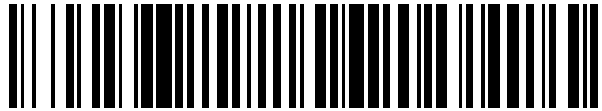


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 472**

51 Int. Cl.:

C23C 24/08 (2006.01)

C23C 24/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/US2012/070668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13096477**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12813653 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2794956**

54 Título: **Suspensión acuosa para producir recubrimientos de barrera térmica y medioambiental**

30 Prioridad:

19.12.2011 US 201161577370 P

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

01.03.2019

73 Titular/es:

**PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
441 Sackett Point Road
North Haven, CT 06473, US**

72 Inventor/es:

**BELOV, VLADIMIR V. y
BELOV, IRINA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 702 472 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

Suspensión acuosa para producir recubrimientos de barrera térmica y medioambiental

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una formulación de suspensión mejorada que se puede utilizar para producir un recubrimiento de barrera térmica potenciado según la reivindicación 1.

10 **Antecedentes de la invención**

Se han realizado esfuerzos importantes para desarrollar recubrimientos de barrera térmica (de aquí en adelante denominados «TBC» por su sigla en inglés) para utilizar en diversas aplicaciones sobre sustratos metálicos. Existen diversos sustratos metálicos que requieren protección térmica. A modo de ejemplo, los sustratos de superaleaciones utilizados en motores de turbina de gas de aeronaves y en turbinas de gas industriales terrestres requieren protección térmica. Asimismo, los sustratos de acero para el sistema de escape de motores de combustión interna requieren protección térmica. En la actualidad el uso de TBC puede permitir potencialmente una reducción en las temperaturas de los sustratos metálicos de hasta aproximadamente 160 °C, aumentando de este modo hasta cuatro veces la vida útil de un sustrato metálico.

Un sistema de TBC típico requiere una capa de adhesión, tal como recubrimiento MCrAlY superpuesto o aluminuro de difusión, que protege el sustrato metálico de la oxidación y la corrosión, y una capa superior que reduce el flujo de calor que entra en el componente. Las capas superiores siempre están basadas en materiales cerámicos. A menudo se utiliza zirconia estabilizada con itria (YSZ) por su estabilidad a temperaturas elevadas, baja conductividad térmica y buena resistencia a la erosión. También se prefiere YSZ por su relativa facilidad para depositarse mediante distintas técnicas tales como proyección térmica (con plasma, con llama y HVOF) y técnicas de deposición física en fase vapor asistida por haz de electrones (EBPVD, por su sigla en inglés).

Los TBC aplicados por proceso de rociado de plasma atmosférico (APS, por su sigla en inglés) se fabrican con partículas aplanadas de un material cerámico, y contienen poros laminares y microgrietas entre las partículas. Esta microestructura es un factor importante que contribuye a las propiedades de barrera térmica del recubrimiento de YSZ puesto que estos poros y grietas pueden reducir drásticamente la conductividad térmica del recubrimiento en comparación con el material a granel, así como aliviar el esfuerzo térmico inducido y de este modo aumentar la resistencia al choque térmico.

Es importante para un TBC conservar su conductividad térmica reducida a lo largo de la vida útil de un componente recubierto. Sin embargo, las capas de TBC rociadas con plasma están, por lo general, intrínsecamente en un estado termodinámicamente metaestable debido al rápido enfriamiento de las partículas fundidas sobre un sustrato durante el proceso de rociado. Tras la exposición a temperaturas de servicio elevadas, se produce la transformación hacia un estado de equilibrio y la inestabilidad térmica intrínseca de la microestructura del material da como resultado la sinterización y la degradación de la porosidad del TBC y, por ende, el deterioro de las propiedades de barrera térmica del recubrimiento.

Los recubrimientos de YSZ producidos por EBPVD tienen una microestructura de columnas finas que puede albergar mejor una discordancia entre el sustrato térmico y el recubrimiento en comparación con las capas rociadas con plasma. Como resultado, los TBC producidos por EBPVD a menudo se utilizan en algunas de las aplicaciones más exigentes y avanzadas. No obstante, los recubrimientos producidos por EBPVD son bastante costosos, y, por ende, no son económicamente viables para algunas aplicaciones. Asimismo, su estructura de columnas proporciona vías para la penetración de especies corrosivas a través del recubrimiento, y esto reduce la resistencia a la corrosión de la capa superpuesta.

Los procedimientos de deposición EBPVD y de rociado de plasma son procesos de alcance visual apropiados para la aplicación de recubrimiento a zonas visibles de un sustrato. En consecuencia, los sustratos que se pueden recubrir mediante estos procedimientos de rociado están limitados a geometrías o sustratos simples que únicamente requieren un recubrimiento en el exterior.

En la siguiente descripción, 1 micra equivale a 1 micrómetro.

También se pueden utilizar procesos de deposición de recubrimientos basados en suspensiones. Los recubrimientos TBC basados en suspensiones y su aplicación ya han sido ampliamente investigados en el pasado. Un proceso de suspensión comprende preparar una suspensión acuosa o con base de disolvente, aplicar la suspensión al sustrato, secar y tratar con calor o someter a sinterización para obtener una capa de recubrimiento. Este proceso se podría repetir para formar un recubrimiento del grosor deseado. No obstante, los desarrollos actuales en la técnica todavía no resuelven las inquietudes asociadas a la aplicación de TBC derivados de suspensiones, tales como crear un recubrimiento que sea suficientemente grueso como para proporcionar el aislamiento térmico requerido (que es más de al menos 300 - 350 micras), así como evitar la contracción excesiva del recubrimiento durante el secado y curado

de las capas aplicadas, lo cual produce problemas de adhesión del recubrimiento a la superficie de una parte recubierta y la consiguiente espalación del recubrimiento.

Se sabe que las técnicas de sol-gel por lo general producen una buena adhesión de recubrimiento a sustrato. Sin embargo, no ofrecen formas prácticas de conseguir un grosor de recubrimiento superior a 10 - 50 micras que no basta para producir aislamiento térmico.

El documento US2008/260952 describe, además del uso de suspensiones de partículas bimodales, el uso de boro elemental como complemento. No obstante, el boro elemental no se añade a la suspensión sino únicamente al propio recubrimiento.

En vista de los distintos inconvenientes que presenta la tecnología de TBC actual, existe una necesidad aún no resuelta de producir TBC que puedan soportar temperaturas de servicio elevadas y conservar su integridad estructural. Como se describirá a continuación, los autores de la presente invención han identificado el problema de la degradación del recubrimiento y han resuelto dicho problema de acuerdo con la presente invención con el fin de proporcionar un recubrimiento de protección que muestra propiedades de barrera térmica y medioambiental apropiadas para aplicaciones a temperaturas elevadas.

Resumen de la invención

La presente invención utiliza de manera selectiva una mezcla de partículas porosas que tienen una porosidad cerrada y partículas de cerámica sustancialmente sólidas para formar una formulación de suspensión mejorada. La suspensión se solidifica en un estado curado para formar una estructura resultante que tiene una distribución controlada de poros cerrados. La porosidad cerrada básicamente no se desmorona y posee una conductividad térmica suficientemente reducida. De esta forma, el recubrimiento de barrera térmica que se forma es apropiado para aplicaciones a temperaturas elevadas. La distribución y tamaño controlados de los poros cerrados también permite producir recubrimientos de barrera medioambiental mejorados.

Según la reivindicación 1, se proporciona una composición de suspensión acuosa para producir un recubrimiento poroso de barrera térmica o medioambiental sobre un sustrato cerámico o metálico. Se proporciona un primer polvo que comprende un material óxido con una conductividad térmica inferior a aproximadamente 5 W/m K. El primer polvo se caracteriza por estar compuesto por partículas gruesas que tienen un primer tamaño medio que oscila entre 5 micras y 60 micras, teniendo al menos una porción de las partículas gruesas una porosidad cerrada que es resistente a la temperatura y sustancialmente impermeable gases y líquidos. Se proporciona un segundo polvo que comprende un material óxido con una conductividad térmica inferior a 5 W/m K. El segundo polvo se caracteriza por estar compuesto por partículas finas que tienen un segundo tamaño medio que oscila entre 0,1 y 5 micras, donde el segundo tamaño medio es al menos 5 veces más pequeño que el primer tamaño medio del primer polvo. Las partículas gruesas del primer polvo y las partículas finas del segundo polvo forman una distribución bimodal de tamaño de partícula en la suspensión. También se proporciona una pluralidad de partículas de boro elemental en una cantidad efectiva. Se proporciona un aglutinante inorgánico con al menos una porción de la pluralidad de partículas de boro elemental, las partículas gruesas y las partículas finas en suspensión en medio acuoso. La porosidad cerrada de las partículas gruesas es resistente a la temperatura e imparte una estructura porosa cerrada no desmoronable al recubrimiento.

En un segundo aspecto, se proporciona una composición de suspensión para producir un recubrimiento de barrera térmica o medioambiental. Se proporciona un primer material cerámico que comprende partículas con base de óxido que tienen un primer tamaño medio de partícula que oscila entre 5 micras y 60 micras, siendo las partículas resistentes a la temperatura y sustancialmente impermeables a gases y líquidos. Se proporciona un segundo material cerámico que comprende partículas con base de óxido que son sustancialmente sólidas. Las partículas sustancialmente sólidas tienen un segundo tamaño medio de partícula que oscila entre 1 y 5 micras. También se proporciona un aglutinante en combinación con al menos una porción del primer y segundo material en proporciones correspondientes para formar una distribución bimodal de partículas. En estado curado, la porosidad cerrada del primer material cerámico proporciona una estructura porosa no degradante, estable a temperaturas elevadas, al recubrimiento de barrera térmica producido.

En un tercer aspecto, se proporciona un recubrimiento de barrera térmica o medioambiental. Se proporciona una matriz vitrocerámica. La matriz está formada por un aglutinante y una fracción fina de partículas de polvo. Las partículas tienen un primer tamaño medio de partícula. Una pluralidad de partículas tienen una porosidad cerrada que no se desmorona a temperaturas elevadas de al menos 1000 °C y que es sustancialmente impermeable a gases y líquidos. La pluralidad de partículas que contienen porosidad cerrada tienen un segundo tamaño medio de partícula que sustancialmente no se superpone con el primer tamaño medio de partícula para formar una distribución bimodal de partículas. El segundo tamaño medio de partícula es al menos cinco veces mayor que el primer tamaño medio de partícula. La pluralidad de partículas que contienen porosidad cerrada están dispersadas en la matriz vitrocerámica en una cantidad efectiva para reducir una conductividad térmica del recubrimiento a 2 W/m K o inferior.

En un cuarto aspecto, se proporciona un procedimiento para aplicar un recubrimiento de barrera térmica o

medioambiental con una suspensión acuosa. Se proporciona una suspensión acuosa. La suspensión acuosa comprende un primer polvo cerámico que comprende partículas que tienen una porosidad cerrada y un primer tamaño medio de partícula entre 10 micras y 60 micras; un segundo polvo cerámico que comprende partículas densas con un segundo tamaño medio de partícula entre 0,1 micras y 5 micras; en la cual el primer y segundo polvo
5 forman una distribución bimodal de tamaño de partícula; boro elemental y un aglutinante acuoso sustancialmente inorgánico. La suspensión acuosa se aplica sobre una superficie de un sustrato y a continuación se cura en el recubrimiento.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Los objetivos y ventajas de la invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la misma en relación con las figuras que la acompañan donde los números iguales denotan las mismas características a lo largo de toda la descripción y donde:
- 15 La Figura 1 muestra un polvo cerámico de óxido con porosidad cerrada de estructura microesférica hueca (designado como Tipo A);
- la Figura 2 muestra un polvo cerámico de óxido con estructura de porosidad cerrada con múltiples poros submicrónicos y nanométricos (designado como Tipo B);
- 20 la Figura 3 muestra una imagen de MEB en sección transversal de un recubrimiento de suspensión TBC depositado, curado y tratado con calor sobre un sustrato que incorpora los principios de la invención;
- la Figura 4 muestra una imagen de MEB en sección transversal de un recubrimiento de suspensión TBC depositado
25 sobre un sustrato que incorpora los principios de la invención y que después se cura para formar un recubrimiento independiente que fue tratado con calor;
- la Figura 5 muestra TBC independientes después de ser sometidos a diversos tratamientos de calor;
- 30 la Figura 6 muestra una imagen de MEB en sección transversal de un recubrimiento TBC de acuerdo con los principios de la presente invención que se sometió a tratamiento con calor de 1100 °C durante 100 horas;
- la Figura 7 muestra una imagen de MEB en sección transversal de un recubrimiento TBC de acuerdo con los principios de la presente invención que se sometió a tratamiento con calor de 1200 °C durante 100 horas;
- 35 la Figura 8 muestra una imagen de MEB en sección transversal de un recubrimiento TBC de acuerdo con los principios de la presente invención que se sometió a tratamiento con calor de 1400 °C durante 100 horas; y
- la Figura 9 muestra datos de difracción de rayos X (XRD) para partículas de porosidad cerrada de YSZ tal como
40 están y cuando se exponen a 1350 °C durante 4 horas.

Descripción detallada de la invención

45 La relación y funcionamiento de los diversos elementos de la presente invención se comprenden mejor a partir de la siguiente descripción detallada. No obstante, las realizaciones de la presente invención como se describen más abajo sirven únicamente a modo de ejemplo.

Una formulación de suspensión para producir un recubrimiento de acuerdo con la presente invención comprende al menos dos polvos de materiales con conductividad térmica inferior a 5 W/m K que están dispersados en un
50 aglutinante inorgánico y forman una distribución bimodal de tamaño de partícula estando las partículas de polvo finas combinadas con partículas de polvo gruesas, donde estas partículas gruesas son porosas con porosidad cerrada. Los tamaños medios de partícula respectivos de las fracciones gruesa y fina de la distribución bimodal de tamaño de partícula creada son seleccionados de modo que el tamaño medio de partícula de la fracción gruesa sea al menos cinco veces mayor que el tamaño medio de partícula de la fracción fina. En una realización preferida, la
55 combinación de las fracciones gruesa y fina en proporciones particulares con un aglutinante en la suspensión tiene un efecto sinérgico para producir un recubrimiento con conductividad térmica reducida de 2 W/m K o inferior y una porosidad estable termodinámicamente y mejorada que muestra mayor resistencia a la temperatura y no degradación en condiciones de temperatura elevada. Se ha de entender que el término «recubrimiento» se utiliza en el presente documento y a lo largo de la memoria descriptiva de manera intercambiable con el término «capa» o
60 «película» y pretende englobar, en términos generales, materiales que son o bien independientes o que cubren un área deseada a lo largo de una superficie. El término «recubrimiento» no tiene limitaciones de tamaño. Dicho de otro modo, el área cubierta generada por el recubrimiento puede ser tan extensa como una superficie entera de, por ejemplo, un sustrato o únicamente una porción de este.

65 Los polvos utilizados incluyen polvo de un material óxido con una conductividad térmica inferior a 5 W/m K, tal como, por ejemplo, un polvo cerámico de óxido. En un ejemplo, el polvo cerámico de óxido es zirconia. Preferiblemente el

polvo de zirconia se estabiliza químicamente mediante diversos materiales, tales como itria, calcio o magnesios, o mezclas de cualquiera de estos materiales. Más preferiblemente, la zirconia estabilizada con itria (YSZ) se utiliza como el polvo de tanto la fracción gruesa como la fracción fina.

- 5 Los polvos de YSZ pueden contener 1 % en peso a 14 % en peso de itria, basados en el peso total del polvo. Preferiblemente, el polvo de YSZ puede contener 4 % en peso a 10 % en peso de itria, y más preferiblemente de 7 % en peso a 8 % en peso de itria.

En la presente invención se contemplan diversos tipos de estructuras de porosidad cerrada de partículas de fracción
10 de polvo gruesa. «Porosidad cerrada» como se utiliza en el presente documento se refiere a un poro que es esencialmente un poro independiente, que no está interconectado con otros poros para permitir que los gases o el líquido pasen sustancialmente a través de él. La estructura de poro cerrado puede estar presente en partículas individuales. Como alternativa, la porosidad cerrada puede producirse como resultado de una aglomeración de varias partículas agrupadas para crear un espacio intersticial entre ellas y encerradas por un límite exterior continuo.

15 En un ejemplo, la porosidad cerrada puede incluir una morfología esférica hueca. La Figura 1 muestra un ejemplo de partículas gruesas de YSZ en un polvo designado como de Tipo A. Las partículas de YSZ muestran un tipo particular de morfología esférica hueca apropiada para la presente invención. El tamaño de las partículas está en el orden de magnitud de la escala micrométrica. En consecuencia, las partículas son consideradas micropartículas. Las
20 micropartículas de la Figura 1 se designan con una fracción de $-43\ \mu\text{m}$ (-malla 325). Las micropartículas tienen una estructura continua exterior de tipo envoltura. La estructura de tipo envoltura de cada una de las micropartículas se muestra extendida de manera continua para definir un volumen encerrado interior que es hueco. La composición química de YSZ oscila entre 7 % en peso y 8 % en peso de $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Los polvos microesféricos, como se muestran en la Figura 1, se pueden adquirir de distintas fuentes, tales como, por ejemplo, Sulzer Metco y Z-TECH
25 LLC. De manera adicional, los procedimientos para formar las esferas conocidos en la técnica, como se describen en la patente de EE.UU. N.º 4.450.184 se pueden utilizar para producir las microesferas huecas apropiadas para la presente invención.

Se pueden emplear otros tipos de partículas que contienen porosidad cerrada. La Figura 2 muestra un ejemplo de
30 partículas de YSZ en un polvo designado como de tipo B. Las partículas de YSZ están caracterizadas por tener un tamaño de poro y microestructura diferentes que los que se muestran en la Figura 1. De manera específica, la Figura 2 muestra una partícula porosa que tiene múltiples poros submicrónicos y nanométricos. Las partículas de YSZ de la Figura 2 se designan con una fracción de $-43\ \mu\text{m}$ (malla 325). Los procedimientos para fabricar dichas partículas de YSZ en las cuales la zirconia tiene una estructura tetragonal o cúbica estabilizada se describen en la patente de
35 EE.UU. N.º 6.703.334.

Si bien el tamaño de poro y la microestructura para cada uno de los polvos mostrados en las Figuras 1 y 2 son diferentes, el porcentaje general de poros cerrados en cada uno de los polvos respectivos es comparable. La Tabla
40 1 ofrece una comparación de % de porosidad cerrada para polvos de Tipo A y Tipo B con tamaños de partícula que oscilan entre menos de 20 micras hasta 60 micras. Como se observa en los datos, el % de poros cerrados es bastante similar para el Tipo A y el Tipo B cuando se comparan los mismos tamaños de partícula.

Como también se observa en los datos, el % de porosidad cerrada se reduce drásticamente para la fracción $-20\ \mu\text{m}$
45 (malla 635) de las partículas que corresponden a las partículas con un tamaño inferior a 20 micras. En consecuencia, el tamaño de las partículas gruesas empleadas en las suspensiones es preferiblemente mayor de 20 micras con preferiblemente no menos de 14 % de porosidad cerrada, para asegurar una cantidad suficiente de poros cerrados en los recubrimientos resultantes. Sin embargo, se ha de entender que las partículas gruesas que tienen un tamaño inferior a 20 micras pueden impartir una cantidad suficiente de porosidad cerrada.

50 **Tabla 1. Poros cerrados en polvos de YSZ de Tipo A y Tipo B de fracción gruesa en distribución bimodal de tamaño de partícula**

Tipo de polvo	Fracción de partícula μm (malla)	Poros cerrados, %
Tipo A (Fig. 1) AS = 0,2 m ² /g	-43 (325)	17
	-38 (-400)	14
	-38 (-400) / +25 (+500)	18
	-20 (-635)	4
Tipo B (Fig. 2) AS = 0,4 m ² /g	-66 (-230)	14
	-43 (-325) / +38 (+400)	18
	-38 (-400) / +25 (+500)	14
	-20 (-635)	5

*AS=área superficial

Debido a que la cantidad global de poros cerrados en ambos tipos de los polvos es sustancialmente similar, cualquier polvo sería apropiado para combinar con la fracción de polvo fina para crear la distribución bimodal de tamaño de partícula específica a pesar de las potenciales diferencias en los respectivos tamaño de poro y distribuciones de los polvos. El uso de las partículas que contienen porosidad cerrada como la fracción gruesa en las suspensiones de la presente invención muestra distintas propiedades favorables para las suspensiones y los TBC producidos a partir de ellas. Los «TBC» como se emplean en el presente documento se refieren a recubrimientos que pueden reducir el flujo de calor que entra en el sustrato subyacente. Las partículas con porosidad cerrada reducen la conductividad térmica y, de este modo, mejoran las propiedades de barrera térmica de una capa de aislamiento térmico, en comparación con una capa compuesta por partículas completamente sólidas del mismo material. De manera adicional, los TBC producidos por las suspensiones de la presente invención son estables termodinámicamente y están caracterizados por una porosidad «intrínseca» específicamente diseñada que es resistente a la temperatura y no degradante cuando se exponen a las condiciones de funcionamiento a temperaturas relativamente elevadas, a las cuales los TBC se exponen normalmente. Dichas propiedades constituyen una mejora de la inestabilidad térmica intrínseca de la microestructura porosa típica de los recubrimientos TBC rociados con plasma convencionales.

Como regla general, las partículas que contienen porosidad cerrada pueden tener un tamaño medio de partícula D50 que oscila entre 5 micras y 60 micras. Más preferiblemente, el D50 de las partículas de fracción gruesa oscila entre 20 micrones y 50 micrones.

Se ha de entender que las microesferas huecas de la Figura 1 y las partículas de porosidad cerrada submicrónicas y nanométricas de la Figura 2 son ejemplos ilustrativos de materiales que contienen porosidad cerrada apropiados para la presente invención. En la presente invención se contemplan otros tipos de polvos con partículas que contienen porosidad cerrada que muestran las propiedades antes descritas. A modo de ejemplo, en la suspensión de la invención se pueden utilizar partículas que contienen porosidad cerrada individualmente que no tienen forma esférica.

Las partículas gruesas que contienen porosidad cerrada en los recubrimientos derivados de las suspensiones de la presente invención pueden estar incrustadas, encapsuladas dentro, encerradas o de otra forma adheridas en una matriz de recubrimiento. Las Figuras 3 y 4 muestran datos de MEB para algunos recubrimientos derivados de las suspensiones de la presente invención: como se observa en los datos, las partículas gruesas que contienen porosidad cerrada de Tipo A están incorporadas en la matriz del recubrimiento para formar la estructura porosa cerrada. La matriz del recubrimiento, como se muestra en las Figuras 3 y 4, se forma por un aglutinante con una fracción de polvo fina dispersada en él. La formación de la matriz del recubrimiento imparte la fuerza mecánica necesaria al recubrimiento, junto con su adhesión al sustrato. La densificación de la matriz del recubrimiento formada por un aglutinante apropiado con la fracción de polvo fina sometida a temperaturas elevadas da como resultado la formación de una estructura compuesta de matriz vitrocerámica adecuada para la presente invención.

La fracción fina tiene un tamaño de partícula significativamente inferior a la fracción gruesa de las partículas que contienen porosidad cerrada en al menos cinco veces y puede tener un tamaño medio de partícula D50 que oscila entre 0,1 micras y 5,0 micras. Preferiblemente, D50 oscila entre 1,0 micras y 4,0 micras. El área superficial del polvo fino puede ser inferior a 5 m²/g.

Preferiblemente, la fracción de partículas finas también está compuesta por un polvo cerámico de óxido. Preferiblemente, el polvo cerámico de óxido es un polvo con base de zirconia que se estabiliza químicamente con una cantidad predeterminada de itria. Sin embargo, como en el caso del material grueso, se ha de notar que la presente invención contempla otros agentes estabilizantes, tales como, por ejemplo, calcio o magnesio. De manera adicional, la fracción fina también puede estar compuesta por otros tipos de materiales basados en óxido que tienen conductividad térmica reducida. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, la fracción fina puede tener una estructura cristalina de tipo pirocloro representada por la fórmula Ln₂M₂O₇, donde M es Zr, Ce, y/o Hf, y Ln es La, Gd, Sm, Nd, Eu y/o Yb. Las partículas finas de óxido también pueden comprender una mezcla de compuestos óxidos que tienen una estructura cristalina de tipo perovskita representada por la fórmula AMO₃, donde M es Zr o Ti y A es un elemento alcalinotérreo, elemento térreo raro o cualquier combinación de estos. Como alternativa, la mezcla de compuestos óxidos puede incluir aluminatos de metales térreos raros.

De acuerdo con la presente invención, las suspensiones comprenden un polvo de una fracción de partículas finas y un polvo de una fracción de partículas gruesas. Los polvos se pueden mezclar en diversas proporciones correspondientes. Por ejemplo, el polvo grueso puede comprender entre 30 % en peso y 60 % en peso de la composición de suspensión, y ambos polvos en combinación pueden comprender al menos 55 % en peso hasta 85 % en peso de la composición de suspensión. En algunas realizaciones, cuando ambas fracciones, gruesa y fina, son partículas de YSZ, la fracción gruesa de partículas de porosidad cerrada comprende entre 35 % y 55 % en peso, y la relación del polvo de fracción fina frente al de fracción gruesa oscila entre 1:1 hasta 1:2,5 en peso. Preferiblemente, esta relación puede oscilar entre 1:1,8 hasta 1: 2,2 en peso, y el contenido de polvo de YSZ total comprende entre 60 % y 80 % en peso de la composición de suspensión acuosa.

Un aglutinante inorgánico en la formulación de suspensión de la presente invención puede incluir cualquier material apropiado que, tras el curado del recubrimiento, proporciona una matriz que funciona para facilitar la recepción y la retención de los polvos dentro de ella. El aglutinante puede interactuar con la fracción de polvo fina (p. ej., fracción 5 fina de YSZ) en un estado curado y en condiciones de servicio de temperatura elevada para formar una matriz vitrocerámica con una aglomeración de partículas y fuerza mecánica adecuadas. Entre los ejemplos de aglutinantes apropiados se incluyen disoluciones acuosas de silicatos de metales alcalinos, fosfatos metálicos o combinaciones correspondientes. En una realización, el aglutinante acuoso es una disolución de silicato de Na y/o silicato de K. Preferiblemente, el silicato de sodio con una relación de peso relativamente elevada de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, como ser, 10 superior a 2,5, se selecciona para proporcionar un secado relativamente más rápido de una capa rociada y suficiente fuerza mecánica a un recubrimiento curado. En algunos ejemplos, el aglutinante es un aglutinante de silicato de Na con una relación $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ superior a 3,0.

El contenido del aglutinante puede oscilar entre 15 % en peso y 45 % en peso del recubrimiento total. Preferiblemente, el aglutinante y los polvos de YSZ totales están presentes en una cantidad de aproximadamente 25 15 % en peso de aglutinante - 75 % en peso de polvo de YSZ total. Como alternativa, el aglutinante y los polvos de YSZ totales están presentes en una cantidad de 30 % en peso de aglutinante - 70 % en peso de polvo de YSZ total.

El boro elemental está incluido en la formulación de suspensión, preferiblemente en una cantidad que oscila entre 20 0,2 % y 2,0 % en peso, y más preferiblemente en una cantidad que oscila entre 0,5 hasta 1,5 % en peso. En la presente invención se descubrió que el uso de boro en las suspensiones ofrece una mejora sorprendente de la adhesión a temperaturas elevadas del recubrimiento a sustratos de acero inoxidable y superaleaciones, así como también aumenta la resistencia al choque térmico del recubrimiento, evitando de este modo su espalación de un sustrato en condiciones de servicio.

25 También se pueden incorporar diversos tipos de aditivos y sustancias dopantes en la formulación de suspensión para conseguir propiedades funcionales que se adaptan de manera apropiada a aplicaciones finales específicas. A modo de ejemplo, se pueden incorporar uno o más aditivos, que incluyen pigmentos anticorrosivos, tales como fosfatos, polifosfatos, polifosfato-silicatos de aluminio, estroncio, zinc, molibdeno y combinaciones correspondientes. 30 De manera adicional, se pueden incorporar en la suspensión modificadores de viscosidad tales como arcillas de silicato de aluminio y magnesio.

Los recubrimientos conseguidos son resistentes al calor. Como un ejemplo mostrado en la Figura 5, los recubrimientos de YSZ independientes muestran una integridad estructural elevada bajo exposición prolongada a 35 altas temperaturas, tal como 1200 °C durante 100 horas.

La microestructura de los recubrimientos permanece intacta después de los tratamientos con calor. Las Figuras 6 y 7 presentan datos de MEB en sección transversal para el recubrimiento de YSZ después de tratamientos con calor de 40 1100 °C durante 100 horas y 1200 °C durante 100 horas respectivamente. Asimismo, la Figura 8 indica una ausencia de deterioro térmico considerable de la microestructura del recubrimiento, así como de la estructura de poro cerrado de las esferas huecas de YSZ utilizadas cuando se exponen a una temperatura elevada de 1400 °C durante un periodo de 100 horas. Se puede observar cierta sinterización de la envoltura exterior de las microesferas pero, de manera ventajosa, la mayor parte de las microesferas no se desmoronan, manteniendo así intactos los orificios interiores y proporcionando porosidad cerrada estable bajo temperatura y no degradante del recubrimiento TCB 45 resultante. Como ventaja, las estructuras porosas cerradas de la invención, como se muestran en estas Figuras, tienen la capacidad de permanecer intactas sin mostrar desmoronamiento significativo o degradación térmica de la estructura porosa cerrada.

Los recubrimientos basados en YSZ muestran una elevada estabilidad térmica de su composición de fases, según 50 confirman los datos de difracción de rayos X (XRD). En particular, no se produce transformación sustancial de fase de la estructura tetragonal de $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ a la estructura monoclinica de M-ZrO_2 . En particular, la exposición a altas temperaturas no produce ninguna transformación de fase en las partículas de porosidad cerrada de YSZ. Como ejemplo, la Figura 9 muestra la elevada estabilidad térmica de la composición de fases de las esferas huecas de YSZ utilizadas en los recubrimientos (polvo de Tipo A, tamaño de partícula inferior a 37 micras) cuando se exponen 55 a una temperatura elevada de 1350 °C durante 4 horas: no se produce ninguna transformación de fase de $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ tetragonal a la fase monoclinica perjudicial (M-ZrO_2). La ausencia de la estructura M-ZrO_2 puede indicar que los efectos adversos de la sinterización, que normalmente pueden ocurrir a temperaturas elevadas, se reducen o eliminan de manera sustancial. La eliminación de dicha transformación de fase puede mejorar el rendimiento del recubrimiento y prolongar la vida de los TBC en aplicaciones que requieren temperaturas elevadas, tales como 60 motores de turbina de gas aeroespaciales y terrestres.

Por ende, como confirman los datos de MEB y XRD, por lo general, las partículas de porosidad cerrada de YSZ son resistentes a la temperatura. Por consiguiente, las partículas proporcionan una barrera contra la transferencia del calor dentro del recubrimiento. Cuando se incorporan a la suspensión, las partículas de porosidad cerrada de YSZ 65 pueden proporcionar una acumulación de porosidad cerrada que es «intrínseca» y está distribuida dentro del recubrimiento que se produce a partir de la suspensión. Dicha acumulación específicamente diseñada de porosidad

cerrada térmicamente estable contenida dentro del recubrimiento proporciona protección contra la degradación térmica del recubrimiento. Como resultado, la conductividad térmica de los recubrimientos TBC se puede mantener en 2 W/m K o menos.

- 5 La conductividad térmica de los recubrimientos aplicados a sustratos con bajo contenido de acero que emplean las suspensiones de la presente invención se determinó utilizando técnicas de flash láser en el intervalo de temperatura que oscila entre temperatura ambiente hasta 900 °C. Se descubrió que los recubrimientos cuando están derivados de las formulaciones de suspensión preferidas proporcionaban conductividad térmica de 1 W/m K e inferior.
- 10 Por lo tanto, la exposición a temperaturas elevadas durante periodos de tiempo prolongados, como es habitual en distintas aplicaciones de motores de turbinas de gas aeroespaciales y terrestres, no degrada estructuralmente de manera significativa la porosidad cerrada. Asimismo, la integridad estructural de los límites de grano que encierran la estructura porosa cerrada permite que el material grueso sirva como barrera sustancial contra la penetración de gases y líquidos.
- 15 La combinación del polvo más grueso que tiene una estructura porosa cerrada con los polvos finos para formar una distribución bimodal de partículas única proporciona un efecto sinérgico. En particular, se produce una estructura de porosidad cerrada estable termodinámicamente para el recubrimiento resultante. La combinación de los dos grupos de partículas de polvo produce una cantidad controlada de porosidad cerrada, que imparte propiedades deseadas al recubrimiento curado resultante. Puesto que las partículas porosas cerradas no se degradan ni se desmoronan en condiciones de temperatura elevada, imparten una porosidad cerrada resistente a la temperatura y no desmoronable al recubrimiento resultante cuando se lo somete a temperaturas elevadas durante periodos de tiempo prolongados. Las partículas sólidas más finas se dispersan dentro del aglutinante para proporcionar suficiente fuerza mecánica. La diferencia en las distribuciones de tamaño medio de partícula entre las fracciones gruesa y más fina permite que se produzca una aglomeración de partículas suficiente para generar una densidad aparente relativamente elevada. Por consiguiente, estos rasgos tomados en conjunto permiten que la integridad estructural del recubrimiento soporte los entornos de temperaturas de funcionamiento elevadas durante un periodo de tiempo prolongado, potenciando de este modo las propiedades de barrera térmica del recubrimiento.
- 20 25 30 Las suspensiones de la presente invención también son apropiadas para producir recubrimientos de barrera medioambiental (de aquí en adelante, denominados «EBC» por su sigla en inglés). Los «EBC» como se utilizan en el presente documento y a lo largo de la memoria descriptiva se refieren a recubrimientos que pueden sustancialmente evitar el paso de contaminantes preocupantes (p. ej., aire, oxígeno, hidrógeno, vapores orgánicos, humedad) así como evitar sustancialmente el ataque químico y físico producido por entornos de temperaturas elevadas, acuosos y corrosivos a los cuales los EBC están expuestos normalmente. En virtud de su impermeabilidad, los EBC pueden funcionar como un recubrimiento, capa o película de protección y pasivación que puede inhibir la oxidación, corrosión y erosión cuando se expone a una serie de condiciones de funcionamiento de alta temperatura y exigencia. El EBC también crea una barrera no reactiva que es químicamente inerte a los elementos constitutivos en dichos entornos.
- 35 40 Sorprendentemente se descubrió que incorporar boro elemental a las suspensiones de la presente invención dio como resultado un aumento significativo en la protección contra la corrosión proporcionada por los recubrimientos derivados de estas suspensiones. Como ejemplo, se sometieron a prueba paneles de acero con bajo contenido de carbono (acero 1010) recubiertos con un recubrimiento de aproximadamente 250 micras de grosor de la presente invención que contenía boro en una cámara de rociado Salt de acuerdo con el estándar ASTM B117 durante 2.000 horas. Las pruebas revelaron una ausencia notable de cualquier desarrollo inducido de óxido rojo, validando de este modo la protección de barrera medioambiental contra la corrosión del recubrimiento.
- 45 Las pruebas adicionales indicaron que la exposición a temperaturas elevadas de los EBC dentro de una atmósfera rica en oxidación no produjo ninguna formación visible de escala de óxido sobre el sustrato metálico, confirmando de este modo la protección superior de barrera contra la oxidación de los EBC.
- 50 Los TBC y EBC de la presente invención ofrecen varias ventajas. Por ejemplo, los recubrimientos se pueden aplicar sobre diversos componentes de sustrato mediante técnicas muy consolidadas tales como pintura por rociado, inmersión, inmersión centrífuga o aplicación con brocha. Los recubrimientos también se pueden aplicar en geometrías complejas que emplean técnicas fuera del alcance visual. Asimismo, debido a la potente protección del sustrato contra la oxidación y corrosión que proporcionan los TBC, para algunos tipos de sustratos y aplicaciones no es necesario utilizar una capa de adhesión sobre la superficie del sustrato. Si se elige utilizar una capa de adhesión, la capa de adhesión puede ser recubrimiento MCrAlY rociado con plasma o aluminuro de difusión, así como también recubrimiento MCrAlY con base de suspensión. Otra ventaja de la formulación de suspensión de la invención es su versatilidad, gracias a la cual es posible incorporar fácilmente diversos aditivos y sustancias dopantes para aplicaciones específicas sin afectar negativamente las propiedades de funcionamiento de la barrera o la integridad estructural de la estructura porosa cerrada.
- 55 60 Si bien se han mostrado y descrito lo que se consideran determinadas realizaciones de la invención, por supuesto se entenderá que es posible practicar con facilidad diversas modificaciones y cambios en su forma o detalles sin
- 65

alejarse del alcance de dicha invención. Por lo tanto, la presente invención no pretende limitarse a la forma y detalles exactos aquí mostrados y descritos, así como tampoco a lo que no sea la invención completa descrita en el presente documento y reivindicada a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de suspensión acuosa para producir una barrera porosa térmica o medioambiental sobre un sustrato metálico o cerámico, que comprende:
- 5 un primer polvo que comprende un material óxido con una conductividad térmica inferior a 5 W/m K, partículas gruesas que tienen un primer tamaño medio que oscila entre 5 micrómetros y 60 micrómetros, teniendo al menos una porción de las partículas gruesas una porosidad cerrada que es resistente a la temperatura y sustancialmente impermeable a gases y líquidos;
- 10 un segundo polvo que comprende un material óxido con una conductividad térmica inferior a 5 W/m K, estando el segundo polvo caracterizado como partículas finas que tienen un segundo tamaño medio que oscila entre .1 y 5 micrómetros, donde el segundo tamaño medio es al menos 5 veces más pequeño que el primer tamaño medio del primer polvo, en el que las partículas gruesas del primer polvo y las partículas finas del segundo polvo forman una
- 15 distribución bimodal de tamaño de partícula en la suspensión;
- una pluralidad de partículas de boro elemental proporcionadas en una cantidad efectiva; y
- un aglutinante inorgánico con al menos una porción de la pluralidad de partículas de boro elemental, las partículas
- 20 gruesas y las partículas finas en suspensión en una disolución acuosa; donde la porosidad cerrada de las partículas gruesas es resistente a la temperatura e imparte una estructura porosa cerrada no desmoronable al recubrimiento.
2. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, con el primer tamaño medio de partícula
- 25 que oscila entre 20 micrómetros y 50 micrómetros, y el segundo tamaño medio de partícula que oscila entre 1,0 micrómetros y 4,0 micrómetros, donde la porosidad cerrada de las partículas gruesas no es inferior a 14 por ciento.
3. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, con el primer tamaño medio de partícula que oscila entre 20 micrómetros y 50 micrómetros, y el segundo tamaño medio de partícula que oscila entre 1,0
- 30 micrómetros y 4,0 micrómetros, donde las partículas gruesas y finas están compuestas por zirconia estabilizada con itria.
4. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, donde el aglutinante es un aglutinante de silicato metálico con una relación $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ mayor que 2,5, donde M es un metal seleccionado de entre Na, K y Li o
- 35 una combinación de estos.
5. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, que además comprende un pigmento anticorrosivo, un modificador de viscosidad o una combinación de estos.
- 40 6. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, donde las partículas finas de óxido comprenden una mezcla de compuestos óxidos que tienen una estructura cristalina de tipo perovskita representada por la fórmula AMO_3 , y donde
- M es Zr y/o Ti;
- 45 A es un elemento alcalinotérreo, elemento térreo raro o cualquier combinación de estos.
7. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1, donde las partículas finas de óxido son una mezcla de compuestos óxidos que comprenden aluminatos de metales térreos raros.
- 50 8. La composición de suspensión acuosa de la reivindicación 1 que comprende boro elemental en la cantidad de 0,2 a 2,0 % en peso.

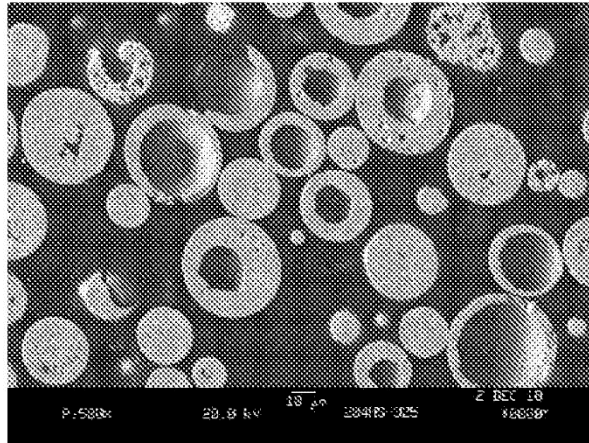


Figura 1 (Tipo A)

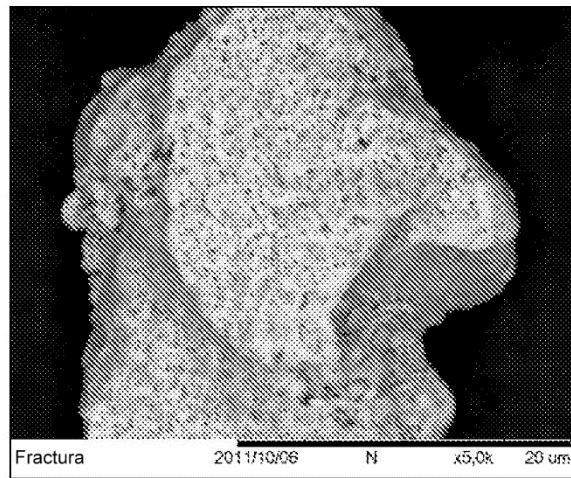


Figura 2 (Tipo B)

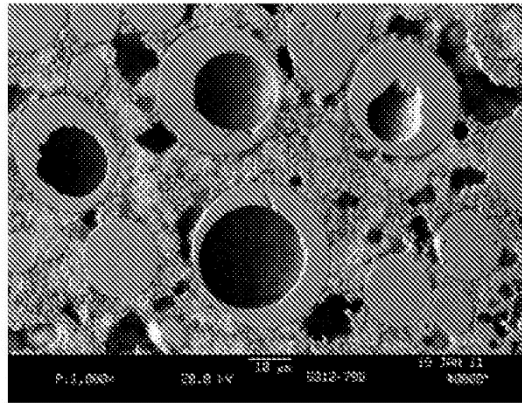


Figura 3

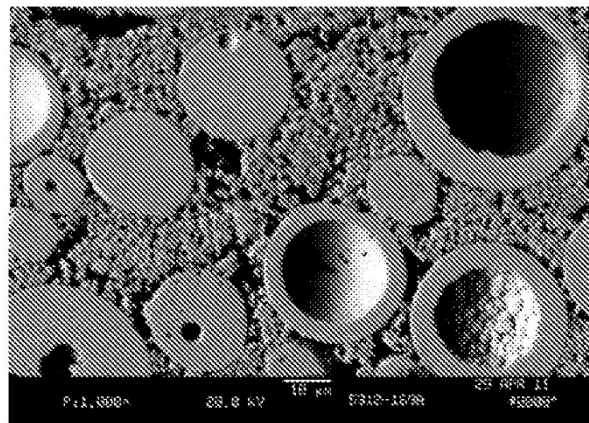


Figura 4

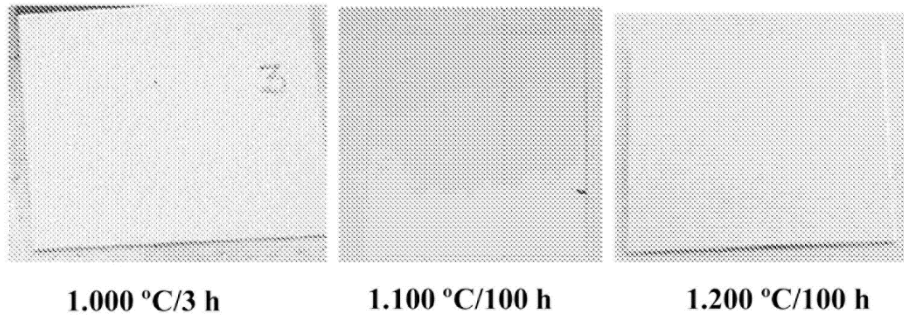


Figura 5

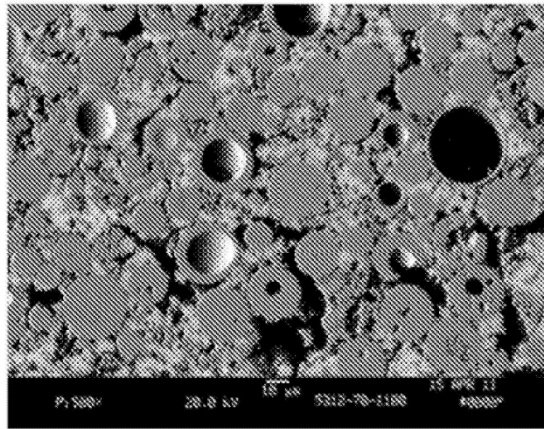


Figura 6

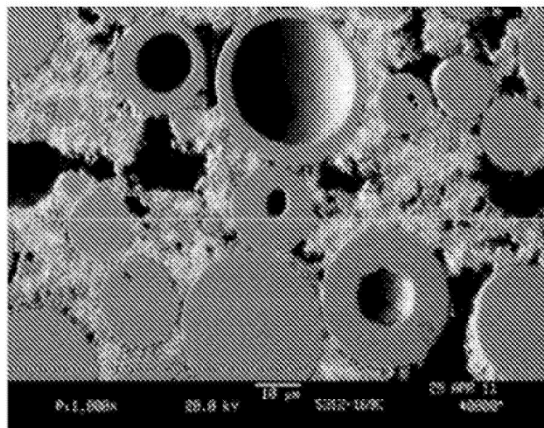


Figura 7

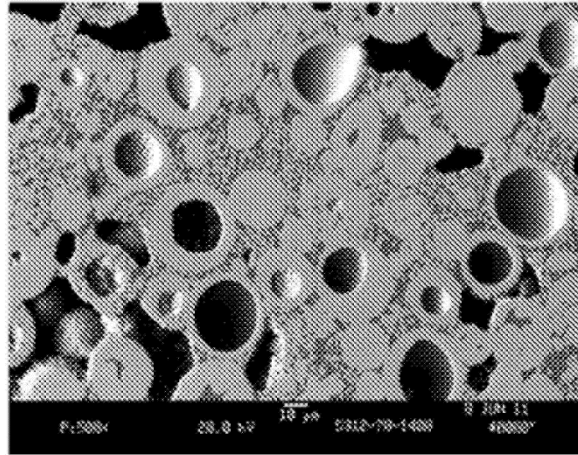


Figura 8

Tal como está -malla 400

1.350 °C/4 h – malla 400

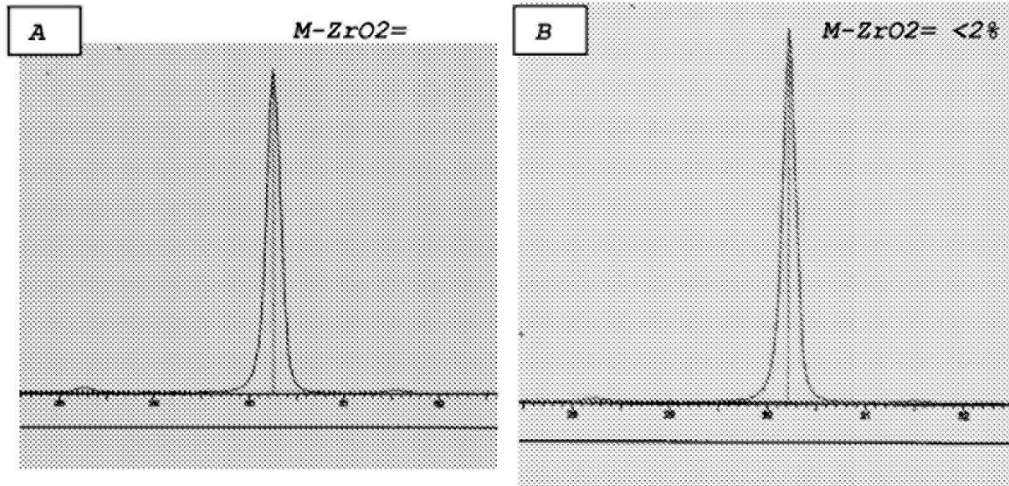


Figura 9