

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 891**

51 Int. Cl.:
C23C 4/02 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 41/52 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05773241 .4**
96 Fecha de presentación: **04.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1789600**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de capas cerámicas finas y compactas**

30 Prioridad:
13.09.2004 DE 102004044597

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2012

73 Titular/es:
**FORSCHUNGSZENTRUM JULICH GMBH
WILHELM-JOHNEN-STRASSE
52425 JULICH, DE**

72 Inventor/es:
**VASSEN, Robert;
HATHIRAMANI, Dag y
STÖVER, Detlev**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 891 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de capas cerámicas finas y compactas.

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de capas cerámicas, en particular de capas cerámicas con un espesor de 100 μm , que están configuradas herméticas al gas.

5 Estado de la técnica

Para la fabricación de capas finas sobre un sustrato se ha comprobado que son muy adecuadas técnicas de inyección, en particular la inyección de plasma atmosférico.

10 En el caso de la inyección de plasma atmosférico (APS) se aplican aditivos de inyección en forma de partículas o suspensiones con la ayuda de un chorro de plasma sobre la superficie a recubrir de un sustrato. Un plasma es un gas caliente, en el que en virtud de la alta temperatura se disocian las partículas neutras y se ionizan. De esta manera, en comparación con el gas, se encuentran también partículas cargadas como electrones y iones en un plasma.

15 Para la generación de un plasma se genera en el llamado quemador de plasma a través de encendido a alta frecuencia un arco voltaico entre el cátodo y el ánodo. Con una alimentación de gas seleccionada de forma correspondiente se forma un chorro de plasma con alto contenido de calor que, concentrado a alta velocidad, sale desde la tobera del quemador de plasma. Las temperaturas que aparecen en la parte más caliente del cono de plasma alcanzan hasta más de 20000 K. Después de la introducción del polvo o bien de la suspensión, se lleva a cabo una transferencia de calor y de impulso sobre las partículas de polvo, con lo que éstas se funden y se aceleran. En función de los parámetros seleccionados, las partículas de polvo inciden a una cierta velocidad y temperatura sobre el sustrato.

20 El ajuste correcto de los parámetros de inyección es decisivo para la calidad y el rendimiento de la capa generada con APS. Los parámetros del procedimiento a ajustar son en este caso especialmente la cantidad de caudal de flujo y la composición del gas de plasma y el gas portador de polvo, la corriente, la tensión, la cantidad de polvo y la velocidad y la temperatura de las partículas, así como la temperatura del sustrato y, además, los intervalos de inyección y la velocidad relativa entre el quemador de plasma y el sustrato.

25 Las capas cerámicas de inyección de plasma atmosférica poseen, en general, una pluralidad de estructuras del tipo de poros, que se pueden clasificar en dos tipos diferentes: grietas así como poros grandes, la mayoría de las veces en forma de glóbulos.

30 En las grietas se pueden distinguir las llamadas grietas de segmentación y las microgrietas. Las primeras se extienden paralelamente a la dirección de recubrimiento a través de varias láminas de inyección y en parte incluso a través de toda la capa. La anchura de la abertura de la grieta está típicamente claramente por encima de un micrómetro. Las microgrietas se encuentran entre las láminas (interlaminares) o en las láminas (intralaminares) y poseen claramente anchuras más reducidas de la abertura de la grieta típicamente inferiores a un micrómetro. Las microgrietas están conectadas entre sí de forma reticular y tienen como consecuencia una permeabilidad al gas de la capa. De la misma manera, se forman la permeabilidad al gas a través de los poros globulares y las grietas de segmentación, en particular aquellas que se extienden a través de toda la capa.

35 En las capas de APS actuales fabricadas de acuerdo con el estado de la técnica, estas estructuras del tipo de poros no se pueden suprimir hasta el punto de que regularmente se pueda hablar de capas herméticas al gas. En particular, hasta ahora no se puede realizar la fabricación de capas herméticas al gas con tasas de fugas inferiores a 10^{-1} mbares L/(cm² s) sin tratamiento térmico adicional posterior.

Cometido y solución

40 El cometido de la invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de capas cerámicas finas y al mismo tiempo herméticas al gas, que presentan especialmente sin tratamiento térmico adicional posterior una tasa de fugas inferior a 10^{-1} mbares L/(cm² s).

45 El cometido de la invención se soluciona por medio de un procedimiento con la totalidad de las características según la reivindicación principal. Las configuraciones ventajosas del procedimiento se encuentran en las reivindicaciones relacionadas con ella.

Objeto de la invención

50 El cometido de la invención se soluciona por medio de un procedimiento de inyección de plasma atmosférico, en el que se ajustan una serie de parámetros especialmente durante la realización del procedimiento. La combinación de estos parámetros hace que se separe una capa cerámica fina, en particular una capa con un espesor de capa inferior a 100 μm , sobre un sustrato, que es de manera ventajosa hermético al gas y presenta una tasa de fugas inferior a 10^{-1} mbares L/(cm² s).

A continuación se indican los parámetros necesarios para el procedimiento de inyección de plasma atmosférico (APS), que conducen a la consecución del efecto mencionado anteriormente.

5 1. Fabricación de las capas en una transferencia de recudimiento (una sola capa). Esto significa que el quemador de plasma recorre el sustrato sólo una única vez durante el recubrimiento. La utilización de una sola pasada reduce la tendencia a la formación de grietas entre las diferentes capas de inyección. Esto está en oposición a la técnica convencional, en la que se utilizan regularmente varias transiciones.

2. Ajuste del espesor de capa a separar hasta aproximadamente máximo 100 μm . Esto evita la generación de grietas de segmentación.

10 3. Precalentamiento del sustrato a temperaturas de al menos 25 % de la temperatura de fundición de la cerámica utilizada en Kelvin. Esta medida mejora la adherencia entre las láminas de inyección individuales en parte a través de refundición de las partículas ya separadas.

15 4. Ajuste de altas velocidades de las partículas durante la incidencia sobre el sustrato con valores por encima de 200 m/s, en particular por encima de 250 m/s a través de la selección correspondiente de los parámetros del proceso. De esta manera se generan láminas finas de inyección, que muestran una tendencia más reducida a la formación de microgrietas.

5.- Ajuste de altas temperaturas de las partículas durante la incidencia sobre el sustrato con valores de al menos 5 %, mejor 10 % por encima de la temperatura de fundición a través de la selección correspondiente de los parámetros. Esto favorece la refundición y la unión, lo que significa la supresión de la formación de microgrietas.

20 Los parámetros de proceso mencionados anteriormente se pueden realizar, en parte, a través de la geometría del quemador de plasma con respecto a la superficie del sustrato. Así, por ejemplo, el ajuste de los parámetros según los puntos 4 y 5 se puede realizar, en general, de manera ventajosa a través de la utilización de intervalos de inyección no demasiado grandes, es decir, típicamente por debajo de 150 mm.

25 Además, la selección del aditivo de inyección en forma de partículas finas, pero todavía fluidas con valores d_{50} inferiores a 50 μm , de manera ventajosa incluso inferiores a 30 μm , facilita el ajuste de una densidad alta en la capa a separar.

La velocidad del robot y la tasa de transporte de polvo se seleccionan para que con una única pasada se genere una capa correspondientemente gruesa con un espesor de capa inferior a 100 μm . Las velocidades favorables del robot están entre 50 y 500 mm/s.

30 Como materiales adecuados para el procedimiento mencionado anteriormente han dado buen resultado especialmente materiales cerámicos, que poseen un punto de fusión, como por ejemplo óxido de circonio, también con aditivos estabilizadores, perovskita, pirocloro, aluminatos, óxido de aluminio, espinel, carburos de boro, carburos de titanio, etc.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar fácilmente a la fabricación de diferentes capas, en particular para capas electrolíticas densas para la célula de combustible de alta temperatura, membranas para tecnologías de separación de gas así como para capas de protección contra la oxidación y la corrosión.

Parte especial de la descripción

A continuación se explica en detalle el objeto de la invención con la ayuda de una figura así como de dos ejemplos de realización, sin que se limite con ello el objeto de la invención.

A) Capas electrolíticas para célula de combustión de alta temperatura

40 Sustratos porosos, provistos con un ánodo fueron precalentados con el quemador de plasma a temperaturas de aproximadamente 500°C. Como quemador de plasma se puede emplear, por ejemplo, el quemador TRIPLEX II – o el quemador F4 de Sulzer Metco. La potencia y las corrientes de gas de proceso se seleccionan tan altas que se producen altas velocidades y temperaturas del gas de proceso. Como polvo se empleó un óxido de circonio (YSZ) triturado fundido, totalmente estabilizado con itrio, con un valor d_{50} de 20 μm . Las velocidades de las partículas
45 durante la incidencia sobre el sustrato están por encima de 300 m/s, las temperaturas por encima de 3000°C. La distancia de inyección es 90 mm. Las temperaturas del sustrato durante el recubrimiento alcanzan aproximadamente 800 °C. La velocidad del robot y la tasa de transporte de polvo se seleccionan para que con una pasada se genere una capa densa de YSZ de 90 μm de espesor. La velocidad del robot ajustada para ello está en 150 mm/s.

La capa de YSZ fabricada de esta manera presenta regularmente una tasa de fugas inferior a 10^{-2} mbares L/(cm² s).

50 La figura muestra la estructura de capas del ejemplo de realización mencionado anteriormente con un sustrato poroso, una capa intermedia dispuesta encima y una capa de electrolito de YSZ densa dispuesta sobre ésta, que ha sido aplicada a través del procedimiento APS de acuerdo con la invención.

B) Capas de protección contra la corrosión para materiales compuestos de fibras

5 Materiales compuestos de fibras a partir de materiales CFC (Compuestos de Fibras de Carbono) se proveyeron con una capa de mullita, que presentaba todavía grietas. Esta capa se recubrió con otra capa hermética al gas de $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ de acuerdo con la invención representada aquí, para impedir un ataque de atmósferas de gas corrosivas y oxidantes tanto sobre el sustrato como también sobre la capa de mullita. De manera alternativa, se puede insertar una capa intermedia cerámica, que suprime reacciones entre mullita y $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

10 Para la fabricación de la capa de $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ densa se utilizó polvo secado por pulverización con un valor d_{50} de aproximadamente $30\ \mu\text{m}$. Durante el calentamiento previo se precalentó el sustrato con el quemador TRIPLEX II, F4 o variantes de quemador de mayor potencia) a 400°C . La velocidad de las partículas era aproximadamente $210\ \text{m/s}$ a temperaturas en torno a 2900°C . El espesor de capa conseguido resultó aproximadamente $35\ \mu\text{m}$.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de una capa cerámica fina y compacta sobre un sustrato, en el que la capa es aplicada con la ayuda de la inyección de plasma atmosférico, con las etapas:

5 - el sustrato es precalentado a una temperatura, que corresponde al menos a una cuarta parte de la temperatura de fundición de la cerámica a aplicar en Kelvin,

- como aditivo de inyección se utiliza un polvo cerámico o una mezcla de polvo cerámico con valores d_{50} inferiores a $50 \mu\text{m}$,

10 -se ajusta una distancia de inyección por debajo de 150 mm, de manera que se ajustan velocidades de las partículas de más de 200 m/s durante la incidencia sobre el sustrato y las partículas presentan durante la incidencia sobre la superficie del sustrato una temperatura, que está al menos 5 % por encima de la temperatura de fundición de la cerámica a aplicar en Kelvin,

- la velocidad de pasada del quemador de plasma se ajusta entre 50 y 500 mm/s y la cantidad del aditivo de inyección se selecciona para que se ajuste durante una única pasada un espesor de capa de manos de $100 \mu\text{m}$,

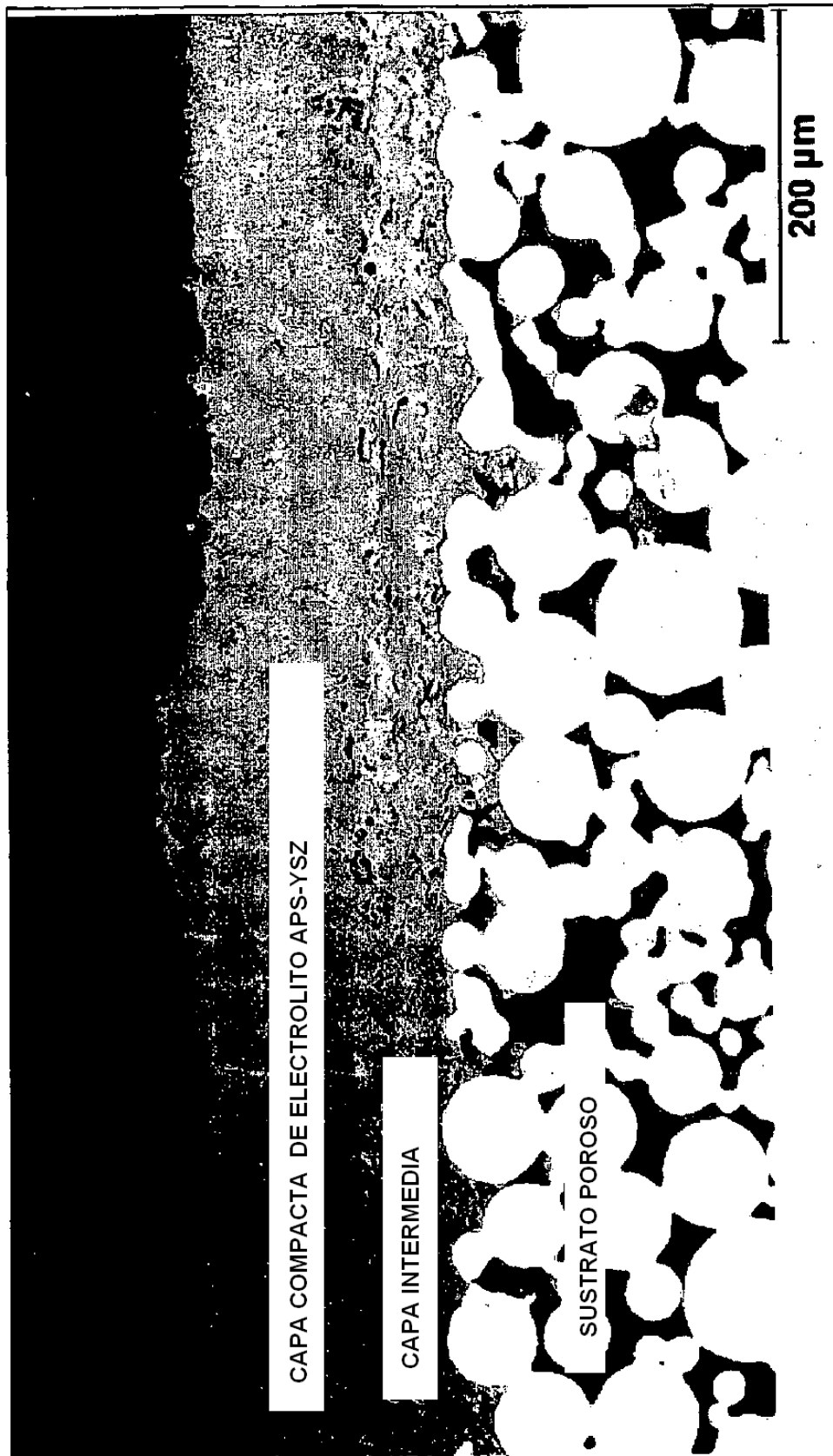
15 de manera que a través de una sola pasada se genera una capa cerámica hermética al gas sobre el sustrato, que presenta una tasa de fuga inferior a 10^{-1} mbares $\text{L}/(\text{cm}^2 \text{ s})$.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior 1, en el que como aditivo de inyección se emplea un polvo cerámico o una mezcla de polvo cerámico con valores d_{50} inferiores a $30 \mu\text{m}$.

20 3.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, en el que el polvo se introduce en forma de suspensión en la llama de plasma.

4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que se ajustan velocidades de las partículas de más de 250 m/s durante la incidencia sobre el sustrato.

25 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en el que se ajustan temperaturas de las partículas, para que las partículas presenten durante la incidencia sobre la superficie del sustrato una temperatura que está al menos 10 % por encima de la temperatura de fusión de la cerámica a aplicar en Kelvin.



FIGURA