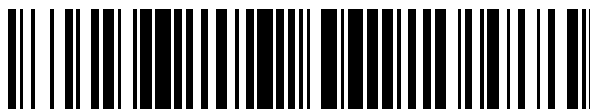


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 938**

51 Int. Cl.:

C23C 4/10 (2006.01)
C23C 4/126 (2006.01)
C23C 4/134 (2006.01)
C23C 4/02 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01)
C04B 35/583 (2006.01)
C04B 35/584 (2006.01)
C04B 35/563 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2013** **PCT/EP2013/072861**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014** **WO14068082**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2013** **E 13785472 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2914760**

54 Título: **Pulverización térmica de materiales cerámicos**

30 Prioridad:

01.11.2012 GB 201219642

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
29.11.2018

73 Titular/es:

SERAM COATINGS AS (100.0%)
Gaustadalléen 21
0349 Oslo, NO

72 Inventor/es:

ESPALLARGAS, NURIA y
MUBAROK, FAHMI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 691 938 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

Pulverización térmica de materiales cerámicos

La presente invención se refiere, de acuerdo con la reivindicación 1, a un proceso para pulverizar térmicamente partículas de carburo de silicio o de boro recubiertas con óxido metálico o partículas de nitruro de silicio o de boro recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato para proporcionar sustratos valiosos recubiertos con estas cerámicas. Los aspectos preferidos de la invención también se refieren a un proceso para fabricar estas cerámicas recubiertas con óxido con recubrimientos suficientemente gruesos, de modo que los recubrimientos sean capaces de proteger el núcleo de partículas cerámicas durante la operación de pulverización térmica.

Antecedentes

Los materiales a base de nitruro y carburo de silicio y de boro se habían utilizado ampliamente en muchas industrias debido a su excelente combinación de propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Estos carburos y nitruros ofrecen muy buenas propiedades tribológicas y resistencia a la corrosión y, por lo tanto, se usan en general en aplicaciones de recubrimiento que requieren resistencia al desgaste y a la abrasión, por ejemplo, en un ambiente corrosivo. Se comparan favorablemente con materiales más caros como el diamante en términos de estas propiedades.

El carburo de silicio, por ejemplo, se usa ampliamente como recubrimiento protector en aplicaciones industriales como componentes móviles aeroespaciales, herramientas para trabajar metales y tuberías petroquímicas. Esto ha hecho de estas cerámicas un objetivo sintético atractivo para los químicos inorgánicos.

La mayoría de los recubrimientos de carburo y nitruro de silicio y de boro en general se depositan sobre un sustrato mediante deposición física en fase vapor (PVD) o deposición química en fase vapor (CVD). Estos métodos son costosos, consumen mucho tiempo y se limitan a artículos pequeños que encajan en la cámara de deposición. Los métodos a menudo requieren complejas condiciones de procesamiento.

Los procesos de pulverización térmica y cinética en general se han aceptado como uno de los métodos más efectivos y económicos para producir recubrimientos metálicos y cerámicos en componentes de pequeña a gran escala. Sin embargo, estos métodos no siempre son adecuados para depositar carburos o nitruros cerámicos debido a la descomposición o sublimación de las especies de metales y carburos a las temperaturas necesarias para pulverizarlos térmicamente. Esto es cierto para los casos de carburos de silicio y de boro y sus nitruros.

Sin embargo, hay algunos procesos para el recubrimiento térmico con SiC en la bibliografía. Los polvos del 50-60 % en volumen de SiC + Ni/Co se pueden alejar mecánicamente con molienda de alta energía. Un proceso de oxidocombustible de alta velocidad (HVOF) (un tipo de proceso de pulverización térmica) se puede usar para producir recubrimientos de SiC (ver Wielage, J. et al., International Thermal Spray Conference 2002, E. Lugscheider, ed. Alemania: DVS-ASM International, (2002), pp. 1047-1051). Sin embargo, los componentes de este proceso existen como fases separadas dentro de la mezcla. En este caso no hay proceso de recubrimiento de partículas.

Alternativamente, se pueden mezclar, aglomerar y sinterizar polvos del 67 % en peso de SiC + el 21,2 % en peso de Al_2O_3 y el 11,8 % en peso de Y_2O_3 . Esta mezcla se puede pulverizar térmicamente utilizando una pistola de detonación, un pulverizador de plasma atmosférico o un proceso de oxidocombustible de alta velocidad (HVOF) para producir recubrimientos de SiC (ver documento WO 03/004718). El proceso implica mezclar estos materiales moliendo y secando por pulverización para producir partículas aglomeradas y a continuación sinterizando en una atmósfera inerte. Las partículas formadas entonces pueden ser pulverizadas térmicamente. Téngase en cuenta que los óxidos metálicos y el componente cerámico forman fases separadas en este proceso. No hay recubrimiento posible en este proceso.

Un proceso más limitante implica una mezcla de aproximadamente el 60 % en peso de SiC + el 40 % en peso de aglomerante de boruro seleccionado entre boruro de circonio (ZrB_2), boruro de titanio (TiB_2) o boruro de hafnio (HfB_2) producido por secado por pulverización (documento US20040258916). Este proceso debe llevarse a cabo en ausencia de oxígeno, por lo que no es práctico a nivel industrial.

Los principales problemas que deben abordarse al preparar un recubrimiento de SiC son su sublimación (a alrededor de 2500 °C) y su descomposición (también alrededor de la marca de 2500 °C). Las partículas se exponen a estas temperaturas durante la pulverización térmica. Para preparar partículas adecuadas de SiC y otras cerámicas, también es necesario sinterizar las cerámicas y eso también plantea problemas. Asegurar una distribución homogénea del adyuvante de sinterización es clave para lograr un buen producto particulado y eso es difícil.

Los presentes inventores buscan evitar los problemas de descomposición y sublimación del material cerámico encapsulando la cerámica en un recubrimiento de óxido relativamente grueso.

Posiblemente son conocidas partículas cerámicas recubiertas con óxido de metal. El documento US5098740 describe un proceso para recubrir partículas cerámicas tales como SiC o nitruro de silicio con un recubrimiento de hidróxido metálico u óxido metálico. Los recubrimientos previstos en el documento US5098740, sin embargo, sirven puramente para proporcionar una distribución homogénea de los adyuvantes de sinterización. La idea es proporcionar aditivos de sinterización a través de un recubrimiento con el menor contenido de aditivo posible. No se cree que los recubrimientos del documento US5098740 sean lo suficientemente gruesos para proteger la partícula del núcleo durante la pulverización térmica.

El documento WO 03/004718 A2 describe un proceso de pulverización térmica de partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende: I) obtener una pluralidad de partículas recubiertas con YAG de carburo de silicio y pulverizar térmicamente las partículas sobre un sustrato.

Los presentes inventores se han dado cuenta de que las partículas cerámicas recubiertas con óxido son clave para permitir la pulverización térmica. Los inventores han ideado un proceso para la formación de partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico y han demostrado que éstas pueden pulverizarse térmicamente sin descomposición o sublimación de la partícula cerámica nuclear. Por lo tanto, el proceso de la invención abre la puerta a recubrimientos de tipo SiC comparativamente baratos en una amplia variedad de sustratos.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para formar recubrimientos de carburo o nitruro de silicio y de boro sobre un sustrato utilizando un aparato de pulverización térmica.

Un aspecto clave en la formación de cerámicas recubiertas con óxido metálico es la formación de una partícula intermedia no recubierta con óxido cuyo recubrimiento se convierte en un óxido a través de la calcinación y la sinterización. La presente divulgación se basa, entre otras cosas, en la formación de un recubrimiento intermedio basado preferiblemente en un hidróxido metálico o carbonato metálico o en una mezcla de hidróxido metálico y carbonato metálico. Estas especies se generan preferiblemente a partir de otra sal tal como un nitrato.

Sumario de la invención

De acuerdo con la reivindicación 1, la invención proporciona un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas recubiertas con sales metálicas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro, tales como partículas recubiertas con hidróxido metálico y/o carbonato metálico
- (II) calcinar y sinterizar las partículas de la etapa (I) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro; y
- (III) pulverizar térmicamente las partículas de la etapa (II) sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas recubiertas con hidróxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) calcinar las partículas de la etapa (I) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro; y
- (III) pulverizar térmicamente las partículas de la etapa (II) sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) combinar las partículas de la etapa (I) con al menos una sal metálica, tal como dos sales metálicas, en presencia de un ácido débil o una base débil para formar un recubrimiento de sal metálica sobre dichas partículas;
- (III) secar, tal como secado por pulverización, las partículas de la etapa (II);
- (IV) calcinar y sinterizar las partículas de la etapa (III) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro; y
- (V) pulverizar térmicamente las partículas de la etapa (IV) sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) combinar las partículas de la etapa (I) con al menos una sal metálica en presencia de una base débil para formar un recubrimiento de hidróxido metálico sobre dichas partículas;
- (III) secar, tal como secado por pulverización, las partículas de la etapa (II);
- (IV) calcinar las partículas de la etapa (III) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro; y
- (V) pulverizar térmicamente las partículas de la etapa (IV) sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para preparar partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) combinar las partículas de la etapa (I) con al menos una sal metálica en presencia de un ácido débil o una base débil para formar un recubrimiento de sal metálica en dichas partículas;
- (III) secar, tal como secado por pulverización, las partículas de la etapa (II); y
- (IV) calcinar y sinterizar las partículas de la etapa (III) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un proceso para preparar partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) combinar las partículas de la etapa (I) con al menos una sal metálica en presencia de una base débil para formar un recubrimiento de hidróxido metálico sobre dichas partículas;
- (III) secar, tal como secado por pulverización, las partículas de la etapa (II); y
- (IV) calcinar las partículas de la etapa (III) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona un artículo que tiene un recubrimiento aplicado sobre él mediante un proceso de pulverización térmica como se ha definido anteriormente.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona el uso de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro para pulverizar térmicamente sobre un sustrato.

Considerado desde otro aspecto, se proporciona partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro en el que la cantidad de óxido metálico es al menos el 10 % en peso, tal como al menos el 20 % en peso. El límite superior del óxido metálico puede ser el 40 % en peso del peso total de las partículas, tal como hasta el 35 % en peso, especialmente hasta el 30 % en peso, tal como las preparadas por los procesos descritos en el presente documento anteriormente.

Idealmente, se proporciona un proceso para preparar partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico que comprende:

- (I) obtener una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro;
- (II) combinar las partículas de la etapa (I) con al menos dos nitratos metálicos en presencia de un ácido débil o una base débil;
- (III) secar, tal como secado por pulverización, las partículas de la etapa (II); y
- (IV) calcinar y sinterizar las partículas de la etapa (III) para formar una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro.

Definiciones

El término pulverización térmica se usa en el presente documento para cubrir la pulverización utilizando un proceso de pulverización térmica por combustión, un proceso de pulverización térmica por detonación (como la detonación por pulsos de alta frecuencia), o un proceso de pulverización térmica eléctrica/de plasma. Estas técnicas no son nuevas y son familiares para los trabajadores en este campo.

El término base débil o ácido débil se usa para requerir la presencia de una base o ácido químico que no se ioniza completamente en una solución acuosa. Una sal metálica es un compuesto iónico de al menos un ion metálico y al menos un anión. Ese anión puede ser orgánico o inorgánico, preferiblemente inorgánico.

Un hidróxido metálico de acuerdo con la invención es un compuesto que contiene un ion metálico y un ion OH⁻. También puede contener otros aniones. Así, el compuesto boehmita, AlOOH, se considera un hidróxido en este documento.

Un carbonato metálico de acuerdo con la invención es un compuesto que contiene un ion metálico y un ion CO_3^{2-} . También puede contener otros aniones.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a partículas de carburo de silicio (SiC), carburo de boro (B_4C), nitruro de silicio (Si_3N_4) y nitruro de boro (BN) recubiertas con un óxido metálico para permitir su aplicación sobre un sustrato mediante pulverización térmica sin sublimación o descomposición del núcleo cerámico. Aunque la invención se describirá en general en el presente documento con referencia al término partículas cerámicas, se entenderá que significa SiC , nitruro de silicio, nitruro de boro o carburo de boro. El uso de Si en la cerámica, y más especialmente el uso de SiC , es la opción más preferida.

El recubrimiento de óxido metálico que aplicamos es lo suficientemente grueso para permitir la pulverización térmica de las partículas al proteger el núcleo, pero, naturalmente, el recubrimiento de óxido también actuará como aditivo de sinterización durante el proceso de sinterización. El recubrimiento de óxido metálico proporcionará una fase de matriz y actuará como agente humectante que se funde durante el proceso de pulverización. El óxido fundido une las partículas de SiC entre sí y sobre un sustrato. También proporciona una alta resistencia cohesiva entre las partículas.

El proceso de la invención comienza con partículas cerámicas tales como SiC . El tamaño de partícula normalmente es del orden de 50 nm a 5 micrómetros (micrones), tal como 200 nm a 5 micrómetros (micrones) en este punto, preferiblemente de 400 a 3500 nm. Las partículas preferiblemente no están aglomeradas en este momento. Las partículas preferiblemente fluyen libremente y, por lo tanto, están en forma de polvo o en forma de suspensión estable. Estas partículas son bien conocidas y se pueden comprar en el mercado químico abierto. Sin embargo, estas partículas no se pueden pulverizar térmicamente de forma directa, ya que se descompondrían y sublimarían a las temperaturas a las que las partículas estarían expuestas durante el proceso de pulverizado. Incluso el SiC sinterizado en general no se puede pulverizar térmicamente.

Los inventores se han dado cuenta de que existe una solución a este problema al proporcionar un recubrimiento de óxido suficientemente grueso sobre las partículas. Este recubrimiento debe ser capaz de evitar la descomposición o sublimación de la partícula cerámica durante la pulverización térmica. Por lo tanto, el recubrimiento no solo está presente como adyuvante de sinterización homogéneo, aunque también realiza esta función, evitando así la necesidad de que haya más adyuvantes de sinterización presentes.

En general, se cree que, para garantizar que haya un recubrimiento suficientemente grueso sobre las partículas cerámicas, debe haber al menos el 5 % en peso del recubrimiento presente, preferiblemente al menos el 10 % en peso, especialmente al menos el 20 % en peso, especialmente al menos el 30 % en peso sobre una partícula recubierta. Se contemplan valores en el intervalo del 5 al 40 % en peso, tales como del 7,5 al 35 % en peso, especialmente del 10 al 30 % en peso. Naturalmente, el espesor del recubrimiento necesario puede depender de las condiciones de pulverización térmica utilizadas.

Con el fin de introducir un recubrimiento de óxido sobre las partículas cerámicas, los presentes inventores se han dado cuenta de que esto puede lograrse mediante la calcinación y la sinterización de un recubrimiento precursor. Idealmente, el recubrimiento precursor se forma mediante la precipitación de al menos una sal metálica sobre el sustrato de partículas cerámicas, mediante la precipitación de al menos un sol de sal metálica sobre las partículas cerámicas o mediante secado por pulverización de una mezcla de al menos una sal metálica y partículas cerámicas. Idealmente, siempre habrá dos o más sales metálicas, sin embargo, es posible que se use una sal.

Por lo tanto, para introducir un recubrimiento de óxido en las partículas cerámicas, los presentes inventores se han dado cuenta de que esto puede efectuarse durante la calcinación de un recubrimiento sin óxido. La sal metálica utilizada, por tanto, preferiblemente no es un óxido. En particular, los inventores intentaron incluir un recubrimiento precursor de hidróxido o carbonato (o idealmente una mezcla de hidróxido/carbonato) sobre las partículas. Cuando el recubrimiento precursor se calienta en presencia de oxígeno, esto se convierte en un recubrimiento de óxido.

Los inventores también se han dado cuenta de que hay varias formas de proporcionar un recubrimiento de hidróxido y/o carbonato metálicos u otro recubrimiento a base de sal sobre las partículas cerámicas. Esto se puede lograr mediante la coprecipitación del precursor de la sal metálica sobre las partículas o mediante la precipitación del sol de sal metálica sobre las partículas cerámicas o mediante el secado por pulverización de una mezcla apropiada.

Por lo tanto, se prefiere que las partículas cerámicas se pongan en contacto con el 5 al 50 % en peso, preferiblemente el 7,5 al 40 % en peso, como el 10 al 35 % en peso, especialmente el 11 al 30 % en peso de una sal o sales metálicas o sol de sal metálica. En algunas realizaciones, debe haber más del 10 % en peso de sal o sales metálicas o sol de sal metálica presente. Por lo tanto, si hay 1 g de partículas cerámicas (sólidas en cualquier medio portador), el 40 % en peso de sales metálicas representa 400 mg. Los metales en la sal o sales utilizadas en la invención son Al e Y . El contraíón preferiblemente no es un óxido, pero es un contraíón que preferiblemente puede convertirse en hidróxido o carbonato (si es necesario) y a continuación en un óxido durante el proceso de invención.

Los contraiones preferidos son, por lo tanto, nitratos, haluros, sulfatos, sulfuros y nitritos. También se puede utilizar directamente un hidróxido o carbonato. El uso de nitratos es especialmente preferido.

Con el fin de garantizar una operación de recubrimiento exitosa, la sal preferiblemente es una que se deposita sobre las partículas cerámicas como un hidróxido o carbonato durante el proceso de recubrimiento o al menos se convierte en dicho hidróxido o carbonato durante el proceso de recubrimiento. La presencia de un recubrimiento precursor de hidróxido o carbonato es la clave para la posterior formación de un recubrimiento de óxido.

En una realización adicional más preferida, se prefiere si se usa una mezcla de sales metálicas como un precursor de recubrimiento de óxido. En particular, se prefiere el uso de dos sales diferentes. Cuando se usan dos sales, se prefiere que los iones metálicos sean diferentes. También es preferible que los dos contraiones sean iguales. Por lo tanto, el uso de dos nitratos metálicos diferentes es especialmente preferido.

Las sales metálicas de interés preferiblemente son solubles en el disolvente utilizado durante el proceso, especialmente solubles en agua.

Las sales metálicas altamente preferidas de uso en la invención son $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (da Al_2O_3), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (da Y_2O_3), en particular, las sales pueden ser hidratos. Sales preferidas son $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{YCb} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Idealmente, cuando están presentes dos sales metálicas, la combinación de las sales metálicas forma un eutéctico de óxidos metálicos después de la calcinación. Por lo tanto, la cantidad de sales metálicas añadidas a la cerámica se mide cuidadosamente de manera que se forme un sistema eutéctico. Un sistema eutéctico es una mezcla de compuestos o elementos químicos que tiene una composición química única que se solidifica a una temperatura más baja que cualquier otra composición compuesta de los mismos ingredientes. En este campo, el experto en la materia es consciente de ciertas combinaciones de sales metálicas que forman eutécticos. Por ejemplo, el uso de ciertas proporciones de nitrato de aluminio y nitrato de itrio forma un eutéctico de granate de itrio y aluminio después de la calcinación (YAG , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

En una primera realización, los precursores de óxido de metal se introducen en las partículas cerámicas mediante coprecipitación. La coprecipitación del precursor de la sal o sales metálicas se puede realizar mezclando las partículas cerámicas con el compuesto o compuestos precipitadores en una suspensión acuosa, tal como una que contiene del 3 al 10 % en peso de contenido sólido, de forma preferible aproximadamente el 5 % en peso. La suspensión se puede agitar para descomponer cualquier aglomerado y para homogeneizar y dispersar las partículas cerámicas.

La suspensión mixta se puede calentar entonces de 50 °C a 100 °C, preferiblemente alrededor de 90 °C para ayudar al proceso de precipitación. La solución de sal o sales de metal eutécticas se puede suministrar en la suspensión mixta en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere un método de titulación inversa en el que las sales eutécticas se añadan en un orden controlado. Se prefiere el uso de un compuesto precipitador para asegurar la activación de una precipitación de hidróxido o carbonato que idealmente forma un recubrimiento sobre partículas de carburo de silicio durante el proceso.

Alternativamente, las sales metálicas, el precipitador y las partículas pueden combinarse y secarse por pulverización para introducir un recubrimiento sobre las partículas, en particular cuando se utiliza un ácido débil como precipitador. El secado por pulverización puede proporcionar más partículas esféricas y, por lo tanto, permitir una mejor fluidez.

Por lo tanto, la clave para una operación de recubrimiento exitosa es la presencia de un compuesto "precipitador" que permita la precipitación de las sales metálicas sobre las partículas cerámicas. Este compuesto es un ácido débil o una base débil. El compuesto precipitador puede estar presente en una cantidad molar de alrededor de 1 a 30 veces, preferiblemente de 3 a 30 veces, tal como de 5 a 30 veces la cantidad molar de sal o sales metálicas presentes, preferiblemente de 6 a 20 veces, especialmente de 5 a 10 veces, tal como de 8 a 10 veces.

Cuando se usa un ácido débil, la relación molar de precipitador a catión metálico total es preferiblemente de 1 a 3. Cuando se usa una base débil, una relación molar ideal de precipitador a catión metálico total es de 6 a 8.

En algunas realizaciones, se prefiere que la cantidad de compuesto precipitador presente sea tal que el pH de la mezcla sea básico, por ejemplo, pH 9-11. Idealmente, durante el proceso de recubrimiento, el pH de la suspensión es de 9 o más cuando se emplea una base débil como precipitador. Cuando se usa un ácido débil, se pueden emplear valores de pH tan altos como 1 a 2.

Los compuestos precipitadores de interés son ácidos débiles tales como ácidos alcanóicos (ácido etanoico, ácido metanoico), HF, ácido fórmico y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico. El uso de ácido cítrico es especialmente preferido. Alternativamente, los compuestos preferidos son bases débiles tales como hidróxido de amonio, alquilaminas, pero en particular urea, solución de amoníaco y carbonatos de hidrógeno tales como hidrogenocarbonato de amonio. Idealmente, el compuesto precipitador es soluble en agua. Se prefiere especialmente el uso de urea o hidrogenocarbonato de amonio.

Cuando las partículas se secan por pulverización, se prefiere que el compuesto precipitador sea un ácido débil, tal como el ácido cítrico, ya que esto da los mejores polvos de SiC aglomerados finales en comparación con cuando se usa una base débil.

- 5 En otra realización, el recubrimiento de óxido metálico se produce mediante la precipitación de un sol de sal metálica tal como un sol de hidróxido. Las partículas cerámicas se mezclan con el sol de sal metálica para formar una suspensión mixta, como una que contiene una carga sólida total del 3 al 20 % en peso, como del 3 al 10 % en peso de las partículas cerámicas, tal como de aproximadamente el 5 % en peso o el 10 % en peso de partículas cerámicas. El disolvente es preferentemente agua. Se puede volver a utilizar la agitación para homogeneizar la suspensión. El compuesto precipitador se añade luego en un orden controlado, preferiblemente usando titulación para ayudar a la precipitación de la capa de sol de sal metálica sobre las partículas cerámicas. El calentamiento de la suspensión mixta y el control del pH son parte del proceso que define la precipitación exitosa con sol de sal metálica. Se prefiere calentar la suspensión entre 50 °C y 100 °C, preferiblemente alrededor de 90 °C para ayudar al proceso. El pH puede mantenerse a niveles inferiores a 2 si se usa un ácido débil o a 9 o más, tal como de 9 a 11 si se usa una base débil.

Los precursores de sol metálico preferidos son sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos metálicos tales como alcóxidos metálicos, boehmita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ o carbonato de itrio básico $[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$.

- 20 La cantidad de deposición es una función de la cantidad de sales metálicas o sol de sal metálica agregada según el cálculo de la relación molar al porcentaje en peso. Más sal(es) en el sistema da(n) una capa más gruesa.

- 25 Este proceso puede tener lugar a temperatura ambiente. Sin embargo, la temperatura de activación del precipitador preferiblemente es de 50 °C a 100 °C. Para el hidrogenocarbonato de amonio, se prefiere una temperatura de aproximadamente 50 °C. Para la urea y el ácido cítrico, una temperatura preferida es de aproximadamente 90 °C. Además, la presión puede ser ambiental.

- 30 Sin embargo, puede ser necesario usar un dispersante en la suspensión mixta para dispersar las partículas cerámicas y evitar la aglomeración en presencia del precipitador y durante la adición de la sal o sales metálicas. Se pueden usar dispersantes convencionales como los que se venden con los nombres comerciales Dolapix A-88 o Dolapix CE-64. El dispersante es, por tanto, un material de tipo tensioactivo no reactivo.

- 35 Sin querer limitarse por la teoría, los inventores prevén que el compuesto precipitador provoca que las sales metálicas de partida, tales como un nitrato, experimenten una reacción, por ejemplo, a las correspondientes sales de hidróxido y carbonato. Estas sales pueden ser las que se depositan sobre la superficie de las partículas cerámicas y se convierten en el óxido durante la calcinación.

- 40 Por lo tanto, este proceso permite la formación de un recubrimiento tal como un recubrimiento de hidróxido o carbonato sobre las partículas cerámicas. Como las sales metálicas preferiblemente son solubles en agua, se cree que no habrá partículas de sal metálica libres formadas en la suspensión. Además, también se prefiere si el compuesto precipitador es soluble en agua. Por lo tanto, no debe haber partículas formadas a partir de sal metálica o compuesto precipitador.

- 45 En una realización, se usa un sol metálico como boehmita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ en los métodos de precipitación, o se genera durante el proceso de precipitación. En consecuencia, partículas tales como partículas de carburo de silicio se mezclan con precursor del sol metálico. El compuesto precipitado se añade entonces con titulación, idealmente hasta que el pH de la suspensión esté entre 9 y 11.

- 50 En una realización más preferida, se utiliza una mezcla de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ en el método de la invención. La relación molar de estas sales metálicas puede ser de 5:3, ya que forma un eutéctico y produce granate de itrio y aluminio (YAG) tras la calcinación y la sinterización.

- 55 Una vez que se ha producido el recubrimiento, las partículas se pueden filtrar del resto de la suspensión y las partículas se secan, preferiblemente se secan por pulverización utilizando procesos de liofilización convencionales. Las partículas recubiertas que se forman en esta etapa del procedimiento tienden a aglomerarse y pueden tener tamaños de partícula de 10 micrómetros o más, como 15 micrómetros o más, como 20 a 50 micrómetros.

- 60 Cuando se usa un precipitador de carbonato de hidrógeno, se prefiere que las partículas se sequen por pulverización, aunque también es posible el secado convencional en horno. Sin embargo, cuando se usa un precipitador de urea, las partículas recubiertas se secan al horno preferiblemente antes del tratamiento adicional (como calcinación, sinterización, tamizado, etc.).

- 65 El proceso de coprecipitación con AHC se puede secar por pulverización directamente después del proceso de titulación sin filtrar. Sin embargo, cuando se usa un precipitador de urea, se prefiere si se produce la filtración y el filtrado se combina con agua destilada fresca (y con la adición opcional de PVA y PEG). El contenido de sólidos se puede aumentar hasta el 20 al 40 % en peso para reducir el coste del secado.

Las partículas recubiertas se calcinan. La calcinación puede ocurrir a temperaturas convencionales y utilizando técnicas convencionales. Se prefiere una temperatura de 400 a 800 °C, tal como 500-600 °C. También es posible una temperatura de 800 a 1200 °C, como de 900 a 1000 °C, pero es menos preferida. El proceso se realiza en presencia de aire para asegurar la oxidación del hidróxido a un recubrimiento de óxido.

Después de la calcinación, las partículas se pueden sinterizar. La sinterización de partículas de SiC recubiertas con óxido tiene lugar preferiblemente en un horno atmosférico de argón con una temperatura de hasta 2000 °C, tal como hasta 1750 °C. Lo ideal es que la sinterización se realice a una temperatura de 1000 °C a 2000 °C, tal como de 1300 a 1800 °C.

Los tamaños de las partículas de nuevo son alrededor de 20 a 100 micrómetros al final del proceso de calcinación y sinterización.

Debido a que la cantidad de sal o sales metálicas añadidas para formar el recubrimiento es relativamente alta, esto significa que el grosor del recubrimiento y por lo tanto también el recubrimiento de óxido es más grueso que el recubrimiento que podría darse si, por ejemplo, se introduce un recubrimiento simplemente como adyuvante de sinterización. La presencia de un recubrimiento grueso significa que el recubrimiento de óxido es capaz de prevenir la degradación de la partícula cerámica durante la pulverización térmica. En lugar de descomponerse o sublimarse, la partícula cerámica se puede pulverizar térmicamente con éxito.

Por lo tanto, se prevé que las partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico de la invención comprenderán al menos el 5 % en peso, tal como al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 20 % en peso del recubrimiento de óxido. El recubrimiento de óxido forma idealmente del 11 al 40 % en peso de las partículas cerámicas recubiertas en su totalidad o del 10 al 30 % en peso. El % en peso de recubrimiento de las partículas de SiC se puede calcular cuantitativamente en función del patrón de DRX utilizando el método de Rietveld.

El espesor del recubrimiento de óxido particulado en las partículas cerámicas puede estar preferiblemente en el intervalo de 50 a 200 nm. Naturalmente, en general se observa que los recubrimientos más gruesos están presentes en partículas más grandes.

Los inventores prevén que el recubrimiento formará un recubrimiento completo alrededor de la partícula cerámica. Cualquier rotura en el recubrimiento podría ofrecer la posibilidad de su descomposición. Nuestro recubrimiento, por tanto, puede considerarse continuo. Dicho esto, incluso si existe la posibilidad de que el recubrimiento de óxido se rompa, quizás durante el proceso de fabricación o el proceso de pulverización térmica, aún se puede lograr el resultado deseado. Durante el proceso de pulverización térmica, el recubrimiento de óxido se funde. Por lo tanto, el recubrimiento de óxido puede cubrir cualquier rotura en el recubrimiento mientras une las capas del material de recubrimiento por pulverización.

Se apreciará que antes del secado por pulverización o antes de la calcinación y sinterización, podrían añadirse algunos aglutinantes (aditivos) como se conoce en la técnica para asegurar procesos de secado exitosos. Se puede añadir alcohol polivinílico (PVA) para ayudar a la aglomeración para crear un polvo de forma redonda. Se puede añadir PEG para aumentar la capacidad de flujo de la suspensión, lo que evita la obstrucción de la boquilla de secado por pulverización y permite una fácil transferencia del polvo secado por pulverización, etc.

El proceso de la invención da lugar a la formación de polvos cerámicos aglomerados y sinterizados que contienen, entre otros, granate de itrio y aluminio recubierto sobre cada partícula cerámica.

Después del tamizado (y antes de la pulverización térmica), preferiblemente se puede usar polvo con un tamaño de 20-45 micrómetros como materia prima para la detonación de pulsos de alta frecuencia o las técnicas de pulverización térmica de oxcombustible a alta velocidad. Los polvos más grandes que tienen un tamaño de 45-90 micrómetros se pueden usar para la pulverización de plasma atmosférico.

Pulverización térmica

Las partículas formadas después de la calcinación se pueden pulverizar térmicamente sobre un sustrato. Se podrían usar varias técnicas de pulverización térmica, tales como las basadas en la combustión (por ejemplo, pulverizado por llama o HVOF), detonación (pistola de detonación o pistola de detonación de alta frecuencia) o pulverización eléctrica/de plasma (pulverización de plasma atmosférico, pulverización de arco de alambre, pulverización de plasma de baja presión o pulverización de plasma al vacío). Las técnicas de pulverización preferidas incluyen una pistola de detonación de alta frecuencia, una técnica HVOF o una pulverización de plasma atmosférico. Como se ha señalado anteriormente, estas técnicas son bien conocidas y no se requiere un resumen completo de ellas en el presente documento.

Se prefiere el uso de una pistola de detonación y se explica en detalle en el documento US6745951. Una pistola de detonación para pulverización térmica está formada por una cámara de combustión y un cañón, con entradas para

combustible y para oxidante. También está provista de una o más bujías para detonar la mezcla de combustible-oxidante y uno o más inyectores para la introducción del producto en el cañón.

La pulverización de oxcombustible a alta velocidad implica una mezcla de combustible gaseoso o líquido y oxígeno que se alimenta a una cámara de combustión, donde se encienden y se queman continuamente. El gas caliente resultante a una presión cercana a 1 MPa emana a través de una boquilla convergente-divergente y viaja a través de una sección recta. La velocidad del chorro a la salida del cañón (> 1000 m/s) excede la velocidad del sonido. El material de alimentación se inyecta en la corriente de gas, que acelera el polvo hasta 800 m/s. La corriente de gas caliente y polvo se dirige hacia la superficie a recubrir. El polvo se funde parcialmente en la corriente y se deposita sobre el sustrato.

En los procesos de pulverización de plasma, el material a depositar se introduce en el chorro de plasma, que emana de un soplete de plasma. En el chorro, donde la temperatura es del orden de 10.000 K, el material se funde y se propulsa hacia un sustrato. Allí, las gotitas fundidas se aplanan, se solidifican rápidamente y forman un depósito.

El sustrato sobre el que se pulverizan térmicamente las partículas recubiertas no está limitado y, por lo tanto, puede ser cualquier sustrato de interés para el experto. Los presentes inventores tienen un interés particular en pulverizar las partículas sobre las partes mecánicas de trabajo de grandes equipos industriales, tales como turbinas eólicas.

Por lo tanto, el sustrato preferiblemente es un sustrato metálico tal como el acero y su aleación, el aluminio y su aleación y otro metal o un sustrato de polímero.

El espesor del recubrimiento en el sustrato puede variar dependiendo de los parámetros de pulverización térmica. Son posibles espesores de 10 a 500 micrómetros (micrones), preferiblemente de 100 a 200 micrómetros (micrones).

Los recubrimientos formados sobre el sustrato tienen excelentes propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión. En general, los recubrimientos son ásperos ($R_a = 4,2$ micrómetros (micrones)) como pulverizado. Para mejorar el rendimiento en aplicaciones de desgaste, puede ser necesario pulir la superficie pulverizada hasta que la superficie sea muy suave ($R_a = 0,1$ micrómetros)). Para poder maximizar la eficiencia del proceso de pulverización térmica, puede ser necesario preparar la superficie del sustrato para el recubrimiento. La superficie del sustrato debe estar limpia. También se puede limpiar con grano o similar para crear una superficie rugosa que ayuda a la adhesión del recubrimiento durante la pulverización térmica.

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

La Figura 1 muestra una partícula de la invención con carburo de silicio recubierto con óxido metálico con el 30 % en peso de composición YAG.

La Figura 2 muestra los espectros de XRD de polvos después del proceso de precalcación a 500 °C y el proceso de sinterización a 1750 °C con respecto al contenido de la fase YAG del 30 % en peso.

La Figura 3 muestra la micrografía electrónica de barrido de la sección transversal del recubrimiento de los polvos pulverizados de la invención para mostrar la naturaleza del recubrimiento. Téngase en cuenta que la capa superior de estas micrografías electrónicas es simplemente una capa epoxi añadida para permitir la generación de imágenes.

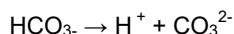
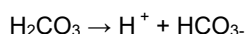
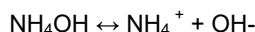
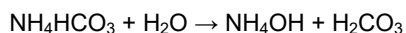
La Figura 4 es una vista ampliada de los polvos pulverizados de la invención para mostrar la naturaleza del recubrimiento.

La Figura 5 muestra polvos de SiC sinterizados y aglomerados adecuados para HFPD (24-45 micrómetros).

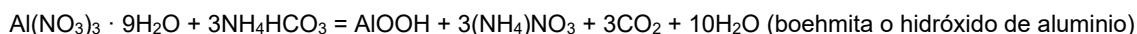
Ejemplo 1 - (Carburo de silicio recubierto con óxido a partir de sal metálica)

Este ejemplo se basa en las siguientes reacciones supuestas con carbonato de hidrógeno y amonio (AHC):

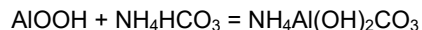
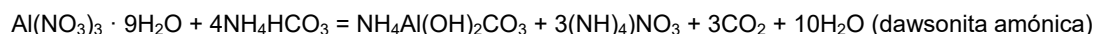
1. Hidrólisis inicial de AHC en agua destilada:



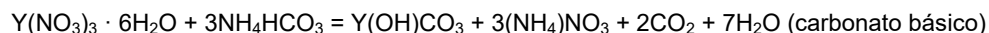
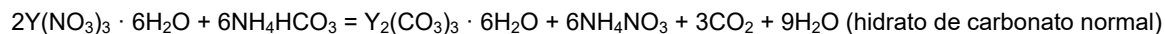
2. Reacción de nitrato de aluminio



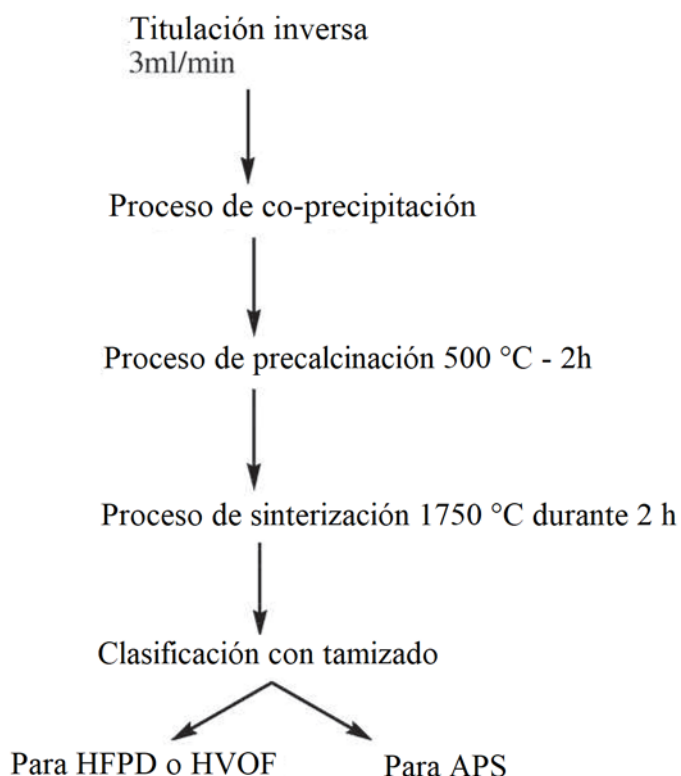
Si la suspensión se envejece varias horas a temperatura ambiente, el hidróxido podría reaccionar y formar dawsonita amónica



3. Reacción de nitrato de itrio



El siguiente diagrama de flujo explica el proceso:



Se preparó un polvo aglomerado de carburo de silicio recubierto con óxido metálico para el material de alimentación de pulverizado térmico que contenía el 30 % en peso de YAG mediante un método de co-precipitación de un precursor de sal metálica sobre una partícula de carburo de silicio. Las partículas de carburo de silicio utilizadas tenían una granulometría media de 0,6 micrómetros (micrones). El óxido de metal recubierto fue confirmado por la micrografía en la Fig. 1 y la Fig. 2 que muestran la fase YAG de carburo de silicio recubierto y un cristalograma de rayos X del polvo de carburo de silicio recubierto, respectivamente.

Las fases YAG que recubren la superficie de carburo de silicio son una fase eutéctica de Al_2O_3 e Y_2O_3 que resultan de la calcinación de una co-precipitación de hidróxido metálico recubierto con una solución mixta de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ según la relación molar Y:Al = 5:3. La composición de estequiometría diseñada da lugar a un 30 % en peso de fases YAG.

La coprecipitación de la fase YAG se inició dispersando 100 gramos de partículas de carburo de silicio en agua destilada. Se añade aproximadamente el 0,4 % en peso de dispersante para estabilizar la suspensión de carburo de silicio. El dispersante era un dispersante Dolapix A-88 de Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG. Se utilizó agitación magnética para homogeneizar la suspensión. Se añadieron 721,96 ml de 6,4 M de agente precipitador de hidrogenocarbonato de amonio a la suspensión de SiC. La suspensión se calentó a 50 °C antes de que la sal metálica mixta (formada por 721,96 ml de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M y 721,96 ml de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M) se titulase en la mezcla de suspensión. La suspensión que ahora contenía partículas de carburo de silicio recubiertas con hidróxido/carbonato metálico entonces se filtró y se lavó con agua destilada.

El polvo tratado se secó en el horno y se calcinó previamente a 500 °C durante 2 horas en un horno de aire. La sinterización se empleó para los polvos aglomerados en un entorno de vacío o argón a 1750 °C durante 2 h.

5 En un segundo experimento, los polvos de SiC tratados se secaron por pulverización introduciendo agua destilada para producir un contenido sólido del 20-40 % en peso. Se añaden alcohol polivinílico y polietilenglicol para ayudar al proceso de secado por aspersión. Los polvos secados por pulverización se calcinan previamente a 500 °C durante 2 horas en un horno de aire antes de realizar la sinterización a 1750 °C durante 2 h en un entorno de vacío o argón.

10 En ambos procedimientos, los polvos aglomerados y sinterizados deben tamizarse para asegurar una distribución exacta del tamaño del polvo en función del tipo de métodos de pulverización térmica. Después del secado por pulverización podemos obtener el tamaño de partículas deseado. Sin embargo, durante la sinterización, se produce la contracción y la aglomeración causando que el tamaño de las partículas se desvíe. De este modo se emplea el tamizado para hacer la clasificación de los polvos aglomerados. La Figura 5 muestra la materia prima para HFPD.

15 Ejemplo 2 - Recubrimiento de sustrato

El polvo del ejemplo 1 (secado en horno) con polvos de 20-45 µm se pulverizó sobre un sustrato de acero al carbono con una pistola de detonación de pulsos de alta frecuencia de acuerdo con los siguientes parámetros

20 Flujo de gas: 48 SLPM de propileno más 170 SLPM de oxígeno (SLPM = litros estándar por minuto)
Frecuencia: 60 Hertz.
Distancia de la antorcha al sustrato: 40 mm.
Los polvos que se alimentan con Thermico CPF-2 emplean gas portador de nitrógeno 20 SLPM y disco de alimentación a 10 rpm de rotación.
25 Número de barridos de la antorcha sobre el sustrato: 4 x 6 segundos.

Al final de la deposición, las muestras de recubrimiento se caracterizaron con cristalografía de rayos X. La Fig. 2 muestra el cristalograma de la deposición de polvo que contiene SiC + 30 % en peso de YAG. El cristalograma de rayos X del polvo antes de la deposición y el recubrimiento son prácticamente idénticos. Esto significa que no se ha producido ninguna descomposición en el proceso de pulverización térmica. En la Fig. 2, las posiciones máximas de los dos compuestos están marcadas.

35 Se realiza una micrografía electrónica de barrido de la sección transversal del recubrimiento, lo que resulta en la estructura como se muestra en la Fig. 3. La estructura típica en la que las fases YAG (mostradas como área más brillante) rodean carburo de silicio (mostradas como área más oscura) como se espera de la deposición de recubrimiento producida con estas materias primas en polvo.

40 Las partículas aglomeradas tienen un tamaño de alrededor de 45 micrómetros (micrones). Cuando viajan en la llama durante la pulverización térmica, se deforman a medida que el óxido se derrite y se aplanan al entrar en contacto con el sustrato. A medida que más partículas entran en contacto con el sustrato, comienza a formarse una capa de recubrimiento (con cada capa de solo 5-10 micrómetros (micrones) de espesor). Por lo tanto, se puede lograr fácilmente un recubrimiento de más de 100 micrómetros (micrones) sobre un sustrato como se muestra en la Fig. 3.

45 El estudio cuidadoso del aumento del recubrimiento muestra que se compone de pequeñas partículas de SiC unidas por la fase de óxido (Figura 4).

Ejemplo 3

50 El proceso del ejemplo 1 se repitió, pero esta vez con partículas de carburo de silicio de 3 micrómetros (micrones).

Ejemplo 4 - (Carburo de silicio recubierto con óxido de un precursor de sal metálica con precipitador de urea)

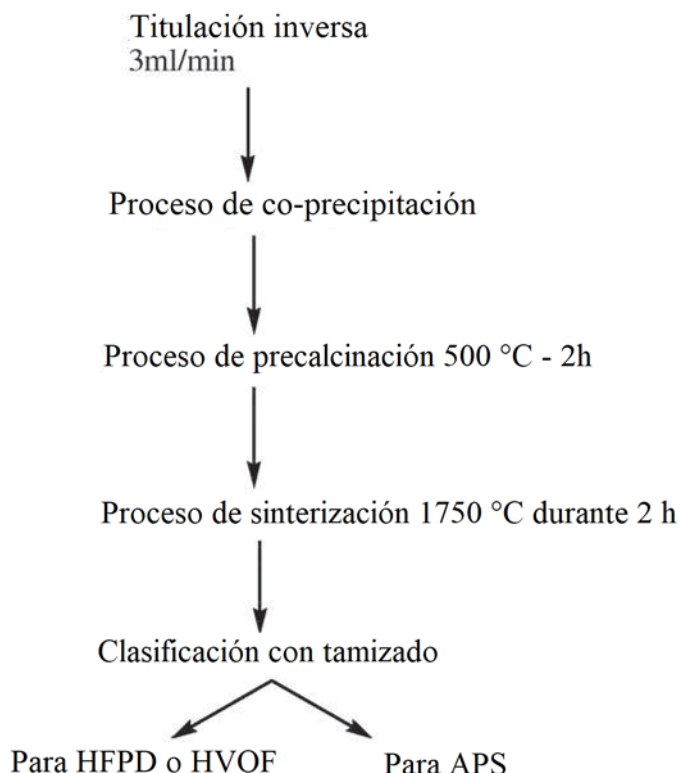
El óxido encapsulado protegerá las partículas de SiC de la interacción directa con el plasma, inhibiendo así la descomposición.

55 Ingredientes:

- a. Partículas de α-SiC con $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ suministradas por Washington Mills AS, Orkanger, Noruega
- b. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, Alemania)
- 60 c. Y_2O_3 de H.C. Starck Grade C (disuelto en solución de HNO_3 para producir $2\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ después de la reacción de $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.)
- d. Precipitador base débil: Urea
- e. Dispersante: Dolapix A88 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG., Alemania)

65

El siguiente diagrama de flujo explica el proceso:



5 Procedimientos:

La carga sólida total después del proceso de coprecipitación es aproximadamente el 5 % en peso de la relación molar de urea/ $(Al^{3+} + Y^{3+}) = 7,5$

- 10 Se dispersaron 100 g de partículas de α -SiC en 721,96 ml de urea 6 M y se agitó a 600 rpm durante 30 minutos. Se añadió Dolapix A88 al 0,4 % en peso para estabilizar la suspensión de SiC que contenía urea agitada durante 15 minutos. La mezcla se calentó a 90 °C. Por separado, una solución de sal metálica de precursor de sal YAG (relación de $Al^{3+}:Y^{3+} = 5:3$) se preparó combinando 721,96 ml de 0,5 M de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 721,96 ml de 0,3 M de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Esto dará un contenido de granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$) del 30 % en peso al sinterizar. La solución de precursor de sal metálica se tituló inversamente en la suspensión de SiC con un caudal de 3 ml/min. El pH de la suspensión se mantuvo a 9 o más con la adición de NH_4OH .

- 20 Una vez finalizado el proceso de titulación, la suspensión se envejeció durante 1 hora (envejecimiento = agitación a 600 rpm con la temperatura mantenida a 90 °C durante una hora). La suspensión envejecida se filtró para eliminar el exceso de ion NO_3^{2-} . El sobrenadante de SiC se secó entonces en el horno a 100 °C durante 24 horas.

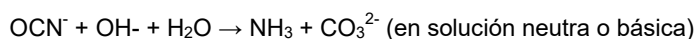
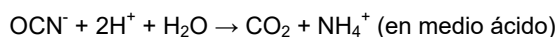
- 25 El SiC seco se calcinó previamente a 500 °C durante 2 horas para eliminar las especies de hidróxido y carbonato que forman el recubrimiento en esta etapa del proceso. Se realizó una sinterización adicional a 1750 °C en un horno atmosférico de argón para cristalizar y sinterizar los polvos de SiC aglomerados.

- Los polvos aglomerados y sinterizados se clasifican con una máquina de tamizado para producir polvos de 25-45 μm y 45-90 μm . Los polvos aglomerados de 25-45 μm se usan principalmente para la pistola de detonación de pulso de alta frecuencia (HFPD), mientras que los polvos de SiC modificados de 45-90 μm se usan principalmente para el sistema de pulverización de plasma atmosférico (APS).

- 30 Pueden tener lugar las siguientes reacciones teóricas:
Reacciones con la urea:

1. Hidrólisis inicial de urea en agua destilada

- 35 $CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4^+ + OCN^-$ (hidrólisis inicial)



2. Reacción de nitrato de aluminio

$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{AlOOH} + 6(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 3\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ (boehmita o hidróxido de aluminio)

o

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 3(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (dawsonita de amonio)

3. Reacción de nitrato de itrio

$2\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (carbonato normal)

$\text{Y}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{Y}(\text{OH}))^{2+} + \text{H}^+(\text{Y}(\text{OH}))^{2+} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (carbonato básico)

Los polvos formados por secado en horno o por pulverización en los ejemplos 1, 3 y 4 pueden pulverizarse térmicamente mediante HFPD, HVOF o APS.

Ejemplo 5 Proceso de pulverización térmica

Proceso de pulverización de plasma atmosférico.

El polvo del ejemplo 1 (secado en horno) con polvos de 45-90 μm se pulverizó sobre un sustrato de acero al carbono con una pistola de pulverización de plasma atmosférico F4-MB pistola de plasma con un diámetro de ánodo de 6 mm instalada en un sistema de pulverización de plasma A3000S (Sulzer Metco, Wolhen, Suiza) de acuerdo a los siguientes parámetros:

Flujo de gas: 45 SLPM de Argón más 12 SLPM de Hidrógeno (SLPM = litros estándar por minuto)

Corriente: 700 amperios

Tensión: 47 voltios

Diámetro del inyector = 1,8 mm

Distancia de la antorcha de plasma del sustrato: 100 mm.

Rotación de alimentación de polvo digital: 20 rpm con gas portador Ar a 2,8 SLPM

Movimiento del robot 0,2 m/s.

Número de barridos de la antorcha sobre el sustrato: 4 x 6 segundos.

Al final de la deposición, las muestras de recubrimiento se caracterizaron con cristalografía de rayos X. La Fig. 2 muestra el cristalograma del material de alimentación en polvo que contiene el 30 % en peso de YAG y el recubrimiento de material compuesto de SiC producido usando HFPD y APS. El cristalograma de rayos X de la fase de SiC antes de la deposición y en el recubrimiento son prácticamente idénticos. Esto significa que no se ha producido descomposición de SiC en el proceso de pulverización térmica.

Cuando los polvos aglomerados viajan en la llama durante la pulverización térmica, se deforman a medida que el óxido se derrite y se aplanan al entrar en contacto con el sustrato. A medida que más partículas entran en contacto con el sustrato, comienza a formarse una capa de recubrimiento (con cada capa de solo 5-10 micrómetros (micrones) de espesor). Por lo tanto, se puede alcanzar fácilmente un recubrimiento de más de 100 micrómetros (micrones) sobre un sustrato.

El estudio cuidadoso del aumento del recubrimiento muestra que se compone de pequeñas partículas de SiC unidas por la fase de óxido.

Ejemplo 6 - (Carburo de silicio recubierto con óxido del proceso de secado por pulverización)

El precursor de la sal metálica secada por pulverización mezclado con partículas de SiC producirá partículas de SiC encapsuladas del precursor metálico de hidróxido o carbonato. Como este proceso crea polvos de SiC aglomerados con nanoprecipitado de precursor metálico, el proceso de sinterización crea polvos de SiC recubiertos con YAG.

Ingredientes:

a. Partículas α -SiC con $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ suministradas por Saint Gobain Ceramic Materials AS Lillesand, Noruega

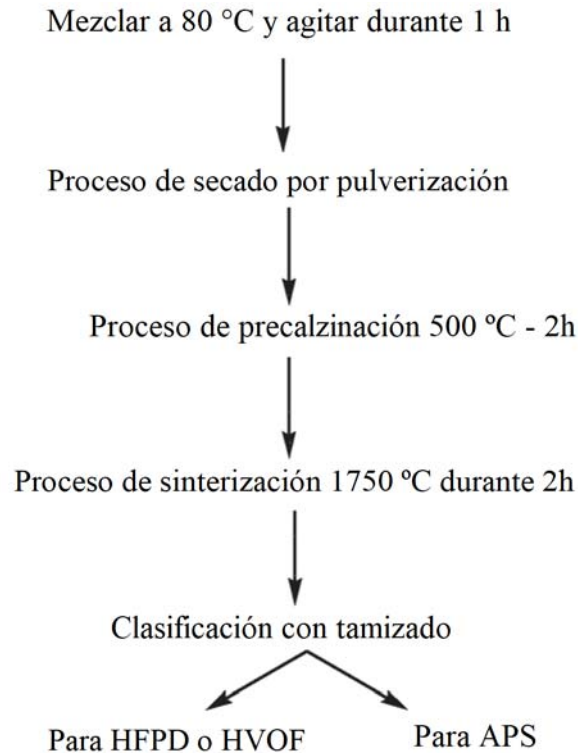
b. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, Alemania)

c. Y_2O_3 de HC Starck Grade C (disuelto en solución de HNO_3 para producir $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ después de la reacción de $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

d. Precipitador ácido débil: Ácido cítrico

e. Dispersante: Dolapix A88 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG., Alemania)

El siguiente diagrama de flujo explica el proceso:



Procedimientos:

- 5 La carga sólida total después del proceso de co-precipitación es aproximadamente el 10 % en peso de la relación molar de ácido cítrico/ $(Al^{3+} + Y^{3+}) = 3$
- 10 Se dispersaron 100 g de partículas de α -SiC en 360,98 ml de ácido cítrico 4,8 M y se agitó a 600 rpm durante 30 minutos. Se añadió Dolapix A88 al 0,4 % en peso para estabilizar la suspensión de SiC que contiene ácido cítrico y se agitó durante 15 minutos. La suspensión se calentó a 80 °C.
- 15 Por separado, se preparó una solución de sal metálica de precursor de sal YAG (relación de $Al^{3+}:Y^{3+} = 5:3$) mezclando 360,98 ml de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 1 M y 360,98 ml de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 0,6 M. Esto proporcionará un contenido de granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$) del 30 % en peso al sinterizar. La solución de sal metálica se vertió por etapas en una suspensión de SiC y se agitó durante 1 hora.
- 20 Se calentó un secador por pulverización hasta que la temperatura de entrada alcanzó 210 °C y la temperatura de salida fue estable entre 90 y 110 °C. La mezcla de solución de SiC/sal metálica se secó por pulverización, ajustando la alimentación de la suspensión y el aspirador para producir SiC aglomerado esférico con el tamaño de partículas deseado entre 25 y 90 micrómetros (micrones). Estas partículas se calcinaron a 500 °C durante 2 horas en el horno atmosférico para eliminar las especies de hidróxido y carbonato que se forman durante el secado por pulverización. La sinterización adicional a 1750 °C se realiza en un horno atmosférico de argón para cristalizar y sinterizar los polvos de SiC aglomerados. Los polvos aglomerados y sinterizados se clasifican con una máquina de tamizado para producir polvos de 25-45 μm y 45-90 μm . Los polvos aglomerados de 25-45 μm se usan principalmente para la pistola de detonación de pulso de alta frecuencia (HFPD), mientras que los polvos de SiC modificados de 45-90 μm se usan principalmente para el sistema de pulverización de plasma atmosférico (APS).
- 25
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para pulverizar térmicamente partículas cerámicas recubiertas con óxido metálico sobre un sustrato que comprende:

(i) obtener una pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro en el que el recubrimiento de óxido metálico forma al menos el 5 % en peso del peso de la partícula recubierta; y

(ii) pulverizar térmicamente las partículas de la etapa (i) sobre un sustrato;

en el que el óxido metálico es granate de itrio y aluminio y en el que el recubrimiento forma un recubrimiento continuo y completo alrededor de la partícula cerámica.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicha pluralidad de partículas recubiertas con óxido metálico se obtiene calcinando y sinterizando una pluralidad de partículas recubiertas con sal metálica de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro, tales como partículas recubiertas con hidróxido metálico y/o carbonato metálico.

3. Un proceso según la reivindicación 2, en el que dicha pluralidad de partículas recubiertas con sal metálica se obtiene combinando una pluralidad de partículas de carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro o nitruro de boro con al menos una sal metálica, tal como dos sales metálicas, en presencia de un ácido débil o una base débil para formar un recubrimiento de sal metálica sobre dichas partículas; y secar, tal como mediante secado por pulverización, las partículas resultantes.

4. Un proceso según cualquier reivindicación anterior en el que las partículas son partículas de carburo de silicio.

5. Un proceso según las reivindicaciones 3 o 4, en el que la sal metálica es una mezcla de nitrato de itrio y aluminio.

6. Un proceso según las reivindicaciones 3 a 5, en el que hay de 1 a 30 veces la relación molar de base débil o ácido débil a sal o sales metálicas, preferiblemente de 1 a 3 equivalentes molares cuando se usa un ácido débil y de 6 a 8 equivalentes molares cuando se usa una base débil.

7. Un proceso según las reivindicaciones 3 a 6, en el que la sal o sales metálicas se titulan en una solución de la base débil o ácido débil con partículas o en el que la base o el ácido débil se titulan en una solución de la sal o sales metálicas y las partículas.

8. Un proceso según las reivindicaciones 3 a 7, en el que la sal o sales metálicas, la base débil o el ácido débil y las partículas se combinan y se secan por pulverización para recubrir las partículas con el recubrimiento de sal metálica.

9. Un proceso según cualquier reivindicación anterior en el que la pulverización térmica se efectúa usando una pistola de detonación.

10. Un proceso según las reivindicaciones 3 a 9, en el que la base débil es urea, amoníaco o un carbonato de hidrógeno, especialmente hidrogenocarbonato de amonio y el ácido débil es ácido cítrico.

11. Un proceso según cualquier reivindicación anterior en el que el sustrato es metálico.

12. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el recubrimiento de óxido metálico forma al menos el 10 % en peso del peso de la partícula recubierta antes del proceso de pulverización térmica.

13. Un proceso según las reivindicaciones 2 a 12, en el que las partículas se recubren con un hidróxido y/o carbonato antes de la calcinación.

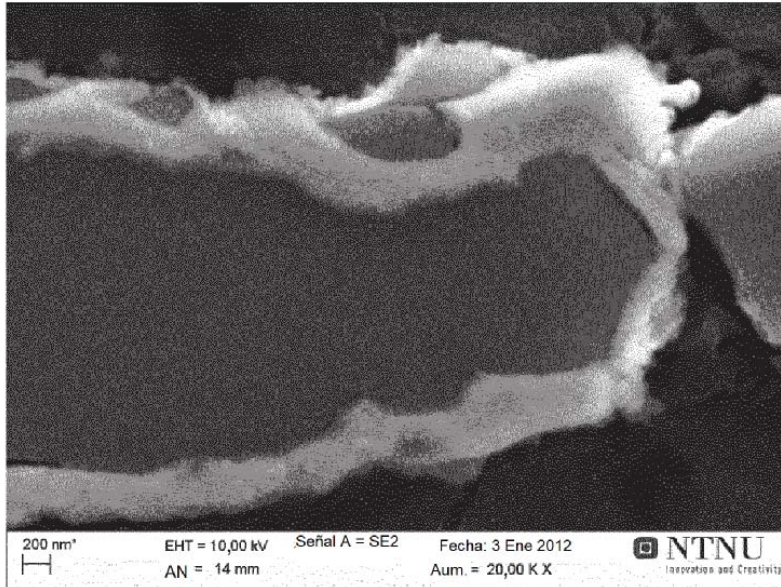


Figura 1

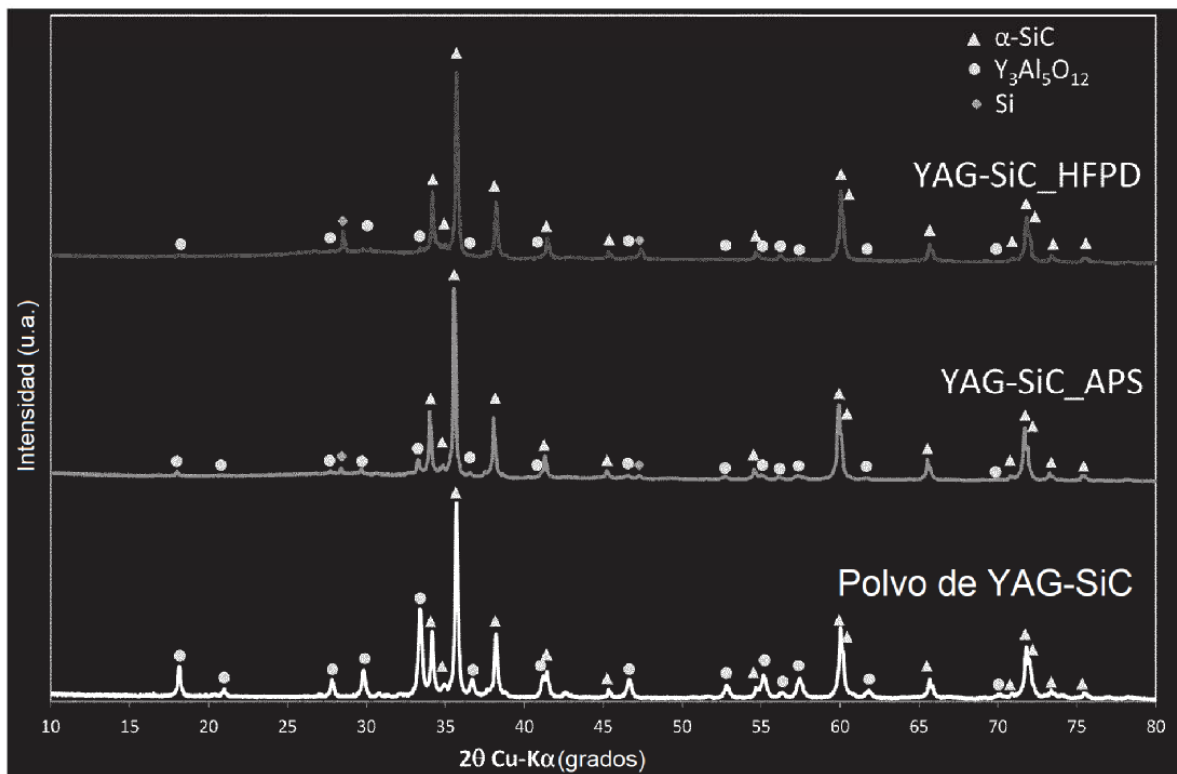


Figura 2. Patrón XRD del 30 % en peso de polvos de YAG_SiC y el recubrimiento producido con este polvo usando HFPD y APS.

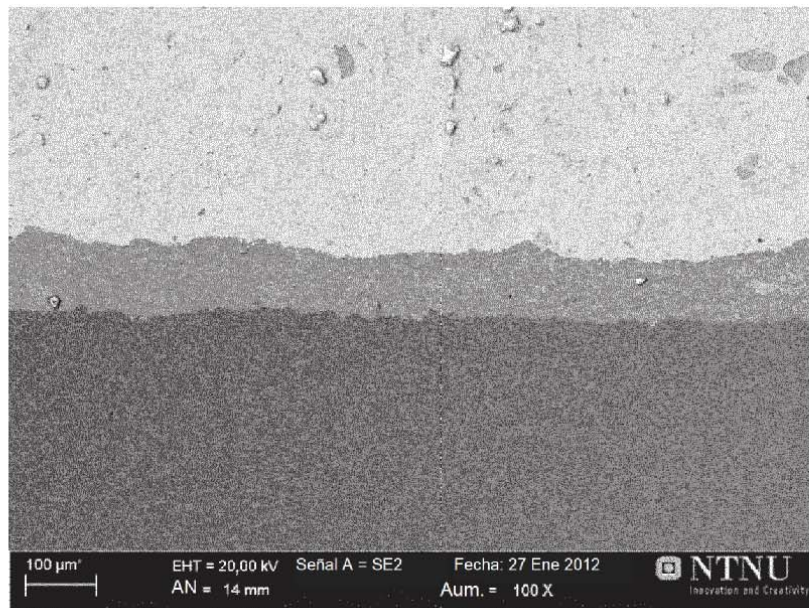


Figura 3

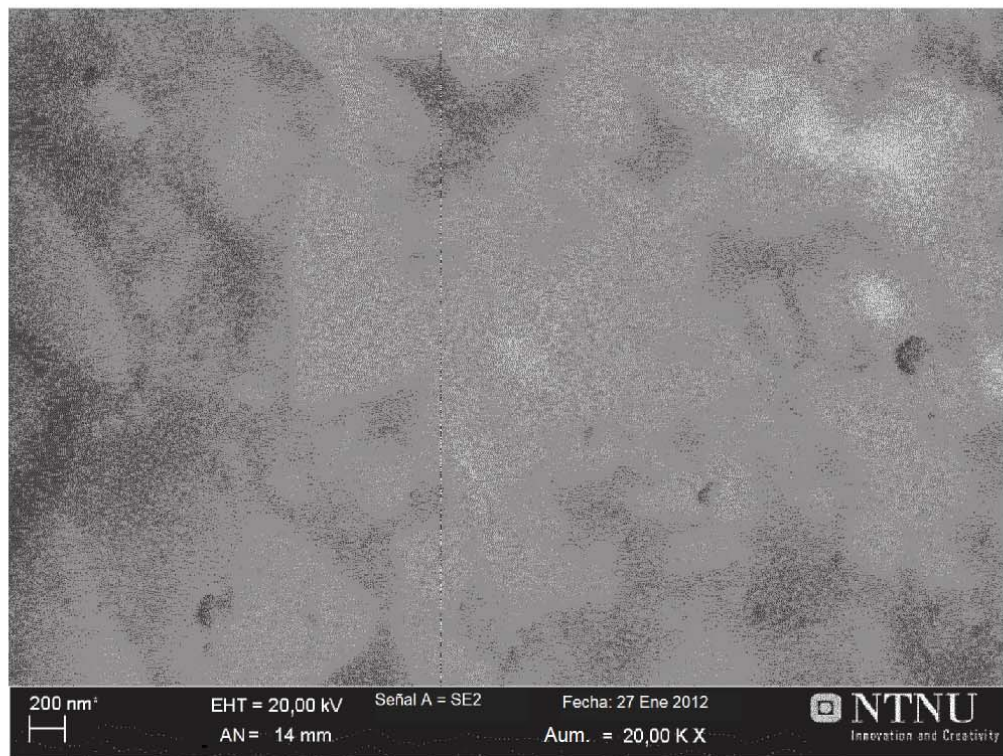


Figura 4

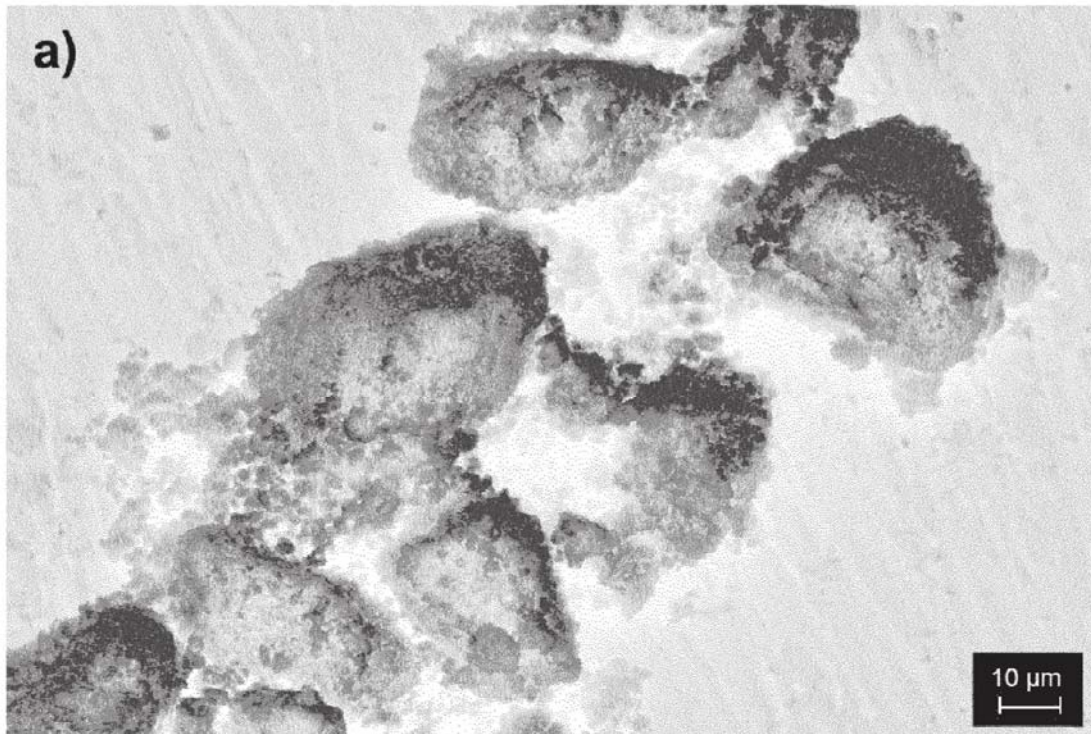


Figura 5. Material de alimentación de polvo aglomerado de SiC para HFPD.