

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 236**

51 Int. Cl.:
B29B 9/00 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
B05D 1/02 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)
B01D 1/18 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01995422 .1**
96 Fecha de presentación: **07.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1339533**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2003**

54 Título: **Revestimiento de barrera térmica mejorado y de polvo de circonia estabilizado pre-aleado**

30 Prioridad:
08.12.2000 US 254383 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
**SULZER METCO (US) INC.
1101 PROSPECT AVENUE
WESTBURY, NY 11590, US**

72 Inventor/es:
**DORFAM, Mitchell R.;
CORREA, Luis F.;
DAMBRA, Christopher G.;
LAUL, Komal y
SCHMID, Richard K.**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 384 236 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento de barrera térmica mejorado y de polvo de circonia estabilizado pre-aleado

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de un polvo de circonia estabilizado y pre-aleado para su uso en aplicaciones de pulverización térmica de revestimientos de barrera térmicos (TBC's) y a materiales abrasibles a temperatura elevada de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

10 Los revestimientos de barrera térmicos de circonia estabilizada con itria aleada se usan para muchas aplicaciones en los motores de las turbinas modernas. Un método preferido para la producción de TBC es por medio de pulverización térmica de un polvo de itria + circonia de composición apropiada con el fin de producir un revestimiento de la composición necesaria, microestructura y estructura de fase. De manera general, dichos polvos son denominados polvos YSZ. Los tipos de polvo preferidos convencionalmente son polvos secos por pulverización aglomerados a partir de partículas separadas de itria y circonia que posteriormente se densifican por medio de
15 procesado a temperatura elevada o polvos formados por medio de fusión de itria y circonia y posteriormente machacando el material aleado.

20 El secado por pulverización constituye un método bien conocido de aglomeración de polvos usados para generar productos alimentarios y farmacéuticos además de los polvos de pulverización térmica (TS). Los atributos clave de los productos secos por pulverización para la industria de TS son que presentan forma esférica, tiene un área superficial más elevada en comparación con los polvos machacados y fusionados y presentan densidad baja. Esto da lugar a polvos que ofrecen beneficios de poder fluir libremente y que se funden bien por medio del equipamiento convencional de pulverización térmica.

25 Típicamente, como en el caso de las cerámicas estabilizadas para aplicaciones de TBC, se mezclan las partículas finas (tales como las que presentan un tamaño medio de partícula de menos que aproximadamente 10 μm) de itria y circonia en agua con aglutinantes orgánicos y agentes de suspensión para formar una suspensión. Posteriormente, se seca esta suspensión por pulverización para crear partículas aglomeradas que se pueden aplicar usando varias técnicas de pulverización térmica para revestir un objeto. Un inconveniente del uso de materias primas de itria y
30 circonia por separado es que puede dar lugar a in-homogeneidad química de las partículas de polvo. Incluso cuando la concentración bruta de la suspensión de partida resulta correcta, determinados factores tales como las distribuciones de tamaño de partícula relativo, métodos de mezcla, disposición y métodos de secado por pulverización, entre otros, pueden conducir a una distribución no uniforme de los constituyentes en las partículas secadas por pulverización. Con el fin de conseguir estabilidad de fase, el revestimiento final debe contener una aleación de itria y circonia. En el caso de los polvos secos por pulverización, la aleación tiene lugar durante el
35 proceso de pulverización térmica o mediante procesado adicional del polvo después del secado por pulverización pero antes de la pulverización térmica.

40 Cao et al (Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 2433-2439) describe el secado por pulverización de circonia estabilizada y pre-aleada (3YSZ) para revestimiento por pulverización por plasma.

45 El documento US-A-3617358 describe un proceso para formar un revestimiento que comprende secar por pulverización un forro que contiene partículas finas de un material de pulverización por llama y un aglutinante para formar partículas de agregado secadas por pulverización que presentan resistencia al machacado específica, hacer pasar estas partículas secadas por pulverización al interior de una zona de calentamiento, calentar las partículas hasta al menos la condición de reblandecimiento por calor en la zona y propeler las partículas calentadas sobre una superficie.

50 El documento US-A-6 071 554 se refiere a un proceso para formar un electrodo para un elemento de sensor cerámico por medio de metalizado sin electrodo y describe la preparación de un elemento de sensor de oxígeno mezclando 100 moles de ZrO_2 y 5 moles de Y_2O_3 en un proceso en húmedo, calcinar esta suspensión a 1300 °C, añadir agua y posteriormente moler la suspensión en un molino de bolas. Tras la adición del aglutinante, posteriormente se seca la suspensión para experimentar granulado. Se comprime el material granulado por medio de un proceso en prensa de caucho para forma una cubeta. A continuación, se sinteriza este cuerpo con forma de
55 cubeta a 1500 °C durante 3 horas.

60 Se puede conseguir la aleación durante el proceso de pulverización mediante la aplicación del polvo usando una pistola de pulverización térmica de temperatura elevada, tal como una pistola de plasma, con el fin de garantizar que el polvo se funda y, escogiendo el entorno de pulverización apropiado para garantizar que el polvo dispone del tiempo para experimentar aleación antes de que tenga lugar el enfriamiento cuando el polvo impacta con la superficie objeto de revestimiento. Un problema con la aleación durante la pulverización térmica es que puede ocurrir que la aleación no sea consistente debido a la in-homogeneidad del polvo, calor o tiempo de residencia insuficientes durante el proceso de pulverización, o variaciones en el proceso de pulverización. Además, la distribución no uniforme de los constituyentes en las partículas secadas por pulverización puede dar lugar a variaciones en cuanto a
65 la composición del revestimiento aplicado. Además, los polvos secos por pulverización con las partículas de itria y circonia individuales de 10 μm de tamaño también resultan difíciles de alear. Esta distribución no uniforme y el

tratamiento del polvo puede dar lugar a microestructuras no homogéneas en el revestimiento aplicado que presentan un rendimiento de ciclado mecánico y térmico pobre o al menos inconsistente.

5 Como resultado de ello, incluso aunque los polvos secados por pulverización anteriormente descritos ofrecen determinadas ventajas de pulverización térmica, estas ventajas pueden ser compensadas, en algunas circunstancias, por la composición inconsistente y el tratamiento de aleación de las partículas durante la pulverización.

10 Se puede eliminar la necesidad de alear el polvo durante la pulverización térmica llevando a cabo la etapa de aleación antes de la pulverización térmica. Las técnicas convencionales para lograrlo están basadas en la densificación por plasma o sinterización del polvo seco por pulverización. Un polvo densificado por plasma se encuentra actualmente disponible en Sulzer Metco 204CNS. De manera general, este polvo es también conocido en la industria como polvo HOSP. El citado pre-procesado elimina las variaciones de la aleación provocadas por el tratamiento inconsistente de las partículas durante el proceso de pulverización térmica. El pre-procesado también da lugar a un polvo estructuralmente más estable que reduce la ruptura de polvo antes de la pulverización térmica que podría evitar la aleación apropiada del polvo durante la pulverización.

20 No obstante, el método no evita inconsistencias procedentes de la in-homogeneidad estructural de cada partícula de polvo. El uso de la densificación por plasma o la sinterización añade un coste importante a la producción de polvo y esta etapa de procesado está todavía sometida a inconsistencias en la distribución de partículas individuales a partir del secado por pulverización. Como resultado de ello, dichos polvos todavía pueden producir revestimientos con propiedades inconsistentes.

25 Como alternativa a los polvos secados por pulverización y pre-procesados, se han usado polvos fusionados y machacados en el área de la pulverización térmica para aplicaciones de TBC. Se mezclan polvos individuales de itria y circonia y se fusionan usando un arco de inducción u otros procesos para producir briquetas de material fundido. A continuación se machaca la briketa para producir polvo de tamaño deseada apropiado para pulverización térmica, generalmente entre 11 y 50 μm .

30 Los polvos machados y fusionados exhiben morfologías angulares e irregulares. Como resultado de ello, el uso de estos polvos puede provocar la alimentación de polvo inconsistente. Además, de manera general, las partículas son más densas y resultan más difíciles de fundir. Esto da lugar a una eficacia de deposición menor debido al calentamiento insuficiente de las partículas en el chorro de pulverización térmica.

35 **Sumario de la invención**

Las desventajas de las técnicas conocidas de polvo YSZ se solucionan por medio de un método de acuerdo con la reivindicación 1. En particular, se puede usar itria-circonia cúbica/tetragonal pre-aleada como materia prima para el polvo de pulverización térmica producido por medio de secado por pulverización. En una realización preferida, se usa circonia estabilizada con zirconio 8 % pre-aleada como material de partida. Itria se encuentra dentro de un intervalo de 5-25 %. Se usan otros materiales cerámicos pre-aleados diferentes para producir polvos apropiados para su uso tanto en TBC's como en revestimientos abrasibles. Por ejemplo, uno de ceria, magnesita, itribia, escandio, disprosia, neodimia y calcio completamente a itria.

45 De manera ventajosa, el polvo secado por pulverización fabricado a partir de los materiales de partida de itria y circonia pre-aleada produce un polvo homogéneo, independientemente de las variaciones que tengan lugar durante la fabricación de las suspensiones o durante el secado por pulverización e incluso cuando se usa como material de partida una distribución amplia de tamaño de partícula. No es necesaria tampoco alear el polvo antes o durante el secado por pulverización, lo que disminuye el coste de la producción de polvo y amplía las condiciones en las que se puede usar el polvo para aplicar un revestimiento.

50 Las comparaciones de los revestimientos producidos usando polvo YSZ pre-aleado con polvos de YSZ machacados y fusionados o secados por pulverización de forma convencional indican que los polvos de YSZ pre-aleados producen un revestimiento con microestructuras más consistentes y uniformes, menor conductividad térmica, mejor resistencia al choque térmico y niveles de porosidad más uniformes.

Breve descripción de las figuras

60 Las características anteriores y otras características de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la descripción detallada de los dibujos en los que:

La Figura 1 es un microfotografía de un corte transversal de un revestimiento de YSZ formado usando un polvo de HOSP;

65 Las Figuras 2 y 3 son microfotografías de un corte transversal de revestimientos de YSZ formados usando un polvo de YSZ pre-aleado, y

La Figura 4 es un gráfica de conductividad térmica vs temperatura de los revestimientos de las Figuras 1-3.

Descripción detallada

- Se produce un polvo de YSZ pre-aleado para su uso en la aplicación de pulverización de revestimientos térmicos en primer lugar aleando circonia con un estabilizador tal como itria, machacando, moliendo o de otro modo procesando el material para producir un polvo muy fino que presenta un tamaño medio de partícula uno orden de magnitud más pequeño que el tamaño de partícula deseado para su uso en la aplicación de pulverización, y posteriormente procesando el polvo aleado usando técnicas de secado por pulverización para producir un polvo de YSZ pre-aleado con un intervalo de tamaño que se pueda someter fácilmente a pulverización térmica.
- De manera más específica, típicamente se proporciona inicialmente circonia en forma de polvo y se somete a aleación con un estabilizador. Preferentemente, circonia se estabiliza con itria dentro del intervalo de entre aproximadamente 5-25 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente 6-10 % y del modo más preferido aproximadamente 8 %. Se usan uno o más de otros materiales para estabilizar circonia además de itria. Por ejemplo, itria se complementa con uno de ceria, magnesita, escandia, disprosia, neodimia y calcia.
- Se pueden usar técnicas convencionales para alear circonia con el estabilizador, tal como procesado por arco de inducción. Se conoce la aleación de circonia con itria y posteriormente la molienda del material aleado hasta un tamaño de partícula apropiado para su uso en aplicaciones convencionales de revestimiento por pulverización. Los tamaños típicos de partícula para revestimiento por pulverización térmica varían de entre aproximadamente 11 y 150 μm . Por el contrario, y de acuerdo con la presente invención, circonia estabilizada y aleada se procesa para formar un polvo de base que presenta tamaños de partícula que son mucho menores que los que se usan típicamente para aplicaciones de pulverización, generalmente dentro del intervalo de un orden de magnitud menor que el deseado para el proceso de revestimiento por pulverización térmica. En una realización preferida, el polvo aleado presenta un tamaño de partícula menor o igual que aproximadamente 10 μm .
- A continuación, el polvo de circonia aleado se somete a un proceso de secado por pulverización durante el cual se mezcla el polvo de base finamente dividido en una suspensión con agua y un aglutinante orgánico y posteriormente se somete a secado por pulverización para producir un polvo pre-aleado que, de manera general, presenta partículas esféricas de tamaños apropiados para aplicaciones de pulverización térmica. Se puede tamizar el polvo secado por pulverización hasta el tamaño de partícula deseado. En una realización, el polvo se tamiza para proporcionar partículas con un tamaño entre aproximadamente 11 y 150 μm .
- Se pueden usar varios procesos convencionales de secado por pulverización conocidos por los expertos en la técnica. En una realización particular, se forma una suspensión, o forro, del polvo de circonia aleado de base, un aglutinante orgánico, y un líquido apropiado, preferentemente agua desionizada. El aglutinante preferido usado es CMC (carboximetilcelulosa). No obstante, se pueden usar de forma alternativa otros aglutinantes conocidos por los expertos en la técnica, tales como PVA (poli(alcohol vinílico)) o MC (metilcelulosa). En una realización preferida, la suspensión presenta entre 1 % y 10 % de aglutinante en peso seco, preferentemente del orden de aproximadamente 2 %, con respecto al peso del polvo de base de la suspensión. La viscosidad de la suspensión afecta al tamaño de las partículas secadas por pulverización y se puede ajustar de forma sencilla la viscosidad antes del secado por pulverización mediante la adición de agua adicional (u otro líquido apropiado) hasta que se alcance la viscosidad deseada. También se puede añadir un agente dispersante, tal como Nopcosperse, con el fin de contribuir a la producción de una suspensión de partículas uniforme en la suspensión. Preferentemente, se añade a la suspensión aproximadamente 2 % en peso seco del agente de suspensión con respecto al polvo de base.
- Se puede usar el polvo producido de acuerdo con el presente método para aplicar revestimientos de pulverización térmica. Se ha encontrado que, cuando se compara con revestimientos comparables formados usando los polvos de la técnica anterior, el polvo pre-aleado produce revestimientos con una distribución de porosidad mejor inesperada y una cantidad más elevada de fronteras laminares, y de este modo una menor conductividad térmica. A continuación se describe un ejemplo particular no de acuerdo con la presente invención.
- Se produjo un primer revestimiento por pulverización térmica usando un polvo densificado por plasma convencional conocido como polvo esférico hueco ("HOSP"). De manera general, se considera esta clase de polvo para producir revestimientos superiores. Actualmente el polvo YSZ específico se encuentra disponible en Sulzer Metco 204CNs. Se produjeron dos revestimientos adicionales con un polvo de YSZ pre-aleado, actualmente denominados como Sulzer Metco AE 8017 y se produjeron de acuerdo con la presente invención. La Tabla 1 siguiente muestra un análisis de los polvos usados de HOSP e YSZ y pre-aleados.

Tabla 1

	Polvo pre-aleado (-100, +200)	Polvo HOSP estándar
Tamiz (malla)		
+100	0,2	0,2
+120	12,5	10,2
+140	46,4	42,0
+170	80,0	72,6
+200	93,7	94,0
+230	98,8	98,7
+270	99,5	99,3
+325	99,7	99,5
-325	0,3	0,5
Densidad (g/cm ³)	1,15	2,17
Sólidos orgánicos (% en peso)	2,96	< 0,1
Química (% en peso)		
ZrO ₂ + HfO ₂	91,54	93,70
Y ₂ O ₃	7,87	7,50
SiO ₂	0,06	0,30
TiO ₂	< 0,01	0,03
Fe ₂ O ₃	< 0,01	0,02
Al ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01
CaO	0,01	0,01
MgO	0,07	< 0,01
U + Th	< 0,01	0,02
ZrO ₂ monoclinico	6 %	4 %

5 Como puede observarse, la composición total de los polvos es sustancialmente la misma. La diferencia principal es que el polvo de HOSP presenta una densidad sustancialmente más elevada, como resultado del proceso de densificación por plasma usado para alear circonia con itria. Por el contrario, el polvo de YSZ pre-aleado es mucho más poroso, estando formado por partículas muy pequeñas que son mantenidas juntas por medio del aglutinante. El aglutinante del polvo pre-aleado también introduce sólidos orgánicos que se encuentran en gran medida ausentes en el polvo de HOSP.

10 Se aplicaron todos los tres revestimientos usando una pistola de pulverización de Sulzer Metco 9MB en condiciones de N₂/H₂. Se escogieron los parámetros del proceso para producir un revestimiento que presentaba una porosidad de aproximadamente 11 %. La única diferencia entre los parámetros del proceso de revestimiento pre-aleado fue la distancia de pulverización. Se pulverizó un revestimiento A pre-aleado a una distancia de 11,43 cm (4,5 pulgadas) y se pulverizó el revestimiento B pre-aleado a una distancia de 13,97 cm (5,5 pulgadas). Se escogieron dos distancias para evaluar las posibles diferencias de porosidad. A continuación, se obtuvieron cortes transversales de los tres revestimientos y se pulieron para el análisis.

15 Las Figuras 1-3 muestran microfotografías de cortes transversales para el revestimiento HOSP, el revestimiento de pre-aleación A y el revestimiento B pre-aleado junto con las mediciones de porosidad. Cada microfotografía muestra las diferentes fronteras laminares y los poros de la muestra. Mientras que los niveles de porosidad del agregado para los tres revestimientos resultan similares, la morfología es diferente. En particular, los revestimientos producidos con el polvo pre-aleado presentan más defectos, tal como fronteras laminares y tienen poros que se encuentran distribuidos de manera más uniforme y son más finos que los del revestimiento de HOSP. De manera empírica, el aumento y la distribución más fina de los defectos en el revestimiento pre-aleado indica que el revestimiento pre-aleado presenta una trayectoria media libre más corta de ondas de retícula y una conductividad térmica más baja con respecto al revestimiento de HOSP.

20 A continuación se analizó la conductividad térmica de cada uno de los tres revestimientos. Por motivos de precisión, se midieron las características de cada revestimiento sobre un sustrato de metal y también sobre una forma que descansaba libremente. Antes del ensayo, se revistieron las muestras que descansaban libremente con una capa de 0,1 micrómetros de oro y se revistieron todas las muestras con aproximadamente 5 micrómetros de grafito. Posteriormente, se pulieron las muestras que descansaban libremente para retirar el escarpe de los bordes del lado del sustrato y para suavizar la rugosidad sobre el lado libre.

35 Se midieron el calor específico y la difusividad para cada muestra a 25, 500 y 1000 °C por medio de un método de láser instantáneo usando un Holometrix Thermaflash 2220 y se usó el resultado para determinar la conductividad térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. La Figura 4 muestra una gráfica de la conductividad térmica vs temperatura.

Tabla 2
Resultados de Conductividad Térmica Instantánea Láser

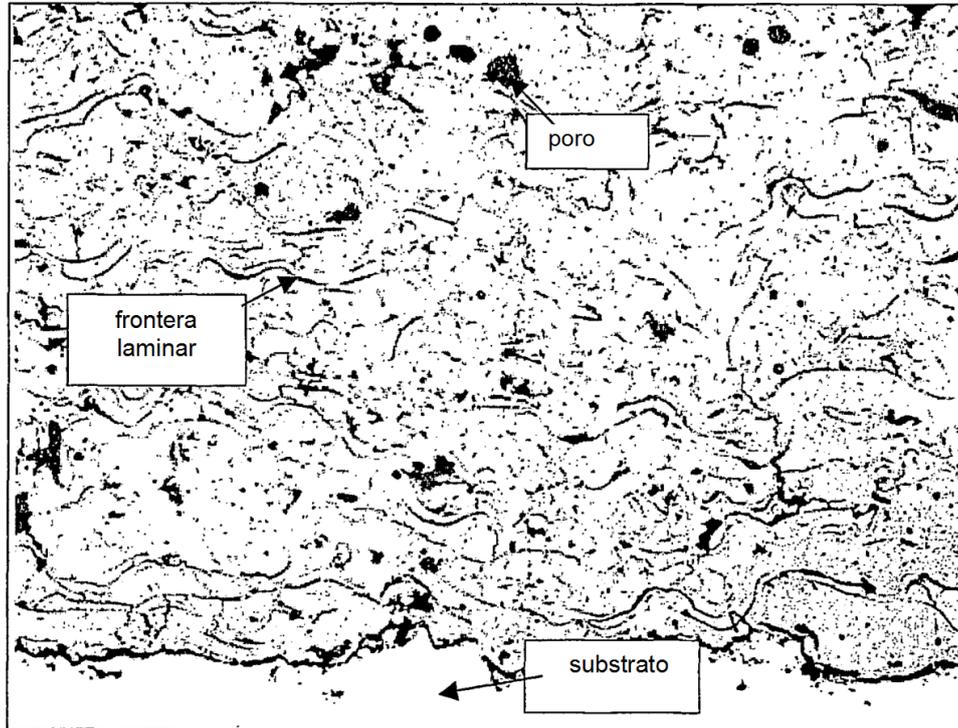
Muestra	Espesor @ 25 °C (mm)	Densidad aparente δ @ 25 °C (g/cm ³)	Temperatura (°C)	Calor específico Cp (J/g-K)	Difusividad α (cm ² /s)	Conductividad λ (W/m-k)
HOSP (descansa libremente)	0,443	4,81	25	0,458	0,00280	0,617
			500	0,596	0,00213	0,611
			1000	0,638	0,00176	0,540
PRE-ALEACIÓN A (descansa libremente)	0,602	4,84	25	0,453	0,00216	0,473
			500	0,596	0,00144	0,416
			1000	0,634	0,00129	0,397
PRE-ALEACIÓN B (descansa libremente)	0,542	4,75	25	0,457	0,00214	0,465
			500	0,598	0,00146	0,413
			1000	0,638	0,00124	0,375
Inconel 718 (SUBSTRATO)	2,535	8,20	25	0,433	0,0289	10,3
			500	0,548	0,0416	18,7
			1000	0,674	0,0496	27,4
HOSP (revestimiento sobre Inc718)	0,315	4,81	25	0,458	0,00289	0,635
			500	0,596	0,00202	0,578
			1000	0,638	0,00180	0,551
PRE-ALEACIÓN A (revestimiento sobre Inc718)	0,533	4,84	25	0,453	0,00219	0,480
			500	0,596	0,00148	0,428
			1000	0,634	0,00139	0,427
PRE-ALEACIÓN B (revestimiento sobre Inc718)	0,508	4,75	25	0,457	0,00224	0,486
			500	0,598	0,00151	0,429
			1000	0,6388	0,00133	0,404

- 5 Como queda confirmado por medio del análisis, los revestimientos pre-aleados, al tiempo que presentan la misma composición de agregado y porosidad que el revestimiento de HOSP, tienen una conductividad térmica que es aproximadamente 20 % menor que el material de YSZ estándar. Esto supone un aumento de rendimiento considerable que proporciona mejora protección térmica para un espesor de revestimiento constante cuando se compara con los revestimientos de YSZ convencionales o permite conseguir la misma protección térmica con un
- 10 revestimiento más fino y, por tanto, más barato.

REIVINDICACIONES

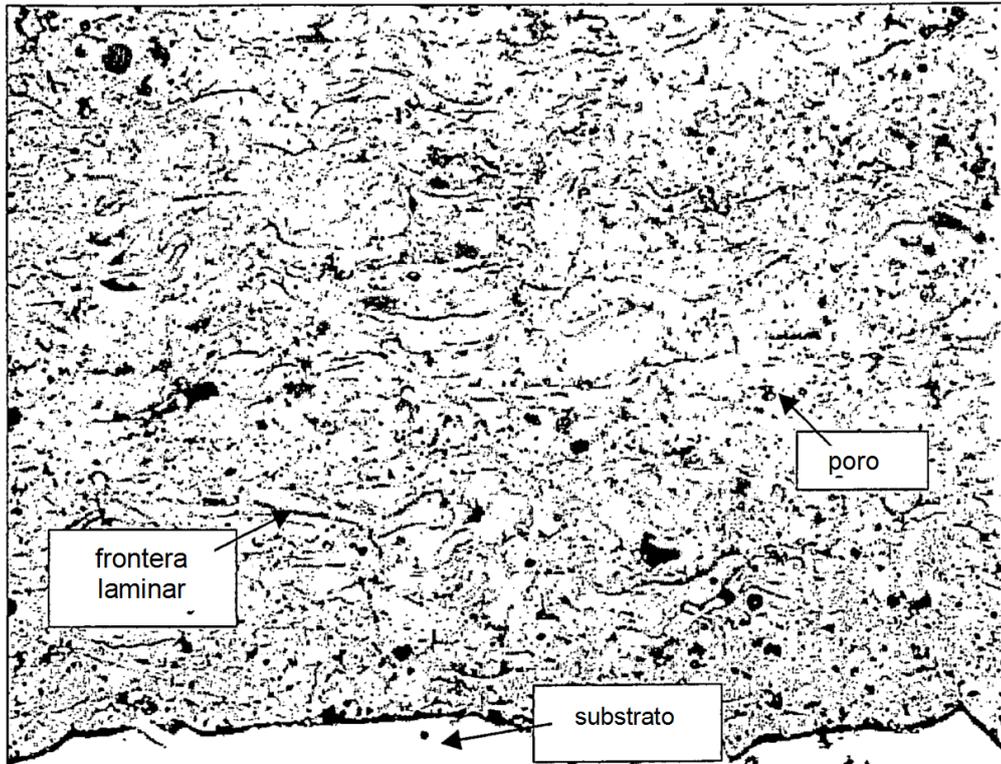
- 5 1. Un método para producir un polvo de circonia estabilizado y pre-aleado para su uso en aplicaciones de pulverización térmica de revestimientos de barrera térmica (TBC's) y materiales abrasibles a alta temperatura, que se **caracteriza por que** comprende las etapas secuenciales de: alear circonia con un primer estabilizador en forma de itria y un estabilizador complementario adicional que se escoge entre el grupo de ceria, magnesita, itribia, escandia, disprosia, neodimia y calcia, estando presente el estabilizador en una cantidad de 5 % a 25 % con respecto a circonia en peso, someter circonia estabilizada a formación de polvo, secar por pulverización el polvo de circonia estabilizado y aleado para producir un polvo de circonia estabilizado, pre-aleado y aglomerado.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el tamaño medio de partícula del polvo de circonia estabilizado, pre-aleado y aglomerado se encuentra entre 11 y 150 μm .
- 15 3. El método de una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el polvo de circonia estabilizado, pre-aleado y aglomerado comprende partículas esféricas, comprendiendo cada partícula esférica una pluralidad de sub-partículas que se mantienen juntas por medio de un aglutinante, en el que al menos una parte de las sub-partículas es sometida a aleación con uno de los estabilizadores.
- 20 4. El método de la reivindicación 3, en el que al menos una parte considerable de las sub-partículas presenta un tamaño de no más que aproximadamente un orden de magnitud menor que el tamaño medio de partícula del polvo de circonia estabilizado, pre-aleado y aglomerado y siendo el tamaño medio de partícula de las sub-partículas de circonia estabilizadas y aleadas de no más que 10 μm .
- 25 5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el estabilizador se encuentra presente en una cantidad de 6 % a 10 % en peso, en particular de aproximadamente 8 % en peso, con respecto a circonia.

FIG. 1



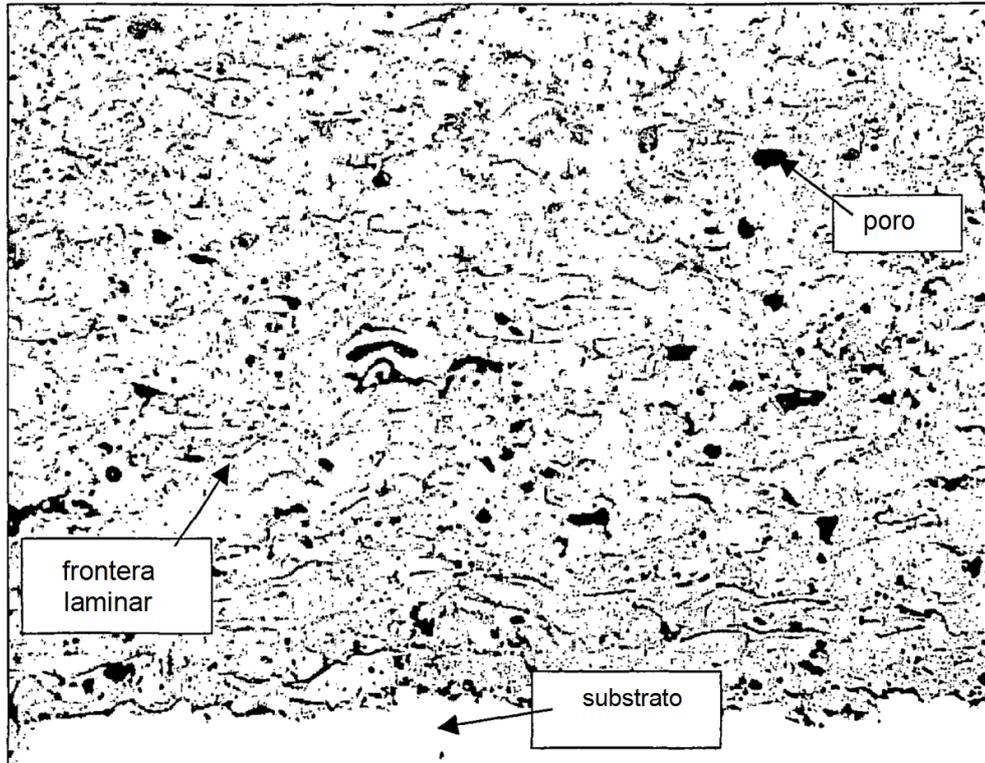
Revestimiento HOPS YSZ
Porosidad 10,8 %
200x

FIG. 2



Revestimiento A YSZ pre-aleado
Porosidad 11,8 %
200x

FIG. 3



Revestimiento B YSZ pre-aleado
Porosidad 11,0 %
200x

Figura 4

