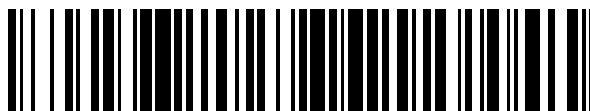


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 906**

51 Int. Cl.:

C23C 4/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/EP2011/056431**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11131757**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11715553 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2561110**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un revestimiento de múltiples capas sobre una superficie de un sustrato mediante proyección térmica**

30 Prioridad:

23.04.2010 FR 1053144

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.11.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE LIMOGES (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MEILLOT, ERICK;
VERT, ROMAIN;
TOULC'HOAT, JOËL;
MARIAUX, GILLES y
VARDELLE, ARMELLE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 641 906 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un revestimiento de múltiples capas sobre una superficie de un sustrato mediante proyección térmica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un revestimiento sobre una superficie de un sustrato mediante al menos un procedimiento de proyección térmica tal como se describe en la reivindicación 1. Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un revestimiento de múltiples capas que se adhiere sobre una superficie de un sustrato mediante al menos un procedimiento de proyección térmica.

La invención se aplica, en particular, a la preparación de un revestimiento de cerámica(s) grueso sobre un sustrato metálico.

El campo técnico de la invención puede definirse de manera general como el de la preparación, fabricación de revestimiento mediante proyección térmica.

20 **Estado de la técnica anterior**

La proyección térmica forma parte de las técnicas de tratamiento de superficie por vía seca. Esta técnica permite realizar revestimientos gruesos, generalmente de un grosor de algunas decenas de micras a algunas centenas incluso miles de micras, de naturaleza muy variada sobre sustratos o piezas que van a revestirse también muy variados.

Todos los sistemas de proyección térmica utilizan un dispositivo de calentamiento en el que se introduce un gas, llamado gas de proyección, que sirve para acelerar, calentar y transportar hasta la pieza que va a revestirse partículas finas, que tienen normalmente una dimensión micrométrica, es decir generalmente una dimensión de 5 a 100 micras. Estas partículas finas, sólidas en el estado inicial, pueden estar en estado líquido, semifundido, incluso sólido, después de pasar por el gas de proyección.

Estas partículas se inyectan en el gas de proyección con la ayuda de un gas vector, llamado gas portador. El usuario debe hacer coincidir la cantidad de movimiento del gas portador y de las partículas con la del gas de proyección para permitir que las partículas penetren correctamente en el gas de proyección.

Así, el gas de proyección, llevado a alta temperatura, es una fuente entálpica y cinética que permite calentar las partículas hasta su punto de fusión o más allá, y comunicarles una determinada velocidad.

A continuación, se denominarán procedimientos por "vía clásica" o más simplemente procedimientos "clásicos", a los procedimientos de proyección térmica por vía seca que utilizan polvos micrométricos secos en contraposición a los procedimientos por "vía líquida" descritos más adelante que ponen en práctica suspensiones de partículas nanométricas o disoluciones de precursores de estas partículas.

Las partículas proyectadas sobre el sustrato se comprimen y se extienden de múltiples maneras según su velocidad, su estado de fusión, su temperatura, etc....

La acumulación de las partículas sobre el sustrato permite realizar el revestimiento por apilamiento de estas partículas.

Existen numerosas maneras de realizar una deposición mediante proyección térmica pero los procedimientos utilizados de manera más habitual en la industria son la proyección de llama-polvo, la proyección de arco eléctrico, la proyección por supersonidos o hipersonidos denominada "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" (combustible de oxígeno a alta velocidad) o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel" (combustible de aire a alta velocidad), y la proyección por plasma (de arco soplado o radiofrecuencia).

En el documento [1] y en el documento [2] se realiza una descripción de estos procedimientos.

Así, cualquier tipo de sustrato puede dotarse de un revestimiento y adquirir una función reforzada durante su utilización.

Por ejemplo, estos sustratos podrán estar dotados de una capa que cumple la función de barrera térmica, o de barrera anti-corrosión, de una capa anti-desgaste, etc., o incluso de una capa que les confiere propiedades de estabilidad térmica, de dureza, etc.

Pero subsisten numerosos problemas relacionados concretamente con una incompatibilidad entre determinadas técnicas de proyección térmica y las características de la pieza que va a revestirse, o bien entre el material de aporte

destinado a constituir el revestimiento y la pieza que va a revestirse.

Así, determinados procedimientos de proyección térmica no permiten el revestimiento de piezas mecánicamente frágiles, cuya sensibilidad térmica es importante, o de piezas de forma compleja que presentan zonas inaccesibles.

5 Con el material de aporte, se plantean problemas de humectabilidad, de adherencia y de dilatación diferencial con el material que constituye la pieza que va a revestirse.

10 Una de las propiedades fundamentales que deben presentar los revestimientos realizados mediante proyección térmica es la adherencia de estos revestimientos a la superficie de la pieza que va a revestirse también llamada soporte.

Se han demostrado diferentes mecanismos de adhesión, estos mecanismos son los siguientes:

15 - el anclaje mecánico: generalmente se debe a la contracción del material proyectado en las asperezas del soporte;

- la adsorción: se trata de una adhesión que puede calificarse generalmente de adhesión "química" que puede ir desde la quimisorción debida a las fuerzas de Van der Waals hasta la fisorción debida a dipolos permanentes.

20 - la adhesión electrostática: está provocada por una capa doble de cargas de signo opuesto en la superficie de contacto.

- la difusión: puede tratarse de una difusión molecular en el caso de polímeros, o de una difusión atómica en el caso de aleaciones, en las proximidades de la superficie de contacto.

25 Varios estudios han mostrado que el mecanismo dominante en proyección térmica es el anclaje mecánico de las partículas proyectadas sobre las asperezas presentes en la superficie del soporte.

30 Para obtener un incremento de la adhesión mecánica, se utilizan diferentes métodos de preparación de superficie, siendo el más habitual el granallado con diferentes materiales abrasivos tales como la arena, el corindón y el hielo tal como se describe en los documentos [5] y [6].

35 Sin embargo, durante el impacto del material abrasivo sobre la superficie, permanecen residuos anclados a la superficie y son fuentes de contaminación. Este es el motivo por el que se ha desarrollado la técnica de ablación por chorro de agua a alta presión. Esta técnica, que permite modificar la rugosidad de la superficie del sustrato, soporte sin incorporar residuos de material abrasivo se describe concretamente en los documentos [7] y [8].

40 Sin embargo, además de los fenómenos eventuales de contaminación de superficie, las técnicas de preparación de superficie mencionadas anteriormente requieren la utilización de presiones elevadas y por tanto provocan, según los casos, tensiones de compresión o de tracción, que pueden alcanzar 400 MPa sobre la superficie del soporte. Estas tensiones pueden generar, en el caso de sustratos de grosores reducidos, deformaciones no despreciables.

45 Con el fin de no deformar los sustratos mediante tensiones mecánicas, se han desarrollado otras técnicas de preparación de superficie.

Así, los documentos [10] y [11] proponen la utilización de una irradiación láser que puede acarrear una eliminación total o parcial de la película contaminante superficial y una modificación de la morfología de la superficie del soporte.

50 El documento [12] menciona la utilización de descargas eléctricas entre un electrodo y el sustrato con el fin de suprimir las capas de óxidos y crear rugosidad.

Diferentes estudios, expuestos en los documentos [13], [14] y [15], muestran la influencia de otros mecanismos de adherencia distintos del anclaje mecánico, relativamente complejos y no controlados.

55 Parece que la utilización de las técnicas mencionadas anteriormente, denominadas de activación de superficie, difícilmente puede concebirse a nivel industrial para la preparación de una superficie antes de una proyección térmica debido a su coste económico elevado.

60 En resumen, las técnicas industriales o experimentales de activación o de preparación de superficie descritas anteriormente, que tienen como objetivo mejorar la adherencia de revestimientos preparados mediante proyección térmica presentan o bien el inconveniente de un coste económico elevado o bien el inconveniente de generar tensiones mecánicas en el sustrato que va a revestirse.

65 Por tanto, existe una necesidad de un procedimiento de preparación de un revestimiento microestructurado sobre un sustrato mediante un procedimiento de proyección térmica por vía seca, clásica, que permita obtener un revestimiento que tenga propiedades de adherencia excelentes, mejoradas, sin recurrir a una preparación o

activación de la superficie del sustrato distinta de una simple limpieza.

A comienzos la década de 1990, surgió una nueva técnica de proyección térmica, a saber, la proyección de nanomateriales por “vía líquida”, llamada proyección de suspensión.

5 Se sustituye el gas portador y las partículas micrométricas de la proyección térmica clásica por una suspensión, dispersión o mezcla de un líquido y partículas nanométricas.

10 En efecto, en el procedimiento de proyección térmica clásico, por vía seca, las partículas deben tener una cantidad de movimiento suficiente para favorecer su penetración en el gas de proyección y permitir de este modo un tratamiento térmico adecuado de estas partículas.

15 Ahora bien, las partículas nanométricas, debido a su masa reducida, no pueden alcanzar cantidades de movimiento suficientes, a menos que se aumente de manera muy importante el caudal de gas portador, lo que tiene como consecuencia desviaciones importantes del gas de proyección, haciendo imposible cualquier construcción de la deposición.

20 Al utilizar una suspensión, la puesta en práctica de partículas nanométricas, que no era posible con el procedimiento “clásico” por vía seca, se hace posible.

25 En efecto, al entrar en contacto con el gas de proyección, el chorro de partículas en suspensión se fragmenta, y el líquido se evapora, por tanto, las partículas podrán tratarse térmicamente y someterse a aceleración hacia la pieza que va a revestirse, para formar de este modo un revestimiento finamente estructurado, tal como se describe en el documento [16].

El documento [17] describe un sistema que permite realizar deposiciones mediante proyección de plasma a partir de nanopartículas en suspensión.

30 La proyección térmica de suspensiones también es el objeto de los documentos [18], [19] y [20].

Estudios complementarios han determinado los parámetros del procedimiento que influyen en la construcción de la deposición ([21], [22]) y la cohesión posible con el sustrato ([23], [24], [25]).

35 Las capas nanoestructuradas presentan propiedades óptimas, tanto mecánicas como fisicoquímicas. En efecto, una disminución del tamaño de las partículas permite aumentar en gran medida su superficie específica, el número de contactos interparticulares así como la forma, el tamaño y la geometría de las porosidades.

40 Debido a la disminución del tamaño de las partículas utilizadas en el procedimiento de proyección térmica de suspensión, deben tenerse en cuenta nuevos fenómenos.

Así, el acoplamiento mecánico requiere asperezas de superficie con un tamaño mucho más reducido, a saber, tamaños submicrónicos incluso nanométricos, y aparecen nuevos mecanismos de adherencia, tales como las fuerzas de Van der Waals o las fuerzas electrostáticas.

45 Por tanto, los revestimientos preparados mediante proyección térmica de suspensiones no requieren una preparación de superficie previa particular.

50 El documento [26] muestra que es posible realizar deposiciones con propiedades optimizadas y de grosor no despreciable (100 μm). Sin embargo, un aumento demasiado importante del grosor de la deposición nanoestructurada puede conllevar su decoherencia [27].

La proyección térmica de suspensiones está por tanto limitada a la realización de capas denominadas “delgadas”, a saber, de un grosor generalmente inferior a 150 μm .

55 Los procedimientos de proyección térmica por vía líquida permiten por tanto la preparación de capas adherentes, pero se trata únicamente de capas nanoestructuradas o finamente estructuradas y no microestructuradas que son poco gruesas.

60 Por tanto, sigue existiendo la necesidad, ya mencionada anteriormente, de un procedimiento de preparación de un revestimiento microestructurado sobre un sustrato mediante un procedimiento de proyección térmica que permita obtener un revestimiento que tenga propiedades de adherencia excelentes, mejoradas, sin tener que recurrir a una preparación o activación de la superficie del sustrato distinta de una simple limpieza.

65 Dicho de otro modo, existe por tanto, con respecto a lo anterior, una necesidad de un procedimiento de preparación de un revestimiento sobre un sustrato mediante proyección térmica, que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior tales como los procedimientos clásicos por

vía seca y que resuelva los problemas de estos procedimientos.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de este tipo que responda, entre otras cosas, a esta necesidad.

5

Exposición de la invención

Según la invención se logra este objetivo, y otros adicionales, mediante un procedimiento de preparación de un revestimiento de múltiples capas sobre una superficie de un sustrato mediante al menos un procedimiento de proyección térmica, en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:

10

a) depositar sobre la superficie del sustrato una primera capa nanoestructurada o finamente estructurada de un primer material mediante un procedimiento de proyección térmica por vía líquida; no habiendo experimentado la superficie del sustrato, previamente a la deposición de la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada, ningún tratamiento de preparación o de activación distinto de un tratamiento de limpieza eventual;

15

b) depositar sobre la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada una segunda capa microestructurada de un segundo material mediante un procedimiento de proyección térmica.

20

Por limpieza, también se entiende desengrasado. El revestimiento es un revestimiento grueso.

Por revestimiento grueso, en el sentido de la invención, se entiende generalmente que el revestimiento tiene un grosor superior o igual a 100 μm , preferiblemente superior o igual a 150 μm .

25

El grosor del revestimiento, que es generalmente superior o igual a 100 μm , preferiblemente superior o igual a 150 μm , puede ir generalmente hasta 1 mm, incluso 10 mm, y este grosor es equivalente al de una deposición obtenida mediante un procedimiento de proyección clásico en el que se realiza una preparación, activación de la superficie por ejemplo por arenado mecánico.

30

Dicho de otro modo, en el procedimiento según la invención, se realiza generalmente una deposición de un revestimiento "grueso" de un grosor que puede calificarse de clásico, con la diferencia de que no se realiza ninguna preparación de la superficie del sustrato para aumentar su rugosidad, y que para conservar una buena adherencia se comienza depositando una primera capa nanoestructurada o finamente estructurada por vía líquida.

35

El procedimiento de proyección térmica puesto en práctica en la etapa b) puede ser cualquier procedimiento.

Sin embargo, ventajosamente, el procedimiento de proyección térmica de la etapa b) puede ser un procedimiento de proyección térmica por vía seca.

40

Ventajosamente, durante la etapa a), el procedimiento de proyección térmica puede utilizar una suspensión de partículas nanométricas o submicrónicas del primer material.

Por partículas nanométricas, se entiende generalmente que estas partículas tienen un tamaño, definido generalmente por su mayor dimensión, de 1 a 100 nm.

45

Por partículas submicrónicas, se entiende generalmente que estas partículas tienen un tamaño, definido generalmente por su mayor dimensión, de más de 100 nm a 1000 nm.

50

Estas partículas nanométricas o submicrónicas cuyo tamaño se sitúa generalmente, por tanto, en el campo de la centena de nanómetros no pueden proyectarse mediante un procedimiento clásico por vía seca, sino solamente mediante un procedimiento por vía líquida.

55

Estas partículas nanométricas o submicrónicas se tratan a continuación, por medio de lo cual las partículas nanométricas o submicrónicas forman la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada del primer material sobre la superficie del sustrato.

O bien, durante la etapa a), el procedimiento de proyección térmica utiliza una disolución de reactivos precursores del primer material.

60

Esta disolución de reactivos precursores se trata a continuación por una fuente entálpica, por medio de lo cual los reactivos precursores reaccionan y forman la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada del primer material sobre la superficie del sustrato.

65

Ventajosamente, el grosor de la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada del primer material depositada sobre la superficie del sustrato puede ser superior al grosor de dicha primera capa en el revestimiento de múltiples capas final obtenido tras el procedimiento.

5 Ventajosamente, durante la etapa b) el procedimiento de proyección térmica utiliza un polvo seco de partículas micrónicas, micrométricas, del segundo material, y estas partículas micrónicas se tratan a continuación, por medio de lo cual las partículas micrónicas forman la segunda capa microestructurada del segundo material sobre la primera capa. El segundo material tiene la misma composición que el primer material (dicho de otro modo, el primer material y el segundo material son los mismos) y/o el segundo material tiene una estructura cristalográfica similar a la del primer material, y/o el segundo material tiene un comportamiento termomecánico similar al del primer material.

10 Dicho de otro modo, ventajosamente, la capa nanoestructurada tiene la misma composición (química) que la capa microestructurada.

15 Dicho de otro modo, ventajosamente, la capa nanoestructurada y la capa microestructurada son del mismo material y se diferencian por el hecho de que una presenta una nanoestructura mientras que la otra presenta una microestructura.

Ventajosamente, después de la etapa b) se realiza una etapa c) durante la cual se deposita una tercera capa microestructurada o nanoestructurada o finamente estructurada de un tercer material sobre la segunda capa microestructurada del segundo material mediante un procedimiento de proyección térmica.

20 El procedimiento de proyección térmica para la deposición de la tercera capa puede ser un procedimiento de proyección térmica por vía seca o por vía líquida.

25 La tercera capa puede estar, en efecto, microestructurada o nanoestructurada o finamente estructurada en función de la aplicación pretendida. Así, es preferible una tercera capa nanoestructurada o finamente estructurada, por ejemplo, en el caso en el que se desea conferir una estanqueidad al revestimiento.

Las capas segunda y tercera de las etapas b) y c) pueden tener funciones diferentes.

30 Ventajosamente, el tercer material tiene la misma composición que el segundo material (dicho de otro modo, el tercer material y el segundo material son los mismos) y/o el tercer material tiene una estructura cristalográfica similar a la del segundo material, y/o el tercer material tiene un comportamiento termomecánico similar al del segundo material.

35 Dicho de otro modo, ventajosamente, la tercera capa tiene la misma composición (química) que la segunda capa.

Dicho de otro modo, ventajosamente, la tercera capa y la segunda capa son del mismo material.

40 Ventajosamente, el procedimiento de proyección térmica por vía líquida utilizado en la etapa a) se elige de los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia.

45 Ventajosamente, el procedimiento de proyección térmica utilizado en la etapa b) es un procedimiento de proyección térmica por vía seca elegido de los procedimientos utilizados para la etapa a), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia; y, además, del procedimiento de proyección de llama-polvo, y el procedimiento de proyección de arco eléctrico.

50 Ventajosamente, el procedimiento de proyección térmica utilizado en la etapa c) es o bien un procedimiento de proyección térmica por vía líquida elegido de los procedimientos de proyección térmica por vía líquida utilizados para la etapa a), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia, en el caso en el que la capa depositada durante la etapa c) es una capa nanoestructurada o finamente estructurada; o bien un procedimiento de proyección térmica por vía seca elegido de los procedimientos de proyección térmica por vía seca utilizados para la etapa b), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia, y, además, del procedimiento de proyección de llama-polvo, y el procedimiento de proyección de arco eléctrico en el caso en el que la capa depositada durante la etapa c) es una capa microestructurada.

65 Ventajosamente, antes de la etapa a) se precalienta el sustrato y/o antes de la etapa b) se precalienta la primera

capa. Los materiales primero, segundo y, eventualmente, tercero se eligen independientemente los unos de los otros de las cerámicas, preferiblemente los óxidos de cerámica, los metales y los cermets.

- 5 Ventajosamente los materiales primero y segundo, y eventualmente, el tercer material, son una misma cerámica, preferiblemente un óxido de cerámica, tal como la circona estabilizada con itria, YSZ. El sustrato es de un material elegido de metales y aleaciones metálicas.

Estas aleaciones metálicas pueden elegirse concretamente de los aceros, preferiblemente de los aceros inoxidable.

- 10 Ventajosamente, los materiales primero y segundo, y eventualmente, el tercer material, son una misma cerámica, preferiblemente un mismo óxido de cerámica, tal como la circona estabilizada con itria (YSZ), y el sustrato es un sustrato de un metal o de una aleación metálica, preferiblemente un sustrato de acero, por ejemplo un sustrato de acero inoxidable.

- 15 El procedimiento según la invención presenta un orden específico de etapas específicas que no se ha descrito ni sugerido nunca en la técnica anterior, representada concretamente por los documentos citados anteriormente.

- 20 El procedimiento según la invención puede definirse como un procedimiento en el que se prepara una primera capa nanoestructurada o finamente estructurada mediante proyección térmica, generalmente mediante proyección térmica por vía líquida, y se utiliza esta capa nanoestructurada o finamente estructurada como capa de adherencia para una capa microestructurada también preparada mediante proyección térmica, generalmente mediante proyección térmica clásica, por vía seca. Finalmente, se obtiene un revestimiento preparado de manera global mediante proyección térmica y que presenta una adherencia excelente sobre el sustrato.

- 25 De manera sorprendente, se obtiene de esta manera, gracias al procedimiento según la invención, una excelente adherencia de la capa microestructurada sobre el sustrato, que no se ha preparado previamente, aunque hasta ahora, para obtener una adherencia de este tipo, era necesario recurrir a un anclaje mecánico de esta capa microestructurada sobre el sustrato.

- 30 Concretamente, de manera general ya no es necesario, con el procedimiento según la invención, realizar una preparación previa de la superficie del sustrato, tal como un arenado, con el fin de aumentar la rugosidad de superficie para favorecer un anclaje mecánico de un revestimiento y en particular de un revestimiento grueso.

- 35 Más generalmente, con el procedimiento según la invención no es necesario poner en práctica ninguna preparación o activación previa de la superficie del sustrato. Dicho de otro modo, en el procedimiento según la invención, no existe modificación del estado de superficie de la pieza, sustrato que va a revestirse antes de la deposición de la primera capa.

- 40 El procedimiento según la invención permite preparar revestimientos, y concretamente revestimientos gruesos, que presentan una excelente adherencia sobre sustratos mediante proyección térmica, sin tener que recurrir a una preparación o activación de superficie, distinta de una simple limpieza de la superficie del sustrato.

- 45 Al obtener una excelente adherencia de una capa microestructurada y de un revestimiento, en particular de un revestimiento grueso, preparado mediante proyección térmica sobre un sustrato, aunque, de manera sorprendente, no se haya realizado previamente un tratamiento de preparación o de activación del sustrato, el procedimiento según la invención va en contra del prejuicio según el que era necesaria una preparación o activación de la superficie del sustrato para obtener la adherencia de tales capas microestructuradas y de tales revestimientos, en particular de tales revestimientos gruesos sobre un sustrato.

- 50 Los revestimientos preparados por el procedimiento según la invención cuya adherencia se ve mejorada con respecto a los revestimientos microestructurados preparados sobre sustratos que hayan experimentado una activación o una preparación de superficie no presentan, además, todos los inconvenientes relacionados con estos tratamientos de preparación y de activación de la superficie del sustrato concretamente en cuanto a coste económico y tensiones mecánicas.

- 55 En resumen, el procedimiento según la invención permite por primera vez preparar un revestimiento grueso y adherente sobre una superficie de un sustrato mediante un procedimiento de proyección térmica sin preparación o activación de ningún tipo de esta superficie si no se trata de una simple limpieza. El procedimiento según la invención supera por tanto todos los problemas de adherencia relacionados con la naturaleza y/o con la rugosidad de las superficies que van a revestirse, presenta una aplicación muy general y garantiza una excelente adherencia del revestimiento independientemente de la naturaleza de la superficie del sustrato, estando el estado de esta superficie definido concretamente por su rugosidad, la forma, la geometría de esta superficie, incluso compleja, y el tamaño de esta superficie.

- 65 El procedimiento según la invención no presenta los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior y supera los problemas de los procedimientos de la técnica anterior. En efecto, no presenta los inconvenientes de los

procedimientos de preparación de revestimientos mediante los procedimientos clásicos por vía seca porque garantiza una excelente adherencia del revestimiento, esencialmente microestructurado, sobre el sustrato sin activación ni preparación previa.

- 5 Con respecto a los procedimientos de preparación por vía líquida mediante proyección de suspensión, el procedimiento según la invención permite preparar revestimientos gruesos y coherentes, lo que no era posible con este tipo de procedimiento.

Dicho de otro modo, el procedimiento según la invención consiste entre otras cosas:

- 10 - en crear un revestimiento, en particular un revestimiento de cerámica de grosor adaptado a las necesidades industriales, muy adherente sobre una pieza, en particular una pieza metálica;

- 15 - en crear un revestimiento, en particular un revestimiento cerámico sin preparación de superficie previa;

- en servirse de una capa nanoestructurada o finamente estructurada, muy adherente, en subcapas de una deposición, preferiblemente de una deposición "clásica" microestructurada, para crear de este modo una adherencia mediante un sistema de múltiples capas.

- 20 El procedimiento según la invención permite entre otras cosas:

- controlar el grosor del revestimiento final que puede ir de algunas centenas de nanómetros a algunos milímetros, por ejemplo de 1 mm a 5 mm;

- 25 - poder realizar revestimientos sobre piezas de formas complejas y de tamaños diversos.

El procedimiento según la invención puede industrializarse rápidamente y con un coste de producción menor que los procedimientos de la técnica anterior.

- 30 Puede observarse que las capas nanoestructuradas o finamente estructuradas preparadas mediante proyección térmica no se han utilizado nunca como capas de preparación de superficie y de colocación previas a una capa "clásica" microestructurada también preparada mediante proyección térmica.

- 35 Según la invención, se ha demostrado que estas capas nanoestructuradas permiten, por medio de un sistema de múltiples capas, optimizar la adherencia de un revestimiento más o menos grueso sobre una superficie que no se ha preparado previamente y por tanto simplificar los procedimientos de proyección.

- 40 La utilización de sistemas bicapa, incluso de múltiples capas, para optimizar la adherencia, con una preparación de superficie previa, ya ha sido ciertamente el objeto de diversos estudios, concretamente aeronáuticos y aeroespaciales, tal como indica el documento [28].

- 45 Pero esta utilización se limita a sistemas que utilizan subcapas metálicas microestructuradas, por ejemplo, de tipo NiCrAlY. Además, estas capas microestructuradas se realizan, con un arenado inicial, mediante procedimientos de proyección que no son procedimientos de proyección por vía líquida basados en la proyección de suspensiones o de disoluciones.

En efecto, los problemas de adherencia de una cerámica sobre un metal no son nuevos y se deben, en gran medida, a las tensiones originadas de las diferencias de coeficiente de dilatación térmica entre el sustrato y el revestimiento.

- 50 Para ello, la utilización de sistema de múltiples capas, con una subcapa metálica de tipo NiCrAlY, permite crear un gradiente de coeficiente de dilatación térmica entre el sustrato y la última capa funcional del revestimiento, y limitar de este modo estas tensiones mecánicas [32], [33] [34], [35], [36], [37]. No obstante, la adherencia siempre es de origen mecánico y los sustratos siempre necesitan una preparación con el fin de tener la gran rugosidad necesaria para la adherencia de capas microestructuradas de gran grosor [38], [39], [40], [41], [42].

- 55 También es posible encontrar diversas técnicas de revestimiento que utilizan sistemas de múltiples capas nanoestructuradas para favorecer la adherencia [43], [44], [45]. Pero todas estas técnicas, tales como la deposición física en fase de vapor ("PVD"), la deposición física en fase de vapor con haz de electrones ("EBPVD"), la deposición química en fase de vapor ("CVD") y la deposición química en fase de vapor asistida por plasma ("PECVD"), son complejas y requieren una preparación de superficie, por ejemplo una superficie pulida, un alto vacío (de aproximadamente 10^{-5} mbar) [46] y solamente pueden aplicarse a capas delgadas. Por tanto, es indispensable tener un equipo y un entorno específicos, lo que conlleva la limitación del tamaño y la forma de las piezas que van a revestirse y el aumento considerable del coste de producción.

- 65 Ha de observarse que hasta ahora nunca se ha realizado la superposición de una capa nanoestructurada y de una capa microestructurada, desempeñando la capa nanoestructurada la función de capa de acoplamiento de una capa

microestructurada, con el fin mejorar la adherencia al tiempo que se mantiene preferiblemente la misma composición química de las dos capas.

5 La invención se comprenderá mejor tras la lectura de la siguiente descripción detallada concretamente en relación con modos de realización preferidos del procedimiento de la invención, facilitándose esta descripción con fines ilustrativos y no limitativos.

Breve descripción de los dibujos

10 La descripción detallada se realiza en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 es una vista esquemática que muestra un dispositivo de proyección térmica para la puesta en práctica del procedimiento según la invención;

15 - la figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de un revestimiento, sistema, bicapa preparado por el procedimiento según la invención, sobre un sustrato, soporte;

20 - la figura 3 es una vista esquemática en sección vertical de un revestimiento, sistema, tricapa preparado por el procedimiento según la invención, sobre un sustrato, soporte;

- la figura 4 es una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido que muestra la microestructura obtenida en el ejemplo por el procedimiento según la invención.

Exposición detallada de modos de realización particulares

25 El procedimiento según la invención puede describirse como un procedimiento de preparación de un revestimiento, sistema de múltiples capas, multimodal, mediante proyección térmica sobre una superficie de un sustrato, también denominado soporte, que va a revestirse. La proyección térmica puede realizarse bajo una atmósfera normal, controlada, por ejemplo inerte o neutra, o a baja presión es decir a una presión de algunos milibares.

30 Por sistema multimodal, se entiende que el revestimiento, sistema comprende al menos dos capas que son diferentes por su estructura, su escala estructural y su organización. Así, la primera capa es una capa nanoestructurada o finamente estructurada, mientras que la segunda capa es una capa microestructurada.

35 Por capa nanoestructurada, o finamente estructurada, se entiende generalmente que esta capa presenta una organización a escala nanométrica, es decir a una escala que tiene desde uno o algunos nanómetros hasta de una a algunas centenas de nanómetros. Asimismo, por capa microestructurada, se entiende que esta capa presenta una organización a escala micrométrica, es decir a una escala que tiene desde una o algunas micras hasta de una a algunas centenas de micras.

40 Cada una de las capas del procedimiento según la invención puede depositarse mediante un procedimiento de proyección térmica diferente y con la ayuda de un dispositivo de proyección térmica diferente, pero es ventajoso realizar la deposición de todas las capas y concretamente de las capas primera y segunda con el mismo procedimiento y el mismo dispositivo de proyección térmica.

45 Preferiblemente, este dispositivo debe poder adaptarse fácilmente para realizar o bien la proyección de polvos micrométricos de materiales, tales como cerámicas, por la vía clásica o vía seca, o bien la proyección de suspensiones de polvos micrónicos de materiales tales como cerámicas, por la vía líquida, o bien incluso la proyección de disoluciones de reactivos susceptibles de formar, tras el tratamiento por una fuente entálpica, una deposición nanoestructurada o finamente estructurada.

50 El procedimiento de proyección térmica puesto en práctica por el dispositivo puede ser de cualquier naturaleza y puede elegirse concretamente de los procedimientos de proyección térmica ya mencionados anteriormente, a saber, la proyección de llama-polvo, la proyección de arco eléctrico, la proyección por superonidos o hipersonidos denominada "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", y la proyección por plasma, según su capacidad de adaptación a la vía seca y a la vía líquida.

55 De entre estos procedimientos, el experto en la técnica identifica fácilmente aquellos que pueden ponerse en práctica por vía seca y aquellos que pueden ponerse en práctica por vía líquida.

60 La elección del procedimiento de proyección térmica depende de las temperaturas de fusión del material que va a proyectarse y del material que compone el soporte, sustrato que va a revestirse. Ventajosamente, este dispositivo puede colocarse sobre un brazo de robot con el fin de barrer la totalidad de la superficie del sustrato, de la pieza que va a revestirse, para de este modo uniformizar el revestimiento de múltiples capas.

65 El tamaño, la forma y la geometría del sustrato, de la pieza, del soporte que va a revestirse mediante el

procedimiento según la invención pueden ser cualesquiera. En efecto, una de las ventajas del procedimiento según la invención es la de permitir la preparación de un revestimiento adherente sobre cualquier tipo de pieza independientemente de su forma, tamaño y geometría, aunque sean complejos. De hecho, la única limitación a la que puede enfrentarse la puesta en práctica de la invención reside en las capacidades mecánicas de colocación del robot y no se debe a las características del procedimiento como tal.

En la figura 1 se representa un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento según la invención; por motivos de simplificación, en la figura 1 se ha omitido el brazo de robot del que está generalmente dotado el dispositivo.

Este dispositivo de proyección térmica comprende en primer lugar un dispositivo (1) que permite la inyección y la aceleración de las partículas que también desempeña la función de fuente entálpica.

El dispositivo (1) varía según el procedimiento de proyección térmica puesto en práctica. A este respecto podrá hacerse referencia a los documentos [1], [2] o [17].

El dispositivo de proyección térmica comprende a continuación un sistema (2) de alimentación de los materiales de revestimiento que pueden encontrarse o bien en forma de polvos secos en el caso en el que se utiliza la vía clásica o vía seca, o bien en forma de suspensiones de estos polvos o en forma de disoluciones de reactivos precursores en el caso en el que se utiliza la vía líquida.

En la figura 1 también se ha representado la trayectoria (3) de las partículas fundidas, semifundidas o sólidas en vuelo que van a depositarse sobre el soporte (4) que va a revestirse.

El soporte (4) puede ser de un material elegido de los metales y las aleaciones metálicas tales como por ejemplo el acero, las aleaciones a base de níquel, tales como las aleaciones disponibles con la denominación Haynes®, los materiales Inconel....

Antes de la deposición de la primera capa de un primer material sobre la superficie del sustrato, soporte, que va a revestirse, generalmente se limpia esta superficie, por ejemplo, se desengrasa con un disolvente, se trata de un procedimiento industrial clásico.

Según el procedimiento de la invención, la superficie del sustrato no se somete a ningún tratamiento de activación o de preparación distinto de este tratamiento de limpieza eventual, por ejemplo, de desengrasado. Este tratamiento de limpieza no afecta de ninguna manera a la estructura o la composición de la superficie del sustrato, dicho de otro modo, el estado de superficie del sustrato, y tiene como objetivo eliminar impurezas, contaminantes y otros cuerpos extraños de la superficie del sustrato que son distintos del mismo y que no forman parte del mismo.

Eventualmente, la superficie del sustrato puede calificarse de superficie "lisa" y "limpia".

Esta superficie no ofrece la posibilidad de un anclaje mecánico a escala de una capa microestructurada.

Eventualmente, el sustrato, soporte puede precalentarse, antes de la deposición mediante cualquier medio adecuado, a una temperatura por ejemplo de 25 a 600°C.

La temperatura de precalentamiento depende de las propiedades de los materiales de revestimiento y de los sustratos.

Esta etapa de precalentamiento permite una adherencia mejorada entre el soporte (4) y la primera capa del revestimiento.

Tras esta etapa eventual de precalentamiento, la superficie del sustrato, soporte se reviste de una primera capa nanoestructurada o finamente estructurada de un primer material mediante un procedimiento de proyección térmica por vía líquida.

El procedimiento por vía líquida que se pone en práctica para la deposición de la primera capa del revestimiento puede utilizar partículas nanométricas (nanopartículas), incluso submicrónicas del primer material, en suspensión, que se tratan a continuación de manera conocida, según el procedimiento de proyección elegido, y forman la primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada en la superficie del soporte (20), tal como se muestra en la figura 2.

Puede utilizarse cualquier procedimiento de proyección susceptible de proyectar polvos nanométricos en suspensión para la deposición de la primera capa o capa de acoplamiento.

El procedimiento Prosol® que se describe, concretamente, en la solicitud de patente [17], a cuya descripción podrá hacerse referencia, es un procedimiento susceptible de adecuarse a la deposición de la primera capa

nanoestructurada o finamente estructurada.

Las nanopartículas o partículas nanométricas tienen generalmente un tamaño de 1 a 500 nm, preferiblemente de 1 a 100 nm, aún más preferiblemente de 1 a 50 nm.

5 Las partículas submicrónicas tienen generalmente un tamaño de 200 nm a 1 μm , preferiblemente de 200 a 800 nm. O bien, el procedimiento que se pone en práctica para la deposición de la primera capa utiliza una disolución de reactivos precursores del primer material que se trata de manera conocida por una fuente entálpica, adecuada para el procedimiento, y puede reaccionar y formar una deposición (21) también nanoestructurada en la superficie del soporte (20) de la misma composición que el primer material depositado mediante proyección de una suspensión.

Los parámetros de proyección se adaptarán al primer material que va a proyectarse.

15 El primer material que constituye la primera capa (21) del revestimiento preparado por el procedimiento según la invención se elige generalmente de las cerámicas, preferiblemente del/de los óxido(s) metálico(s), tales como la circonita, la alúmina, la sílice, el óxido de hafnio (hafnia), el dióxido de titanio, etc.

20 En el caso en el que se utiliza una disolución de reactivos precursores del primer material, los reactivos se eligen generalmente de las sales de metales y los alcóxidos metálicos.

Durante la preparación de la primera capa (21) o capa de unión, la atmósfera de proyección o, más concretamente, la atmósfera en la que se realiza la proyección no es obligatoriamente oxidante ya que la oxidación de las partículas en vuelo no es necesaria.

25 La primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada del primer material es en gran medida adherente, y sirve de capa de unión y de acoplamiento para las capas superiores y en primer lugar para la segunda capa constituida por un segundo material.

Esta primera capa podrá de este modo denominarse "capa (21) nanoestructurada de unión".

30 Esta primera capa presenta una nanoestructuración, es decir que está estructurada a escala nanométrica. Así, si se proyectan, por ejemplo, partículas esféricas que tienen por ejemplo un diámetro de 500 nm, estas partículas durante su impacto sobre el soporte van a comprimirse, aplastarse para dar las láminas un grosor de 20 a 30 nm. Por tanto, se obtendrá una capa constituida por un apilamiento de estas finas láminas que se recubren para formar una deposición finamente estructurada con una nanoporosidad o porosidad a escala nanométrica.

El grosor de esta primera capa (21) depende del material que va a proyectarse. Este grosor puede ir generalmente desde uno a algunos μm hasta menos de 150 μm (en cuanto a grosor depositado).

40 Dicho de otro modo, el grosor de la primera capa puede ir hasta 150 μm , excluyéndose el valor de 150 μm .

En efecto, es preferible que el grosor de la primera capa (21) que es una capa nanoestructurada o finamente estructurada, sea inferior a 150 μm , ya que para grosores más importantes la coherencia de esta capa no está garantizada.

45 Preferiblemente, el grosor depositado de la primera capa (21) es de 1 μm a 100 μm .

50 Ventajosamente, esta primera capa (21) puede tener un grosor superior a su grosor nominal de función (es decir su grosor en el revestimiento final de múltiples capas obtenido después de la deposición de todas las capas), pudiendo surgir un fenómeno de ablación con la realización de la segunda capa.

Así, si se desea que el grosor nominal de función de la primera capa sea de 1 a 100 μm , el grosor de la capa depositada inicialmente, antes de la deposición de la segunda capa, puede ser de 1 a 150 μm .

55 Tras la deposición sobre la superficie del sustrato de la primera capa (21) del primer material, se realiza la deposición sobre esta primera capa, de una segunda capa (22) microestructurada de un segundo material mediante un procedimiento de proyección térmica.

60 No se requiere ninguna preparación, activación de la primera capa antes de proceder a la deposición de la segunda capa.

Eventualmente, puede precalentarse la primera capa (21), antes de la deposición de la segunda capa (22), por cualquier medio adecuado, a una temperatura por ejemplo de 25 a 600°C.

65 Esta etapa de precalentamiento permite una adherencia mejorada entre la primera capa y la segunda capa del

revestimiento, concretamente cuando se trata de dos capas de cerámica.

Puede utilizarse cualquier procedimiento de proyección térmica que permita la preparación de una capa microestructurada.

5 Generalmente, esta segunda capa microestructurada se deposita mediante un procedimiento de proyección térmica "clásico" por vía seca.

10 El procedimiento de proyección que se pone en práctica para la deposición de la segunda capa del revestimiento utiliza un polvo seco de partículas micrométricas del segundo material, que se proyectan sobre la superficie del soporte, y forman de manera conocida la segunda capa (22) microestructurada en la superficie de la primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada.

15 Generalmente, las partículas micrométricas o micropartículas tienen un tamaño de 5 a 150 μm , preferiblemente de 10 a 20 μm , o bien de 20 a 60 μm según el tipo de procedimiento utilizado.

20 El segundo material que constituye la segunda capa (22) microestructurada tiene generalmente la misma composición que el primer material, o el segundo material tiene una estructura cristalográfica similar a la del primer material, o el segundo material tiene un comportamiento termomecánico similar al del primer material. Al elegir de este modo el primer material de la capa (21) nanométrica o finamente estructurada y el segundo material de la capa (22) micrométrica, se garantiza un máximo de cohesión entre las dos capas.

25 Dicho de otro modo, según la invención se utiliza preferiblemente el mismo material para la capa (21) de unión y para la capa (22) superior.

Por tanto, los materiales de estas capas son preferiblemente idénticos.

30 Esta homogeneidad en la composición de las diferentes capas es una de las ventajas complementarias proporcionadas por el procedimiento según la invención en este modo de realización preferido.

Ventajosamente, debido a la homogeneidad de composición de las capas, el control de la cohesión de las capas no requiere el control de la oxidación, concretamente en la superficie de la capa (21) de unión.

35 Dicho de otro modo, no existen problemas de oxidación en la superficie de contacto entre las capas cuando, ventajosamente, las dos capas tienen una composición idéntica.

Cuando el material de la primera capa tiene, ventajosamente, la misma composición que el material de la segunda capa, no existe gradiente de composición en el revestimiento.

40 El segundo material que constituye la segunda capa del revestimiento preparado por el procedimiento según la invención, del mismo modo que el primer material, se elige generalmente de las cerámicas, preferiblemente del/de los óxido(s) metálico(s), tales como la circonita, la alúmina, la sílice, el óxido de hafnio (hafnia), el dióxido de titanio, etc., estas partículas pueden ser densas o porosas.

45 Los parámetros de proyección del procedimiento de proyección térmica puesto en práctica para la deposición de la segunda capa también estarán adaptados al segundo material (22).

Generalmente, el grosor de la segunda capa depende de la función de esta capa.

50 El grosor de la segunda capa puede ir de 10 μm a 5 mm, preferiblemente de 10 a 1000 μm .

Así, según la invención, pueden prepararse capas gruesas microestructuradas sobre un sustrato obteniendo una excelente adherencia sobre el mismo y sin que tenga que realizarse ningún tratamiento de activación o preparación del sustrato, ni de la primera capa.

55 La adherencia entre las capas (21, 22) primera y segunda se realiza químicamente y es el resultado del estado termocinético de las partículas de la segunda capa (22) que está relacionado con los parámetros de proyección. Esta adherencia también se realiza mediante la penetración de las partículas del segundo material en la capa (21), y por tanto, mediante anclaje mecánico.

60 Ha de observarse, además, que generalmente no es necesario ningún tratamiento posterior, es decir ningún tratamiento posterior a la deposición entre las capas y sobre el revestimiento final.

65 Dicho de otro modo, generalmente no se realiza ningún tratamiento posterior sobre la primera capa después de su deposición, ni sobre la segunda capa después de su deposición.

Con el fin de controlar mejor las propiedades estructurales y, por tanto, fisicoquímicas del sistema de múltiples capas, es posible depositar una capa (23) complementaria o tercera capa, tal como se muestra en la figura 3. Esta tercera capa puede denominarse capa de ajuste de las propiedades de las múltiples capas.

5 Esta capa puede ser nanoestructurada o finamente estructurada o microestructurada, sirviendo las dos capas inferiores de capa de adherencia para esta tercera capa.

10 El tercer material que constituye esta capa (23) podrá ser idéntico en cuanto a la composición al segundo material o de estructura cristalográfica similar a la del segundo material, o de comportamiento termomecánico similar al del segundo material, concretamente según las necesidades industriales. Al elegir de este modo el segundo material de la capa (22) micrométrica y el tercer material de la capa (23), se garantiza un máximo de cohesión entre las dos capas (22) y (23).

15 Dicho de otro modo, ventajosamente, la tercera capa tiene la misma composición (química) que la segunda capa.

Dicho de otro modo, ventajosamente, la segunda capa y la tercera capa son del mismo material.

20 Las ventajas proporcionadas por la elección de un tercer material que tiene una composición idéntica al segundo material son análogas a las obtenidas mediante la elección de un segundo material que tiene una composición idéntica al primer material y ya se han expuesto anteriormente. Concretamente, cuando el tercer material es idéntico al segundo material, no hay problemas de oxidación entre las capas segunda y tercera.

25 Ventajosamente, el primer material, el segundo material y el tercer material tienen los tres una composición idéntica, la misma composición (química).

Dicho de otro modo, ventajosamente, las tres capas son del mismo material, por ejemplo, de la misma cerámica.

30 Ventajosamente, cuando el material de las tres capas tiene la misma composición, no existe gradiente de composición en el revestimiento.

35 El tercer material que constituye la tercera capa (23) del revestimiento preparado mediante el procedimiento según la invención, del mismo modo que el primer material y el segundo material, se elige generalmente de las cerámicas, preferiblemente del/de los óxido(s) metálico(s), tales como la circonita, la alúmina, la sílice, el óxido de hafnio (hafnia), el dióxido de titanio etc., estas partículas pueden ser densas o porosas.

Esta tercera capa (23), cuando se trata de una capa microestructurada, se deposita generalmente mediante un procedimiento de proyección térmica "clásico" por vía seca de manera análoga a la segunda capa (22).

40 Esta tercera capa (23), cuando se trata de una capa nanoestructurada o finamente estructurada, se deposita generalmente mediante un procedimiento de proyección térmica por vía líquida de manera análoga a la primera capa (21).

45 Los parámetros de proyección del procedimiento de proyección térmica puesto en práctica para la deposición de la segunda capa también estarán adaptados al tercer material (23).

El grosor de la tercera capa depende generalmente de la función de esta capa.

50 El grosor de la tercera capa puede ir de 10 μm a 5 μm , preferiblemente de 10 μm a 1 mm en el caso de una capa microestructurada, y de 1 μm a 100 μm , preferiblemente 10 μm a 60 μm , en el caso de una capa nanoestructurada o finamente estructurada.

La segunda capa (22) y la tercera capa (23) del revestimiento tienen generalmente propiedades de funciones diferentes.

55 Así, la segunda capa (22) puede definirse como una capa funcional que va a conferir una función mejorada a la pieza, sustrato revestido. Por ejemplo, esta segunda capa (22) puede ser una capa de barrera térmica o de barrera eléctrica.

60 La tercera capa (23) que, tal como se ha observado, puede definirse como una capa de ajuste de las propiedades del revestimiento de múltiples capas, es la capa externa que comunica con el revestimiento de las propiedades esenciales frente al entorno.

65 Por ejemplo, la tercera capa puede proporcionar propiedades de estanqueidad a los gases exteriores, propiedades anticorrosión (por ejemplo, frente a los ácidos), propiedades antidesgaste, propiedades de barrera térmica. En particular, si la tercera capa es una capa nanoestructurada o finamente estructurada, presentará menos porosidad, y por tanto será más estanca concretamente frente a los gases.

Ha de observarse, de nuevo, que generalmente no es necesario ningún tratamiento posterior entre las tres capas y sobre el revestimiento final.

- 5 Dicho de otro modo, generalmente no se realiza ningún tratamiento posterior sobre la segunda capa, después de su deposición, ni sobre la tercera capa, después de su deposición.

10 El procedimiento según la invención permite preparar revestimientos que presentan grosores variables, pero resulta particularmente ventajoso para la preparación de revestimientos gruesos, a saber, generalmente de un grosor superior o igual a 100 μm , preferiblemente de un grosor superior o igual a 150 μm , que, gracias al procedimiento según la invención, presentan una excelente adherencia y una excelente cohesión.

15 El revestimiento final que es esencialmente un revestimiento microestructurado micrométrico, tiene de este modo un grosor generalmente de 100 μm a 10 mm, preferiblemente de 150 μm a 10 mm, más preferiblemente de 150 μm a 1 mm.

Concretamente, un revestimiento de este tipo encuentra su aplicación en las industrias aeronáuticas, espaciales, navales y nucleares.

20 Anteriormente se ha mostrado que la invención aprovecha la utilización de una primera capa nanoestructurada o finamente estructurada realizada mediante proyección térmica como capa de adherencia para revestimientos, preferiblemente revestimientos gruesos realizados de manera clásica mediante proyección térmica y que habitualmente requieren una adherencia mecánica. Ya no es necesario realizar una preparación previa con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie para favorecer un anclaje mecánico de un revestimiento grueso.

25 El procedimiento según la invención no se limita a la preparación de barreras térmicas sino que puede ser conveniente para la preparación de cualquier revestimiento.

30 Ahora va a describirse la invención con referencia al siguiente ejemplo, facilitado con fines ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo

35 Este ejemplo ilustra la realización de un sistema bicapa sobre un sustrato AISI 304L de 50x50 mm² en bruto de mecanizado ($R_a \sim 0,5 \mu\text{m}$):

Etapa 1: Limpieza de la muestra

- 40
- Baño de acetona (30 minutos).
 - Baño de etanol activado con ultrasonidos.

Etapa 2: Realización de la capa (21) C₁

45 Revestimiento nanoestructurado de YSZ (circona estabilizada con itria) realizado mediante proyección de plasma en vía líquida:

- 50
- Tamaño de las partículas en suspensión: 30-60 nm.
 - Tasa de carga de la suspensión: el 6% en masa.
 - Caudal de suspensión: 70 g/min.
 - Tipo de soplete de plasma: Sulzer-Metco[®], tipo F4.
 - Velocidad relativa soplete/sustrato: 1,5 m/s.
 - Distancia de proyección: 40 mm.
 - Mezcla de plasma y caudal de los gases utilizados: Ar/He/H₂, 45/45/3 NL/min.
 - Potencia útil del soplete: ~ 28 kW.
 - Temperatura de precalentamiento del sustrato: 250°C.
 - Duración de la proyección: 15 min.
- 65

Etapa 3: Realización de la capa (22) C₂

5 Revestimiento microestructurado de YSZ (circona estabilizada con itria) realizado mediante proyección de plasma clásica (vía seca):

- Tamaño de las partículas: 22-45 µm.
- Composición química del polvo: igual que la capa (21) C₁.
- Caudal de polvo: 20 g/min.
- Distancia de proyección: 150 mm.
- Mezcla de plasma: Ar/He/H₂.
- Temperatura de precalentamiento de la capa C₁: 250°C.
- Tiempo de proyección: 10 min.

10 El grosor de la primera capa (21) C₁ es de aproximadamente 20 µm, y el grosor total del revestimiento es de aproximadamente 350 a 360 µm, por ejemplo de 354 µm o 363 µm tal como se muestra en la figura 4.

Observación de la microestructura obtenida

25 La figura 4 es una imagen obtenida mediante microscopio electrónico de barrido que muestra las diferentes capas depositadas tal como se describió anteriormente sobre el sustrato.

30 En la fotografía de la figura 4 se constata que la superficie de contacto entre la primera capa (21) C₁ y la segunda capa (22) C₂ es apenas visible, lo que muestra que la coherencia entre estas dos capas es excelente.

Referencias

- 35 [1] A. Proner, Revêtements par projection thermique, Techniques de l'ingénieur, 1999, M 1645, págs. 1-20.
- [2] L. Pawlowski, The science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons, Nueva York, 1995.
- [3] M.G. Nicholas and K.T. Scutt, Characterisation of grit blasted surface, Surfacing J., 12 (1981) 5.
- 40 [4] M. Mellali, A. Grimaud et P. Fauchais, Parameters controlling the sand blasting of substrates for plasma spraying, Proc. 7th Thermal Spray Conf., 20-24 de junio de 1994, Boston, ASM International, Orlando FL, 1994.
- [5] J. Wigren, Technical note: Grit blasting as surface preparation before plasma spraying, Surface and Coatings Technology, 34 (1988) 101-108.
- 45 [6] F. Elbing, N. Anagreh, L. Dorn, E. Uhlmann, Dry ice blasting as pretreatment of aluminium surfaces to improve the adhesive strength of aluminium bonding joint, International Journal of Adhesion & Adhesives, 23 (2003) 69-79.
- [7] T. A. Taylor, Surface roughening of metallic substrates by high pressure pure waterjet, Surface and Coatings Technology, 76-77(1995)95-100.
- 50 [8] J. K. Knapp, T. A. Taylor, Waterjet roughened surface analysis and bond strength, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 22-27.
- [9] J. Patru, Modélisation du développement des contraintes résiduelles au sein de dépôts plasma de zircon et d'acier, Thèse de Doctorat, université de Limoges, 2005.
- 55 [10] Documento US-A-5.688.564, Process for the preparation and coating of a surface, C. Coddet *et al.*, INST Polytechnique de Sevenans, IREPA LASER, 1997.
- 60 [11] Documento EP-A-0580534, FR-A-2693925, DE-A-69310039, CA-A-2101004, Procédé de préparation et de revêtement de surface et dispositif pour la mise en oeuvre dudit procédé, C. Coddet *et al.*, Institut Polytechnique de Sevenans, IREPA LASER, 1994.
- 65 [12] T. Lee, J. Deng, Mechanical surface treatments of electro-discharge machined (EDMed) ceramic composite for improved strength and reliability, Journal of the European Ceramic Society, 22, 2002, 545-550.

- [13] M. Verdier, Caractérisation et développement du procédé PROTAL®, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2001.
- 5 [14] H Li, S. Costil, S-H. Deng, H-L. Liao, C. Coddet, V. Ji, W-J. Huang, Benefit of surface oxide removal on thermal spray coating adhesion using the PROTAL® process, Proc. International Thermal Spray Conference, 15-18 de mayo de 2006, Seattle, Washington, EE.UU.
- 10 [15] M. Verdier, G. Montavon, S. Costil, C. Coddet, On the adhesion mechanisms of thermal spray deposits manufactured while implementing the PROTAL® process, Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, ASM International, Materials Park, Ohio, EE.UU, 2001.
- 15 [16] O. Tingaud, A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais, Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic coatings: Process manufacturing mechanisms, Surface and Coatings Technology, Volumen 203, número 15, 2009, 2157-2161.
- [17] Documento WO-A1-2006/043006, Revêtement nanostructuré et procédé de revêtement, Wittmann-Ténèze *et al.*, Commissariat à l'Energie Atomique, 2006
- 20 [18] Documento WO-A1-2007/090707, Thermal spraying method using a colloidal suspension, R. Sieget *et al.*, Forschungszentrum Juelich GmbH, 2007.
- [19] Documento WO-A1-96/06957, Suspension plasma spray deposition, F. Gitzhofer *et al.*, Université de Sherbrooke, 1996.
- 25 [20] Documento US-A-2008/072790, WO-A-2008/036887, Methods of making a finely structured thermally sprayed coating, J. Roth *et al.*, Inframat Corp., 2008.
- 30 [21] K. Wittmann-Ténèze, Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2001.
- [22] C. Delbos, Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (YSZ, Pérovskite,...) ou de métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour SOFCs, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- 35 [23] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings, Surface and Coatings Technology, 203, 2009, 2807-2829.
- [24] S.O. Chwo, D. Racin, F.L. Toma, G. Bertrand, H. Liao, C. Coddet, A. Ohmori, Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO₂-Al composite coatings, Surface and Coatings Technology, 194 (2005), 215-224.
- 40 [25] O. Tingaud, Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules sub-micrométriques, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2008.
- 45 [26] A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais, Porous architecture of SPS Thick Y-PSZ coatings structured at the sub-micrometer scale, Proc. International Thermal Spray Conference, 4-7 de mayo, 2009, Las Vegas, Nevada, EE.UU.
- 50 [27] R. Etchart-Salas, Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [28] On the surface preparation of nickel superalloys before CoNiCrAlY deposition by thermal spray, Surface and Coatings Technology, 184 (2004) 156-162.
- 55 [29] Documento US-A-2008/069959, Thermal barrier composition, a superalloy machine part provided with a coating having such a composition, a ceramic coating, and a method of fabricating the coating, B. Leclercq *et al.*, SNECMA, 2008.
- 60 [30] Documento US-A-3.486.927, Process for depositing a protective aluminium coating on metal articles, G.M.C. Gauje, SNECMA, 1969.
- 65 [31] Documento JP-A-2007 254883, Method of depositing thermal barrier by plasma torch, F. Braillard, SNECMA, 2007.

- [32] Documento US-A-2004/028938, Method of making a protective coating forming a thermal barrier with a bonding underlayer on a superalloy substrate, and a part obtained thereby, B. Saint Ramoud *et al.*, SNECMA MOTEURS, 2004.
- 5 [33] Documento US-A-2002/037220, Method of making a protective coating forming a thermal barrier with a bonding underlayer on a superalloy substrate, and a part obtained thereby, B. Saint Ramond *et al.*, SNECMA MOTEURS, 2002.
- 10 [34] Documento EP-A-0825275, Procédé de réalisation d'un apport sur une pièce en superalliage à base de nickel ou de cobalt, M.-C. Dumez *et al.*, SNECMA SERVICES, 1998.
- [35] Documento US-A-5.476.723, Coated superalloy component, C. PAGNON, SNECMA, 1995.
- 15 [36] Documento IL-A-105821, Process for forming a coating on a superalloy component, and the coated component produced thereby, SNECMA, 1997.
- [37] Documento US-A-6.555.179, Aluminizing process for plasma-sprayed bond coat of a thermal barrier coating system, J.D. Reeves *et al.*, Gen Electric, 2003.
- 20 [38] Documento JP-A-2005 126750, Thermal spraying system, I. Yukio, Yamada Kinzokn Boshoku KK; Kyushu Electric Power; I & F Co Ltd, 2005.
- [39] Documento EP-A-1980645, Method for applying a multi-layer coating to workpieces and/or work materials, R. Stein *et al.*, 2008.
- 25 [40] Documento TW-A-422889, Process for depositing a bond coat for a thermal barrier coating system, Zheng Xiaoci Maggie, Gen Electric, 2001.
- [41] Documento JP-A-7 173635, Method for surface treatment of metal, H. Suzuki *et al.*, Suzuki Motor Co, 1995.
- 30 [42] Documento JP-A-62 050455, Coating method with ceramic, Y. Takahashi *et al.*, Cosmo Co Ltd, 1987.
- [43] Documento US-A-2009/142493, Method of Electrochemically Fabricating Multilayer Structures Having Improved Interlayer Adhesion, A. Cohen *et al.*, 2009.
- 35 [44] Documento JP-A-2008/231452, Method for depositing multilayer coating film, S. Kiyozawa *et al.*, Nippon Paint Co Ltd, 2008.
- [45] Documento US-A-4.335.190, Thermal barrier coating system having improved adhesion, R.C. Bill *et al.*, NASA, 1982.
- 40 [46] U. Schultz, R. Fritscher, A. Ebach-Stahl, Cyclic behaviour of EB-PVD thermal barrier coating systems with modified bond coats, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008), 449-455.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un revestimiento de múltiples capas grueso de un grosor superior o igual a 100 μm , preferiblemente de un grosor superior o igual a 150 μm , sobre una superficie de un sustrato (20) de un material elegido de los metales y las aleaciones metálicas, mediante al menos un procedimiento de proyección térmica, en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:
- 5
- a) depositar sobre la superficie del sustrato (20) una primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada de un primer material mediante un procedimiento de proyección térmica por vía líquida; no habiéndose sometido la superficie del sustrato (20), de manera previa a la deposición de la primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada, a ningún tratamiento de preparación o de activación distinto de un tratamiento de limpieza eventual;
- 10
- b) depositar sobre la primera capa (21) nanoestructurada o finamente estructurada una segunda capa (22) microestructurada de un segundo material mediante un procedimiento de proyección térmica por vía seca;
- 15
- en el que los materiales primero y segundo se eligen, independientemente unos de otros, de las cerámicas, preferiblemente los óxidos de cerámica, los metales y los cermets; y en el que el segundo material tiene la misma composición que el primer material y/o el segundo material tiene una estructura cristalográfica similar a la del primer material, y/o el segundo material tiene un comportamiento termomecánico similar al del primer material.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante la etapa a), el procedimiento de proyección térmica utiliza una suspensión de partículas nanométricas o submicrónicas del primer material.
- 25
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante la etapa a), el procedimiento de proyección térmica utiliza una disolución de reactivos precursores del primer material.
- 30
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grosor de la primera capa nanoestructurada o finamente estructurada del primer material depositado sobre la superficie del sustrato es superior al grosor de dicha primera capa en el revestimiento de múltiples capas final obtenido tras el procedimiento.
- 35
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que durante la etapa b) el procedimiento de proyección térmica utiliza un polvo seco de partículas micrométricas del segundo material.
- 40
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que después de la etapa b) se realiza una etapa c) durante la cual se deposita una tercera capa (23) microestructurada o nanoestructurada o finamente estructurada de un tercer material sobre la segunda capa (22) microestructurada del segundo material mediante un procedimiento de proyección térmica.
- 45
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el tercer material tiene la misma composición que el segundo material y/o el tercer material tiene una estructura cristalográfica similar a la del segundo material, y/o el tercer material tiene un comportamiento termomecánico similar al del segundo material.
- 50
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento de proyección térmica por vía líquida utilizado en la etapa a) se elige de los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia.
- 55
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento de proyección térmica utilizado en la etapa b) es un procedimiento de proyección térmica por vía seca elegido de los procedimientos utilizados para la etapa a), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia; y, además, del procedimiento de proyección de llama-polvo, y el procedimiento de proyección de arco eléctrico.
- 60
10. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el procedimiento de proyección térmica utilizado en la etapa c) es o bien un procedimiento de proyección térmica por vía líquida elegido de los procedimientos de proyección térmica por vía líquida utilizados para la etapa a), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia, en el caso en el que la capa depositada durante la etapa c) es una capa nanoestructurada o finamente estructurada; o bien un procedimiento de proyección térmica por vía seca elegido de los procedimientos de proyección térmica por vía seca utilizados para la etapa b), a saber los procedimientos de proyección por supersonidos o hipersonidos denominados "HVOF" es decir "High Velocity Oxy-Fuel" o "HVOF" es decir "High Velocity Air Fuel", el procedimiento de proyección por cañón de
- 65

detonación denominado procedimiento "D-GUN", y los procedimientos de proyección por plasma, por ejemplo por plasma de arco soplado o radiofrecuencia; y además del procedimiento de proyección de llama-polvo, y el procedimiento de proyección de arco eléctrico, en el caso en el que la capa depositada durante la etapa c) es una capa microestructurada.

- 5
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de la etapa a) se precalienta el sustrato y/o antes de la etapa b) se precalienta la primera capa.
- 10
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el tercer material se elige independientemente del primer y del segundo materiales, de las cerámicas, preferiblemente los óxidos de cerámica, los metales y los cermets.

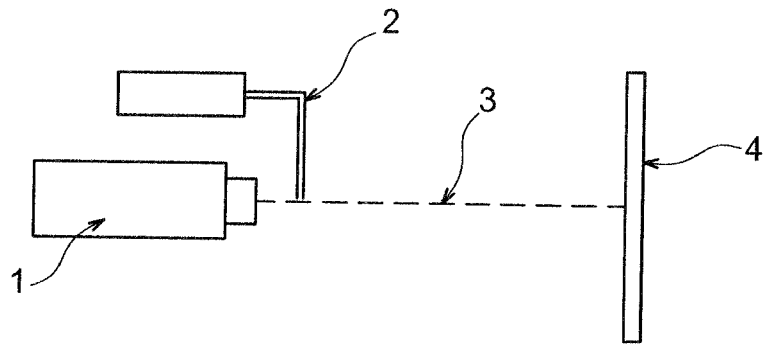


FIG. 1

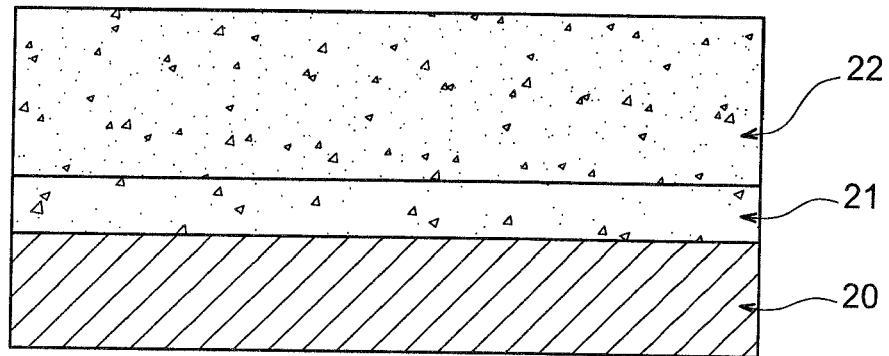


FIG. 2

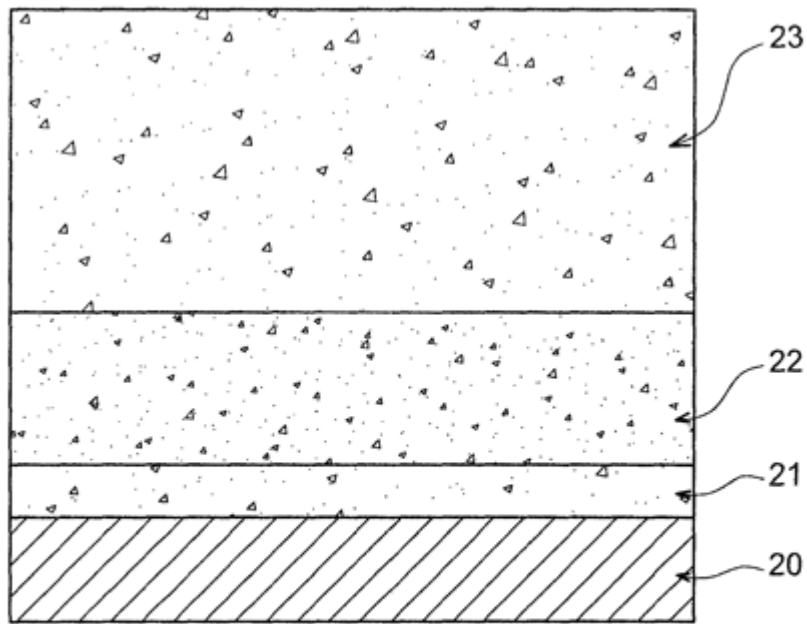


FIG. 3

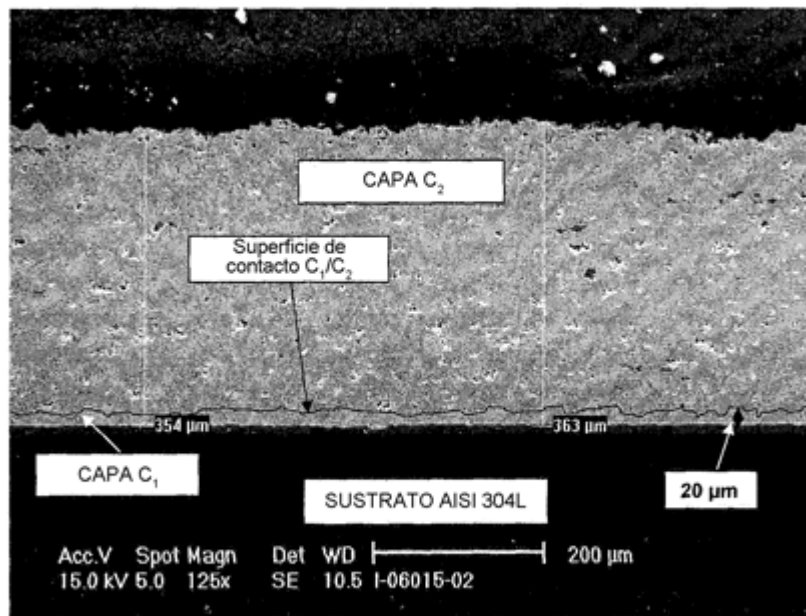


FIG. 4