el método de esta invención, se pueden producir revestimientos de óxido de circonio con aproximadamente 20 y aproximadamente 200 segmentaciones verticales CPI, preferentemente entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70 CPI. Preferentemente, el revestimiento de óxido de circonio tendría una porosidad de entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 40 %.

Se midieron las temperaturas del substrato para todos los revestimientos realizados en esta serie, tanto para la antorcha estándar como para la antorcha de llama. Se obtuvieron estas temperaturas usando un pirómetro de contacto que estaba en contacto con la cara del revestimiento inmediatamente después de efectuar el revestimiento. La temperatura promedio del botón para los revestimientos de antorcha estándar era 227 °C (440 °F) (desviación estándar de 12,6 °C (22,6 °F)). Para la antorcha de llama, la correspondiente temperatura promedio era 607 °C (1.125 °F) (desviación estándar 28 °C (49,5 °F)).

Al mismo tiempo que se hicieron las muestras para la evaluación del CPI, se revistieron muestras para el choque térmico. Se revistieron cuatro botones de 2,5 cm (1 pulgada) de diámetro con la misma capa de unión de CoNiCrAlY tratada con calor una vez para cada línea. Las capas de cerámica de todas las muestras eran de esencialmente el mismo espesor de aproximadamente 0,8 mm (0,030 pulgadas) (0,82 mm (0,0321 pulgadas) para la antorcha estándar y de 0,79 mm (0,0312 pulgadas) para la antorcha de la llama, ambos valores promediados sobre el conjunto de las 13 líneas de muestras). Se seccionó un botón para la evaluación del CPI, tal como se menciona anteriormente. Tres botones se evaluaron en un ensayo de choque térmico. En este ensayo, cada botón se colocó en un dispositivo de sujeción suelto con poco contacto en los bordes. Los dispositivos de sujeción se alojaron en una rueda que presentaba de forma secuencial las muestras de barrera térmica a una estación de calentamiento por llama, à una estación de enfriamiento por chorro de aire y luego a dos estaciones de enfriamiento a ambiente. Este ciclo de calentamiento-enfriamiento se repitió 2.000 veces. La plataforma de choque térmico permanecía en cada estación durante 20 segundos. La capa de cerámica se ponía frente a la llama y se calentaba a 1.270 °C (2.330 °F) al final del tiempo de calentamiento y se enfriaba a aproximadamente 316 °C (600 °F) al finalizar del período final de enfriamiento. Antes del ensayo se pulieron los bordes de los botones para presentar las capas de revestimiento de forma cuadrada, sin bordes redondeados. En este punto, se tomó nota de cualquier grieta horizontal en los bordes que indicase separación mediante una medición a un aumento de 30 X. Después del ensayo, se midieron de nuevo las grietas en los bordes, y cualquier crecimiento se atribuía al ensayo del choque térmico. Todas las muestras de las dos matrices de ensayo tenían esencialmente cero grietas en los bordes previas al ensayo. Se consideraba que el revestimiento de barrera térmica había fallado el ensayo si más del 15 % de la circunferencia tenía grietas de separación. En esta comparación, los dos conjuntos de muestras eran bastante buenos, pero las muestras de antorcha de llama eran mejores. Las muestras de la antorcha de gas de protección a temperatura ambiente tenían un valor promedio de grieta de borde de 2,8 % para la totalidad de los 13 revestimientos, siendo la peor muestra la que tenía un 13,3 % de borde agrietado. Las mismas condiciones experimentales con la antorcha de llama daban un promedio de 0.8 % y un peor caso de 2.3 %. Así, la antorcha de llama producía revestimientos en un intervalo de condiciones de procesamiento que eran mucho más resistentes al choque térmico que los de la antorcha estándar, especialmente cuando las condiciones del proceso eran extremas, tales como una larga distancia de separación o un ángulo pobre de revestimiento.

Si bien los datos experimentales que muestran las mejoras de las protecciones de gas de alta viscosidad para el revestimiento de pulverización térmica se llevaron a cabo usando una antorcha de llama modelo de 1108 de Praxair, la invención no está limitada a ese dispositivo de pulverización térmica. Del mismo modo, la invención no está limitada al diseño en particular de la protección de gas usada. Es evidente que los parámetros de funcionamiento del dispositivo de pulverización térmica y la protección cambiarían con cada diseño específico. Además, aunque los experimentos de revestimiento se llevaron a cabo con un material cerámico específico, es obvio que la invención abarcaría cualquier material cerámico o material resistente a la oxidación.

El presente ejemplo ha demostrado claramente la utilidad del accesorio de protección de llama para una antorcha de llama mejorando el revestimiento de las muestras de óxido de circonio mediante los posteriores ensayos al choque térmico. Sin estar soportado por teoría alguna, no se conoce el mecanismo exacto por el cual la protección de llama ha mejorado el revestimiento. Los datos mostraron que la llama aumentaba la temperatura de la superficie a revestir, y en el Ejemplo 2 los datos mostraron que la llama elevaba considerablemente la temperatura del gas coaxial corriente abajo de la antorcha y creaba una longitud de flujo laminar visible de varios centímetros (pulgadas). Estos últimos resultados se muestran en las Figuras 1 a 4. Sin embargo, los datos para las figuras se tomaron con el efluente de la antorcha cortado, ya que con la antorcha encendida, el arco era demasiado brillante para ver la llama, y de ese modo era probable que las características de la llama pudieran cambiar con la antorcha encendida. Es posible que con la antorcha encendida, la protección de llama aún tuviera alguna longitud de flujo laminar y es posible que además de mantener al efluente más caliente a distancias más largas, y de calentar al substrato, que esta zona de flujo laminar fuese de alguna manera la responsable de la mejora del revestimiento.

Una protección coaxial doble que tuviera un flujo interior coaxial de gas inerte y rodeándole un flujo coaxial de gases laminares y/o de gases combustibles se beneficia de su característica de extensión de la distancia de separación y de su característica de prevención de la oxidación.

Otras variaciones de los métodos descritos se encuentran dentro del alcance previsto de esta invención, tal como se reivindican a continuación. Como se señaló anteriormente, las realizaciones detalladas de la presente invención se describen en este documento; sin embargo, se debe entender que las realizaciones descritas son meramente ejemplares de la invención, y que se pueden realizar de diversas formas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

REIVINDICACIONES

- 1. Un método de proteger al efluente de un dispositivo de pulverización térmica que comprende el calentamiento de una fuente anular de gas de protección a una temperatura por encima de la ambiente y con dicho flujo de gas de protección rodeando substancialmente a dicho efluente de manera coaxial y estando la fuente anular para dicho gas de protección en un plano normal a dicho efluente proporcionando de ese modo dicho flujo de gas paralelo al efluente, en donde dicha fuente anular consiste en una primera sección coaxial interior para el flujo de un primer gas que es un gas inerte que rodea substancialmente a dicho efluente y una segunda sección coaxial exterior para el flujo del segundo gas que rodea a dicho flujo interior de dicho primer gas y dicho segundo flujo se calienta a una temperatura por encima de la ambiente y las fuentes anulares para dichos gases de protección están en un plano normal a dicho efluente mientras que dichos primer y segundo flujos de gas son paralelos al efluente; en donde la temperatura de dicho gas de protección es al menos 260 °C (500 °F), medida en la línea central de la cónica de la trayectoria del flujo del gas de protección a 33 centímetros (13 pulgadas) corriente abajo desde la fuente de dicho flujo de protección y en donde dicho gas de protección es un flujo con al menos un segmento laminar de al menos 8,9 cm (3,5 pulgadas) desde la fuente de dicho flujo de efluente y en donde el segundo gas incluye un gas combustible y un gas oxidante comprendiendo una llama de combustión y productos de combustión.
- 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho efluente comprende un material reactivo o un material de óxido.
- 3. El método de la reivindicación 1, en donde dicho efluente se deposita sobre un substrato para formar una capa de revestimiento o una capa de revestimiento con entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 grietas de segmentación vertical por 2,54 cm (1 pulgada).
- 4. El método de la reivindicación 3, en donde una primera capa del primer efluente se deposita utilizando un primer conjunto de condiciones para el gas de protección, y repetir este método al menos una vez con el mismo o con diferente efluente utilizando el mismo o un conjunto diferente de condiciones para el gas de protección para obtener múltiples capas de revestimiento.
 - 5. El método de la reivindicación 1, en donde la relación del flujo total de gas de dicho gas de protección al flujo total de gas de dicho dispositivo de pulverización térmica está entre aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,0.
 - 6. El método de la reivindicación 3, en donde dicho substrato se selecciona del grupo que consiste en componentes de turbinas de gas, motores diesel y motores de cohetes.
 - 7. El método de la reivindicación 4, en donde dicha primera capa es una capa metálica revestida y dichas siguientes capas son capas cerámicas revestida o capas mixtas de metal-cerámica revestidas, y opcionalmente dichas capas se seleccionan del grupo que consiste en óxido de circonio, itria, hafnia, alúmina, cromia, NiCrAlY, CoCrAlY, NiCoCrAlY, CoNiCrAlY, cerámicas en base a circonio, cerámicas y sus mezclas.
 - 8. El método de las reivindicación 1, en donde dicho gas caliente de protección que comprende un material de gas combustible de un gas que contiene carbono y un oxidante en el que la relación de carbón a oxígeno de dicho gas de protección está entre aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0.

35

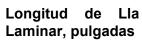
25

30

5

10

Anillo de 24 Orificios



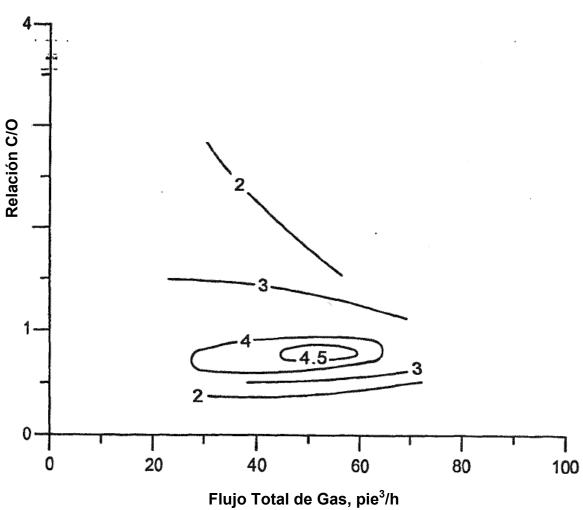


Figura 1

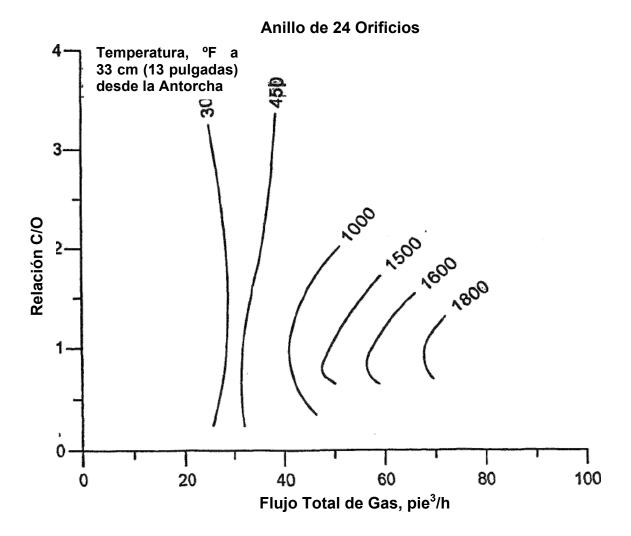


Figura 2

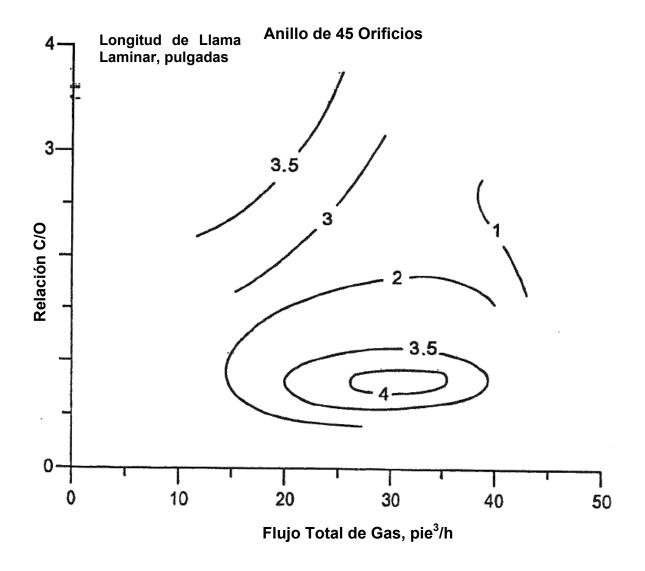


Figura 3

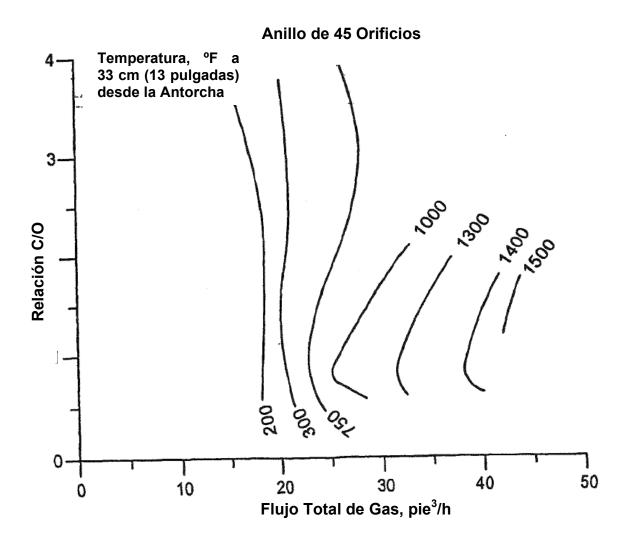


Figura 4