

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 597**

51 Int. Cl.:

**C01G 25/00** (2006.01)

**C01G 25/02** (2006.01)

**C04B 35/486** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2007 E 07102706 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 1829824**

54 Título: **Polvo de zirconia parcialmente aleado y método para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

**03.03.2006 US 366748**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2018**

73 Titular/es:

**OERLIKON METCO (US) INC. (100.0%)**  
**1101 Prospect Avenue**  
**Westbury, NY 11590, US**

72 Inventor/es:

**MUELLER, MICHAEL;**  
**DORFMAN, MITCHELL R. y**  
**XIE, LIANGDE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 676 597 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

Polvo de zirconia parcialmente aleado y método para la preparación del mismo

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La invención se refiere a materiales para revestimientos de barrera térmica y, más en particular, a polvos de zirconia parcialmente aleados para su uso en procesos de deposición mediante pulverización por plasma.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los revestimientos de barrera térmica (TBC) cerámicos se han venido usado con éxito en turbinas industriales de gas, motores de aviación, propulsión marina, y otras aplicaciones de metales en caliente, desde hace algunos años. Un material que se ha usado para tales aplicaciones de revestimiento es la zirconia ( $ZrO_2$ ) estabilizada con aproximadamente un siete por ciento en peso de itria ( $Y_2O_3$ ), un material denominado también 7YSZ.

20 El documento "Microstructure of partially stabilized zirconia manufactured via hybrid plasma spray process", G. Antou et al., *Ceramics International, Ceramurgia*, Faenza, IT, vol. 31, n.º 4, 2005, páginas 611-619, divulga un método de pulverización por plasma híbrido que comprende la pulverización por plasma y la fusión de nuevo con láser *in situ* a fin de estudiar la estructura resultante del revestimiento así pulverizado, en el que se usa como material de partida una zirconia parcialmente estabilizada ( $ZrO_2-7Y_2O_3$ ).

25 El documento "Transformability of t-ZrO<sub>2</sub> and lattice parameters in plasma sprayed rare-earth oxides stabilized zirconia coatings", K.A. Khor et al., *Scripta Materialia*, Elsevier, Amsterdam, NL, vol. 37, n.º 9, 1 noviembre de 1997, páginas 1279-1286, divulga un estudio de descomposición de fases de revestimientos de zirconia estabilizada con erbia, samaria y neodimia depositados mediante pulverización por plasma. La zirconia pura y la erbia, samaria o neodimia puras se usan como materiales de partida. Los polvos son molidos mecánicamente y después fundidos y globulizados usando un sistema de pulverización por plasma. A fin de determinar la estabilidad de las fases, el polvo globulizado por plasma se somete a tratamiento térmico.

30 El documento US-A-4 849 532 divulga un proceso para purificar zirconia monoclinica y convertir posteriormente el óxido de zirconio monocíclico en óxido de zirconio cúbico. El polvo de zirconia estabilizado resultante se usa para producir artículos conformados mediante moldeo.

35 En general, los recubrimientos de este material proporcionan una combinación favorable de propiedades que incluyen una baja conductividad térmica, un alto coeficiente de dilatación térmica, y una estabilidad de fases en un intervalo de temperaturas relativamente elevadas. En algunos casos, los usos de los TBC con 7YSZ pueden llevar a una reducción de la temperatura de hasta 170 °C (300 °F) en la superficie metálica subyacente, mejorando de este modo la durabilidad del componente metálico y permitiendo un aumento del rendimiento del motor. Las demandas de una mayor eficacia del motor, un mayor rendimiento y una durabilidad mayor han originado la necesidad de revestimientos mejorados con mejores propiedades protectoras incluso.

40 La deposición del TBC se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, un proceso de pulverización por plasma. En este proceso, una materia prima de polvo cerámico se inyecta en una corriente de plasma de alta velocidad en la que simultáneamente es fundida y propulsada hacia un sustrato. Cuando las partículas fundidas impactan contra el sustrato estas se solidifican para formar "salpicaduras", las cuales se acumulan para formar el TBC. La cantidad de materia prima de polvo que llega a convertirse realmente en parte del revestimiento resultante es una medición de la eficacia de la deposición. La eficacia de la deposición se puede definir en general como la proporción del peso de revestimiento con respecto al peso de la materia prima total. La mejora de la eficacia de la deposición sigue siendo un objetivo permanente en la industria de los revestimientos a fin de mejorar las velocidades de deposición y reducir las pérdidas de material.

45 Sumario de la invención

50 La presente invención satisface las necesidades anteriormente mencionadas de mejora del rendimiento de los revestimientos y de la eficacia de la deposición al proporcionar un polvo de zirconia ( $ZrO_2$ ) poroso y de baja densidad parcialmente aleado con uno o más de itria, escandia, disprosia, iterbia, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido. Los óxidos anteriormente mencionados pueden estar incluidos individualmente o en cualquier combinación. De acuerdo con una realización de la invención, la cantidad total de óxidos de aleación debe ser inferior a aproximadamente el 30 por ciento en peso. Un ejemplo es una aleación de zirconia que contiene de aproximadamente un 6 a un 9 por ciento en peso de itria. El polvo se fabrica mediante sinterización controlada de un polvo compuesto de zirconia aglomerado físicamente u obtenido químicamente que contiene las cantidades adecuadas (por ejemplo, una combinación total inferior al 30 por ciento en peso) de itria, escandia, disprosia, iterbia, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido, o cualquier combinación de los óxidos mencionados

anteriormente. El polvo de la presente invención contiene de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 75 por ciento en volumen de  $ZrO_2$  en fase monoclinica o de  $ZrO_2$  sin alear. La densidad aparente del polvo está en el intervalo aproximado de 1,0 a 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Cuando se usa en un proceso de deposición mediante pulverización por plasma en las mismas condiciones de procesamiento, la eficacia de la deposición del polvo de la invención es hasta un 50 por ciento o más superior a la de un polvo completamente aleado de composición similar y distribución similar de tamaños de partícula ("polvo completamente aleado" se refiere a una aleación de zirconia que contiene menos de un 10 por ciento de zirconia en fase monoclinica). El revestimiento resultante del uso del polvo de la invención tiene un contenido de fase monoclinica inferior a aproximadamente un 5 por ciento.

En la invención, se proporciona un método para producir un polvo compuesto de zirconia parcialmente aleado que incluye las etapas de (1) proporcionar un polvo aglomerado formado mediante secado por pulverización, chapado mecánico, o desgaste por molienda o bien proporcionar un polvo compuesto de zirconia obtenido químicamente que contiene cantidades adecuadas de itria, escandia, disprosia, iterbria, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido, o cualquier combinación de los óxidos mencionados anteriormente; y (2) sinterizar el polvo aglomerado o el polvo obtenido químicamente mediante calentamiento del polvo hasta al menos 1400 °C, estando controlado el proceso de sinterización para limitar el grado de aleación hasta aproximadamente entre un 25 y un 90 por ciento.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de aplicación de un revestimiento sobre un sustrato. El método incluye la etapa de proporcionar una zirconia ( $ZrO_2$ ) parcialmente aleada con itria, escandia, disprosia, iterbria, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido, o cualquier combinación de los óxidos mencionados anteriormente, en el que el polvo tiene entre aproximadamente un 10 y aproximadamente un 75 por ciento en volumen de zirconia en fase monoclinica o de zirconia sin alear. Otra etapa del método es la deposición del polvo sobre un sustrato usando un proceso de pulverización por plasma para formar el revestimiento, en el que el revestimiento tiene un contenido de fase monoclinica inferior a un 5 por ciento.

Aspectos adicionales de la invención se expondrán en la descripción que sigue y en parte serán obvios a partir de la descripción, o pueden ser aprendidos con la práctica de la invención. Los aspectos de la invención se pueden realizar y obtener mediante los instrumentos y combinaciones particularmente señalados en adelante en el presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos, que se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y que están incorporados en la misma y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva, ilustran realizaciones de la invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos:

La FIG. 1 proporciona un diagrama de flujo de un proceso de fabricación del polvo de acuerdo con la presente invención y la técnica anterior;

la FIG. 2 proporciona un esquema de un aparato de densificación por plasma; y

la FIG. 3 proporciona una micrografía del revestimiento resultante preparado de acuerdo con al menos un aspecto de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

A continuación se hará referencia detallada a las realizaciones preferentes de la presente invención, ejemplos de las cuales se ilustran en los dibujos adjuntos.

La invención incluye un proceso para la producción de un polvo de zirconia ( $ZrO_2$ ) poroso y de baja densidad parcialmente aleado con itria, escandia, disprosia, iterbria, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido, o cualquier combinación de los óxidos mencionados anteriormente. La cantidad total de óxidos de aleación debe ser inferior al 30 por ciento en peso. Un ejemplo es un material compuesto de zirconia que contiene entre aproximadamente un 6 y aproximadamente un 9 por ciento en peso de itria, aunque se contemplan numerosas composiciones diferentes dentro del alcance de la invención tal como se reivindica. Cuando se pulveriza por plasma en las mismas condiciones de procesamiento, este polvo exhibe una eficacia de deposición de hasta un 50 por ciento superior a la del polvo completamente aleado de la misma composición y una distribución de tamaños de partícula similar. El polvo compuesto de zirconia parcialmente aleado contiene aproximadamente de un 10 a aproximadamente un 75 por ciento en volumen de  $ZrO_2$  en fase monoclinica o de  $ZrO_2$  sin alear. El polvo completamente aleado que incluye, por ejemplo, polvo fundido y triturado, densificado por plasma, aglomerado y sinterizado, contiene normalmente menos de un 10 por ciento en volumen de  $ZrO_2$  en fase monoclinica o de  $ZrO_2$  sin alear.

La FIG. 1 proporciona un diagrama de flujo de un método 100 para producir y aplicar un polvo de acuerdo con la presente invención. En la etapa S102, se proporciona un material en polvo de base. El material de base es un polvo compuesto de zirconia aglomerado u obtenido químicamente que contiene una cantidad adecuada de itria, escandia, disprosia, iterbria, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido, o cualquier combinación de los óxidos mencionados anteriormente. El polvo aglomerado de la etapa S102 se puede formar, por ejemplo, mediante secado

por pulverización, chapado mecánico, o desgaste por molienda. A continuación, el polvo de base se alea parcialmente mediante sinterización controlada (etapa S104). En la etapa S104, la sinterización se puede llevar a cabo en cualquier horno que pueda calentar el polvo hasta una temperatura de 1400 °C o superior.

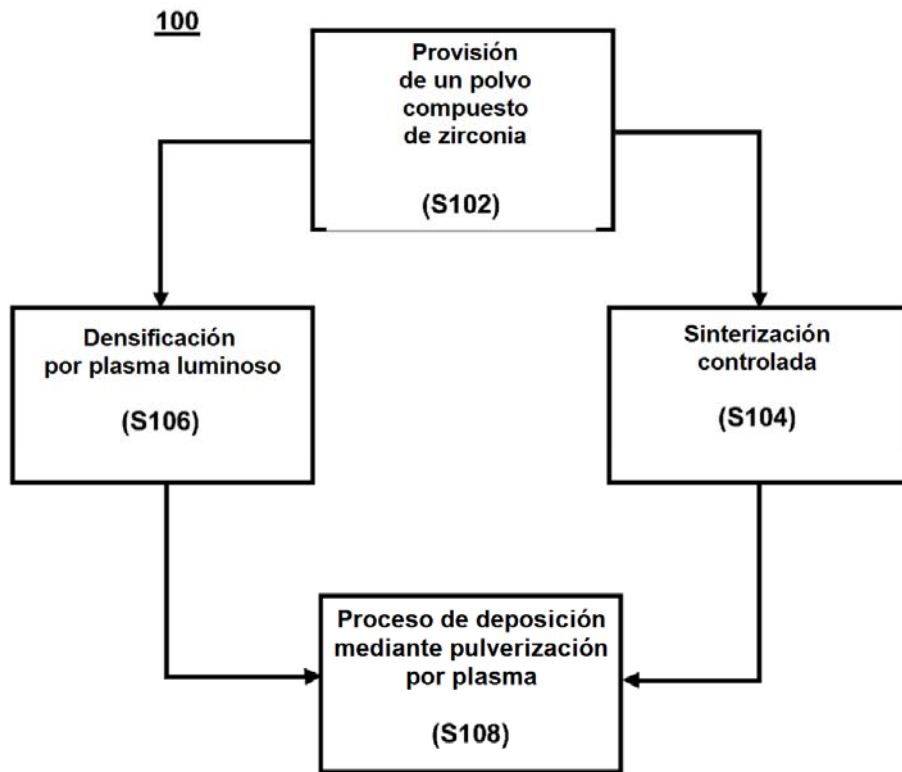
5 En la etapa S106, la densificación por plasma se lleva a cabo en un aparato de plasma. Un esquema de un aparato de plasma 200 de acuerdo con una realización de la presente invención se muestra en la FIG. 2. El aparato de plasma 200 incluye una antorcha de plasma 202 con los sistemas de suministro de energía y de enfriamiento requeridos (no mostrados), un alimentador de polvo 204, una cámara 206 para recoger el polvo y un sistema de extracción del polvo ligero 208. La antorcha de plasma 202 puede ser, por ejemplo, una antorcha de plasma DC o  
10 una antorcha de plasma de inducción. El aparato de plasma 200 puede operar en aire, a baja presión, a vacío, o en atmósfera controlada.

15 Cuando se forma el polvo parcialmente aleado, la sinterización de la etapa S104 es controlada para limitar el grado de aleación hasta aproximadamente de un 25 a un 90 por ciento. Es decir, la  $ZrO_2$  en fase monoclinica en el producto se mantiene en aproximadamente de un 10 a un 75 por ciento en volumen. El polvo resultante de ambas etapas de sinterización 104 tiene una densidad aparente de 1,0 a 2,0 g/cm<sup>3</sup>. El polvo resultante tiene un tamaño de partícula normal para aplicaciones de pulverización térmica que está generalmente dentro del intervalo de mallas igual o inferior a aproximadamente 80 mallas (180 micrómetros) e igual o superior a aproximadamente 5 micrómetros.

20 En la etapa S108, se deposita el polvo sobre un sustrato usando un proceso de pulverización por plasma para formar un revestimiento de modo que el revestimiento resultante tenga un contenido de fase monoclinica inferior a un 5 por ciento. Cuando se compara con polvos completamente aleados del mismo tamaño de partícula y pulverizados por plasma en las mismas condiciones de procesamiento, este polvo de la presente invención exhibe  
25 una mejora de la eficacia de la deposición de hasta un 5 por ciento a un 50 por ciento. La FIG. 3 proporciona una micrografía de una sección transversal del revestimiento resultante 300 aplicado a un sustrato 310 de acuerdo con una realización del método anteriormente descrito.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para preparar un polvo compuesto de zirconia ( $ZrO_2$ ) parcialmente aleado con uno o más de itria, escandia, disprosia, itterbia, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido y que tiene un contenido de zirconia en fase monoclinica o sin alear de un 10 a un 75 por ciento en volumen para su uso en procesos de deposición mediante pulverización por plasma, teniendo el polvo compuesto un tamaño de partícula normal entre 5 micrómetros y 180 micrómetros, comprendiendo el método las etapas de:
- 10 proporcionar un polvo aglomerado o un polvo compuesto de zirconia obtenido químicamente que contiene menos de un 30 por ciento en peso de uno o más de itria, escandia, disprosia, itterbia, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido; y una etapa de aleación parcial que es controlada para conseguir el contenido de zirconia en fase monoclinica requerido de un 10 a un 75 por ciento en volumen y una densidad aparente del polvo compuesto de zirconia parcialmente aleado de entre 1,0 y 2,0 g/cm<sup>3</sup> mediante: sinterización del polvo aglomerado o el polvo obtenido químicamente mediante calentamiento del polvo hasta al menos 1400 °C.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el polvo aglomerado se forma mediante secado por pulverización, chapado mecánico, o desgaste por molienda.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que el polvo aglomerado o el polvo compuesto de zirconia obtenido químicamente contiene entre un 6 y un 9 por ciento en peso de itria.
4. Uso del polvo compuesto de zirconia parcialmente aleado producido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en un proceso de deposición mediante pulverización por plasma.
- 25 5. Un polvo compuesto de zirconia ( $ZrO_2$ ) parcialmente aleado con uno o más de itria, escandia, disprosia, itterbia, o cualquiera de los óxidos de lantánido o actínido y que tiene una cantidad total de óxidos de aleación inferior al 30 por ciento en peso y que tiene un contenido de zirconia en fase monoclinica o sin alear de un 10 a un 75 por ciento en volumen, teniendo el polvo compuesto un tamaño de partícula normal entre 5 micrómetros y 180 micrómetros para su uso en procesos de deposición mediante pulverización por plasma y una densidad aparente de entre 1,0 y
- 30 2,0 g/cm<sup>3</sup>.



**FIG. 1**

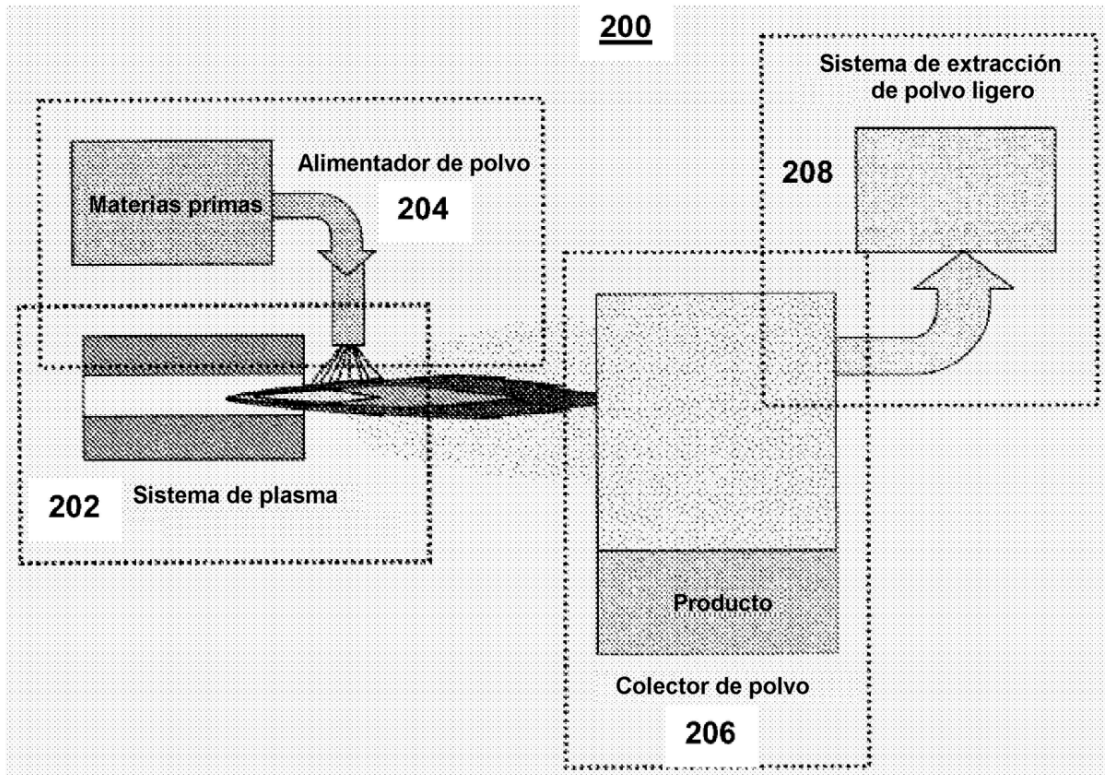
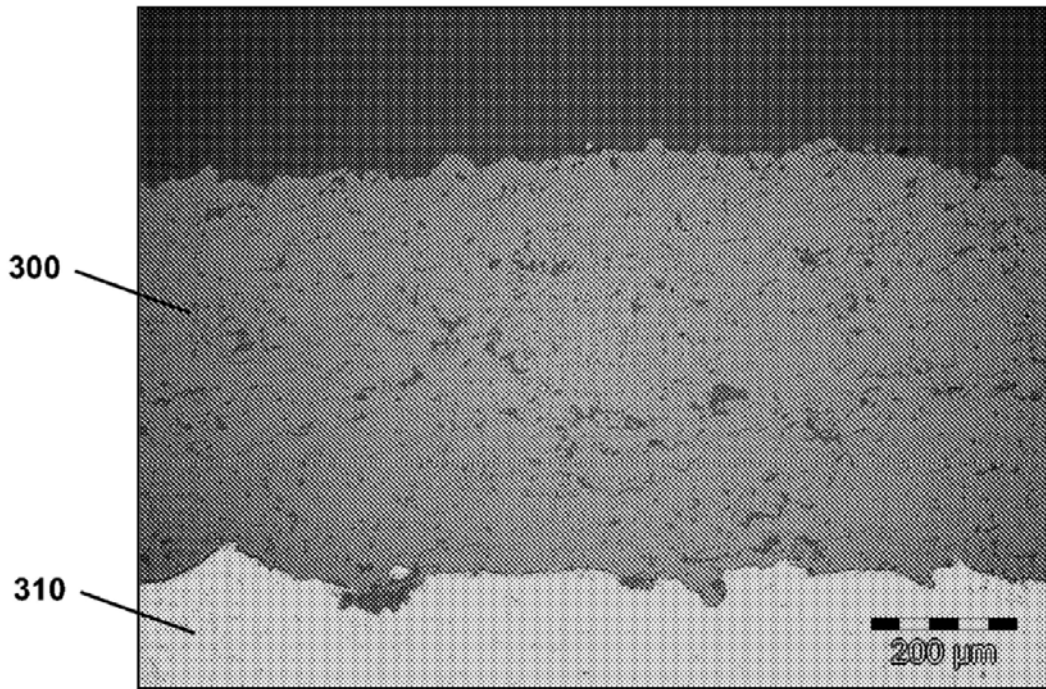


FIG. 2



**FIG. 3**