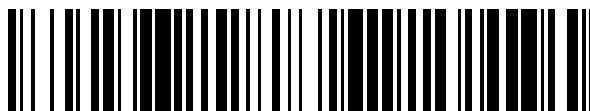


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 688**

51 Int. Cl.:

**C23C 24/08** (2006.01)

**C23C 22/74** (2006.01)

**F01D 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2012 PCT/US2012/041986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2012 E 12730307 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2718480**

54 Título: **Sistema de superposición multicapa para protección térmica y corrosiva de sustratos de superaleaciones**

30 Prioridad:

**13.06.2011 US 201161496270 P**

**06.07.2011 US 201161504865 P**

**11.06.2012 US 201213493593**

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

**10.04.2019**

73 Titular/es:

**PRAXAIR S.T. TECHNOLOGY, INC. (100.0%)**

**441 Sackett Point Road**

**New Haven, CT 06473, US**

72 Inventor/es:

**BELOV, IRINA**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 708 688 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

Sistema de superposición multicapa para protección térmica y corrosiva de sustratos de superaleaciones

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de superposición multicapa térmicamente estable y anticorrosivo apropiado para usar en componentes del motor de turbina y, más en particular, a un sistema de superposición multicapa térmicamente estable y anticorrosivo llano y a un método para producir dicho sistema de superposición  
10 que incluye una capa base formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de óxido de metal dispersas en un aglutinante a base de fosfato, una segunda capa formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmentos de óxidos de metal dispersas en un aglutinante a base de fosfato y una capa de sellado opcional formada por aplicación de una suspensión que comprende un aglutinante a base de fosfato que está sustancialmente libre de pigmentos.

15

Antecedentes

Las superficies de las piezas del motor de la turbina están expuestas a los gases calientes del proceso de combustión de la turbina. Los materiales de superaleación de motores de turbina se seleccionan en función de la  
20 estabilidad a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión. Las superaleaciones conocidas, por ejemplo las superaleaciones a base de níquel como Inconel™ 718, Inconel™ 722 y Udimet™ 720 demuestran una buena resistencia a la oxidación y al daño por corrosión. Sin embargo, incluso estos materiales experimentan degradación en condiciones severas a altas temperaturas. Las reacciones de oxidación y corrosión en la superficie de las partes componentes pueden causar desperdicio de metal y pérdida de la tensión de la pared. La pérdida de metal aumenta  
25 rápidamente las tensiones en la parte respectiva del componente y, en última instancia, puede resultar en un fallo parcial. Las capas protectoras se aplican a estas partes componentes para proteger el tiempo de la degradación por oxidación y corrosión.

Se han sugerido y usado varias capas resistentes a la corrosión y los sistemas de superposición multicapa para  
30 proteger los componentes de los motores de turbina, especialmente las palas del rotor del compresor. La evaluación de los sistemas de superposición de la técnica anterior ha revelado deficiencias generales en cuanto a sus propiedades funcionales y apariencia, así como varios modos de fallo posibles.

Por ejemplo, un sistema de superposición multicapa disponible en comercios de la técnica anterior está diseñado  
35 para temperaturas de servicio más bajas y proporciona una protección efectiva de hasta 649 °C (1200 °F). Sin embargo, este sistema de superposición de la técnica anterior sería propenso a agrietarse y deslaminarse a temperaturas de operación elevadas ( $\geq \sim 704$  °C (1300 °F)) de motores más nuevos si se utilizara en tales motores avanzados. La Fig. 1 muestra el sistema de recubrimiento de deslaminación de la técnica anterior del sustrato Inconel™ 718 expuesto a 760 °C (1400 °F) durante 145 h, que se encuentra a una temperatura significativamente  
40 superior a las temperaturas operativas diseñadas.

Estos sistemas de superposición multicapa se describen, por ejemplo, en los documentos US 2011/0008614 A1 y EP 0 739 953 A2.

45 La Fig. 2 ilustra otros problemas o problemas asociados con los sistemas de superposición multicapa de la técnica anterior. Los sustratos revestidos de la técnica anterior en la Fig. 2 muestran un aspecto de revestimiento "arenoso" (es decir, inclusiones de partículas visibles). Estas inclusiones de partículas se observaron después de la aplicación de capas intermedias y tienden a ser más pronunciadas después de la aplicación de la capa de sellado de la capa. Estos defectos se atribuyeron a la contaminación externa durante la aplicación de la capa, como contaminantes en  
50 el aire, irregularidades de la superficie, etc.

Otro tipo de problemas posibles o problemas que pueden asociarse con los sistemas de revestimiento basados en la técnica anterior son los puntos redondos de 1 mm a 3 mm de diámetro (es decir, "puntos blancos") en algunas partes revestidas con el sistema de superposición de la técnica anterior. Como se ve en la Fig. 2, las "manchas  
55 blancas" aparecen mucho más claras en color que el resto de la cuchilla recubierta y contienen un exceso de material "burbujeado" dentro de la mancha redonda. Estas "manchas blancas" parecen formarse al aplicarse la capa de sellado. Las cuchillas recubiertas que utilizan el sistema de superposición multicapa de la técnica anterior también pueden exhibir un efecto de "marco de imagen" con las capas que se encuentran cerca de los bordes de las cuchillas, lo que conduce a una adhesión de la capa más débil y es probable que se pele el borde. Todos estos  
60 defectos son irregularidades en la superficie de recubrimiento sellada, no sólo reducen la eficiencia aerodinámica de

la cuchilla, sino que también pueden servir como sitios activos para el ataque térmico y corrosivo.

En vista de las preocupaciones y desventajas identificadas anteriormente, existe la necesidad de mejoras continuas en las características de acabado de la superficie, así como el rendimiento térmico y corrosivo de los sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior. Si bien los sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior cumplen con los requisitos y especificaciones de los fabricantes de motores actuales, se necesitan mejoras para su uso con motores más nuevos y más avanzados. Por lo tanto, sería deseable proporcionar un sistema de superposición multicapa que mejore las características de acabado de la superficie de los sistemas de revestimiento de la técnica anterior y posea una estabilidad térmica mejorada en ambientes normales y corrosivos.

#### Sumario de la invención

En un aspecto, la invención se puede caracterizar como un sistema de superposición que comprende: (i) una capa base formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmentos de metal o de óxidos de metal dispersas en un aglutinante a base de fosfato, donde la capa base tiene un espesor de entre aproximadamente 12,7 a 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils); y (ii) una segunda capa formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmentos de óxidos de metal, preferentemente partículas de pigmento de óxido de cromo, dispersas en un aglutinante a base de fosfato, en donde las partículas de pigmentos de óxidos de metal tienen una dispersabilidad mejorada debido a una estrecha distribución del tamaño de partícula y una optimizada área superficial, donde la segunda capa tiene un espesor de entre aproximadamente 2,54 y 25,4 (0,1 a 1,0 mils); el sistema de superposición multicapa de la presente invención demuestra mejores características de estabilidad térmica y corrosiva y de acabado de superficie en comparación con los sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior.

En otro aspecto más, la invención se puede caracterizar como un sistema de superposición que comprende: (i) una capa base formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmento de óxido de aluminio dispersas en un aglutinante a base de fosfato, donde la capa base tiene un espesor de entre aproximadamente 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils); (ii) una segunda capa formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmento de óxido de cromo dispersas en un aglutinante a base de fosfato, en donde las partículas de pigmento de óxido de cromo tienen una estrecha distribución del tamaño de partícula con tamaño de partícula medio (caracterizado como el percentil 50 de la distribución del tamaño de partícula) de entre aproximadamente 0,8 y 2,2  $\mu\text{m}$  y área superficial de las partículas es mayor o igual a aproximadamente 4  $\text{m}^2/\text{g}$ , donde la segunda capa tiene un espesor de entre aproximadamente 2,54 y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 a 1,0 mils); y en donde la rugosidad de la superficie de la capa base y la segunda capa en el sistema de superposición es menor o igual a aproximadamente 0,76  $\mu\text{m}$  (30  $\mu\text{m}$ ). El sistema de superposición multicapa de la presente invención demuestra mejores características de estabilidad térmica en ambientes corrosivos y no corrosivos y de acabado de superficies en comparación con los sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior.

En otro aspecto más, la invención se puede caracterizar como un método o proceso para revestir un sustrato metálico que comprende las etapas de: (i) preparación de la superficie del sustrato metálico; (ii) aplicación de aglutinante a base de fosfato llenado con pigmento cerámico a base de una suspensión al sustrato metálico para formar una capa base, donde la capa base tiene un espesor de entre aproximadamente 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils); (iii) curado del sustrato revestido con la capa base; (iv) preparación de una suspensión que comprende partículas de pigmento de óxido de cromo dispersas en un aglutinante a base de fosfato, en donde las partículas de pigmento de óxido de cromo tienen una estrecha distribución del tamaño de partícula con tamaño de partícula medio (caracterizado como el percentil 50 de distribución del tamaño de partícula) de entre aproximadamente 0,8 y 2,2  $\mu\text{m}$  y el área superficial de las partículas es mayor o igual a aproximadamente 4  $\text{m}^2/\text{g}$ , (v) aplicación de dicha suspensión a la capa base para formar una segunda capa, donde la segunda capa tiene un espesor de entre aproximadamente 2,54 y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 a 1,0 mils); y (vi) curado del sustrato revestido con la capa base y la segunda capa. El sistema de superposición multicapa de la presente invención demuestra mejores características de acabado de superficies y rendimiento térmico en comparación con sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior.

En otro aspecto más, la invención se puede caracterizar como un producto por el proceso en el que el producto es un revestimiento aplicado por medio del proceso que comprende las etapas de: (i) aplicación de un aglutinante a base de fosfato llenado con pigmento de alúmina a base de una suspensión al sustrato metálico para formar una capa base, donde la capa base tiene un espesor de entre aproximadamente 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 y 3,0 mils); (ii) preparación de un aglutinante a base de fosfato llenado con pigmento de óxido de cromo a base de una suspensión, en donde las partículas de pigmento de óxido de cromo tienen una distribución del tamaño de partícula caracterizado

porque el percentil 50 de la distribución de tamaño de partícula es un diámetro de entre aproximadamente 1,0 y 2,0 y el percentil 90 de la distribución de tamaño de partícula no excede un diámetro de aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$ ; y (iii) aplicación del aglutinante de cromato-fosfato llenado con pigmento de óxido de cromo a base de suspensión estable a la capa base para formar una segunda capa que tiene un espesor de entre aproximadamente 2,54 y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 y 1,0 mils). El sistema de superposición multicapa de la presente invención demuestra mejores características de acabado de superficies y rendimiento térmico en comparación con sistemas de superposición multicapa a base de suspensiones de la técnica anterior.

#### Breve descripción de los dibujos

- 10 Los aspectos anteriores y otros aspectos, las características y las ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la descripción siguiente, más detallada, presentada junto con los siguientes dibujos, en los que:
- Fig. 1 muestra un disco de Inconel 718 recubierto con el sistema de superposición multicapa de la técnica anterior, en el que se observó una espalación del revestimiento después de la exposición a 1400 °F durante 145 horas;
- 15 Fig. 2 muestra imágenes de microscopio óptico con una ampliación de 20X del sistema de superposición multicapa de la técnica anterior aplicado a diversos sustratos y que exhibe varios defectos;
- Fig. 3 muestra imágenes de microscopio óptico con una ampliación de 20X de paneles que se revistieron con un sistema de superposición bicapa; sistema de revestimiento de la presente invención, en el que se empleó la suspensión B para producir la segunda capa, para ser consistentemente más suave y más brillantes que los paneles producidos con la suspensión A de la técnica anterior;
- 20 Fig. 4 muestra imágenes SEM con una ampliación de 50X y 1000X y datos de análisis EDS del sistema de superposición bicapa de la técnica anterior que tiene partículas de gran tamaño de pigmento de óxido de cromo "que sobresalen" de la matriz a base de fosfato formada por el aglutinante;
- 25 Fig. 5 muestra imágenes ópticas (20X) y SEM (1000X) y datos de análisis EDS del sistema de superposición tricapa de la técnica anterior que tiene inclusiones "arenosas" de partículas de gran tamaño de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- Fig. 6 muestra imágenes de cuchillas de Udimet 720 revestidas con un sistema de superposición tricapa de la presente invención (muestra 21 A) con un mejor acabado de superficie en comparación con cuchillas de Udimet 720 recubiertas con el sistema de superposición de la técnica anterior (muestra 191).
- 30 Fig. 7 muestra ubicaciones de mediciones del espesor del revestimiento en una parte de superaleación en forma compleja;
- Fig. 8 muestra un ejemplo de micrografías SEM con las mediciones del espesor del sistema de revestimiento de una parte recubierta usando la suspensión B de la presente invención;
- Fig. 9 muestra un gráfico de espesor de revestimiento en diferentes ubicaciones de medición;
- 35 Fig. 10 muestra micrografías SEM de un área de punta de una parte revestida usando la suspensión B y otra parte revestida usando la suspensión A de la técnica anterior;
- Fig. 11 muestra los discos de Inconel 718 revestidos con el sistema de superposición multicapa de la presente invención expuestos a un ambiente térmico elevado de aproximadamente 1400 °F durante 145 horas; y
- 40 Figs. 12A y B muestran ensayos de corrosión en caliente antes y después para diversos sistemas de superposición multicapa.

#### Descripción detallada

Es bien sabido que en el arte los números absolutos medidos para el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula para sistemas de partículas, como los polvos de pigmento y las suspensiones que contienen pigmentos, dependen en gran medida de las pruebas y/o de la técnica de medición y la instrumentación. Por lo tanto, es muy importante destacar que los números de tamaño de partícula D50 y D90 de la presente invención se han obtenido a través de la técnica de difracción láser empleando el analizador de partículas MicroTrac SRA como equipo de medición de partículas. Como se usa en este documento, "D50" se refiere a un tamaño de partícula medio en el que el 50 por ciento de las partículas son más pequeñas y, mientras que el 50 por ciento de las partículas son más grandes que el tamaño medio y "D90" se refiere a un tamaño de partícula en el cual el noventa por ciento de las partículas son más pequeñas que el tamaño de partícula.

También se sabe en la técnica que los números absolutos para el área superficial (SA) de pigmentos en polvo también dependen de la técnica de medición y de la instrumentación. De esta manera, es muy importante destacar que los números de SA de la presente invención se obtuvieron por técnica de absorción de gas nitrógeno con el método BET empleando un sistema de medición Gemini 2360 V4.01.

Las suspensiones también se caracterizaron por su pH, viscosidad, gravedad específica y contenido de sólidos. Estos parámetros, junto con D50 y D90, se controlaron para ensayar la estabilidad y el envejecimiento de las

suspensiones.

Otros métodos de ensayo y equipos se usaron en la presente invención. El espesor de las capas de revestimiento se midió con FisherScope MMS (corriente de Foucault y sondas de inducción magnéticas, según el tipo de sustrato). El acabado de superficies (suavidad Ra) se midió con Mitutoyo SurfTest 301 con un corte de 5,1 mm transversal y de 0,030" (0,76 mm). El brillo de los revestimientos se ensayó con un BYK Gardner Microgloss a 60°. La adhesión de los revestimientos a un sustrato y la adhesión intercapa se ensayaron con una cinta cruzada (según la norma ASTM Standard D3359) y ensayos de dobladura (dobladura de 90° alrededor de un mandril de 6,4 mm de diámetro). Se emplearon microscopía óptica y análisis de SEM / EDS para una investigación detallada de la morfología de la sección transversal y la superficie de los revestimientos, la microestructura y la composición elemental.

Una realización de la invención es un sistema de superposición multicapa apropiado para usar en ambientes hostiles tales como los ambientes asociados con turbomaquinaria. La primera capa del sistema de superposición multicapa, que está en contacto con el sustrato metálico o superficies metálica de la turbomáquina, es un aglutinante inorgánico relleno con pigmento de metal y/o pigmento de óxido de metal, con preferencia, un aglutinante inorgánico relleno con pigmento cerámico, que tiene un espesor de entre aproximadamente 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils). Con mayor preferencia, la primera capa o capa base es aglutinante a base de fosfato relleno con pigmento de óxido de aluminio (por ejemplo, alúmina). Alternativamente, la primera capa puede contener otros pigmentos no metálicos como zirconia, ceria, otros óxidos de metal mixtos y/o sus combinaciones en vez o además del óxido de alúmina.

La primera capa o capa base también puede contener opcionalmente aditivos adicionales tales como tensioactivos, agentes humectantes y otros aditivos convencionales. Además del pigmento cerámico, se pueden incluir otros metales particulados, tales como aluminio, cobre, plata o níquel en la primera capa.

La solución de aglutinante inorgánico asociada con la primera capa es preferentemente una solución de fosfato ácido, con mayor preferencia, incluye compuestos de cromato o sus sales metálicas disueltas en un compuesto de fosfato ácido. Estas soluciones de aglutinante son particularmente útiles debido a su capacidad a polimerizarse bajo un ciclo de secado y de curado y para formar una matriz vítrea continua con buena resistencia mecánica, flexibilidad, así como cierta resistencia corrosiva y térmica.

La primera capa se aplica con un espesor de entre 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils) con un espesor preferible de la primera capa de 20,3 a 33  $\mu\text{m}$  (0,8 a 1,3 mils). El espesor mínimo se determina por una correlación muy fuerte entre rugosidad de la superficie (Ra) y espesor de la capa base: se observó una fuerte reducción en Ra de esta capa base, así como en Ra de todo el sistema de superposición multicapa al lograr un espesor de 20,3  $\mu\text{m}$  (0,8 mils) de la primera capa. El espesor máximo de la capa base se determina en general por un espesor diana o especificado de todo el sistema de superposición multicapa. Es habitual y deseable no aplicar una capa en exceso de requerimiento funcional para el sistema de superposición.

El control de la rugosidad de la superficie de capa base es importante, ya que influye sobre la rugosidad de la superficie tanto de la segunda capa como de la capa de sellado opcional. Con preferencia, la rugosidad de la superficie (Ra) de la capa base debería ser de 0,76  $\mu\text{m}$  (30  $\mu\text{in}$ ) o menos y con mayor preferencia, de 0,508  $\mu\text{m}$  (20  $\mu\text{in}$ ) o menos. Si la rugosidad de la superficie en la capa base es demasiado elevada (por ejemplo, > 0,76  $\mu\text{m}$  (30  $\mu\text{in}$ )), entonces probablemente ocurrirán mayores valores de rugosidad de la superficie en la segunda capa y la capa de sellado opcional. En otras palabras, no son viables o capaces correcciones de la rugosidad de la superficie (es decir, ajustes hacia abajo) durante la aplicación de la segunda capa y una capa de sellado opcional si la rugosidad de la superficie de la capa base es demasiado elevada.

La segunda capa del sistema de superposición multicapa comprende pigmentos de óxido de metal finos de tamaño de partícula prescritos, distribución del tamaño de partícula (PSD) y área superficial (SA). La segunda capa es un aglutinante a base de fosfato relleno con pigmento de óxido de cromo (por ejemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Se puede usar cualquier aglutinante a base de fosfato como se conoce en la técnica. Con preferencia, el aglutinante a base de fosfato es cromato-fosfato. El aglutinante de cromato-fosfato de la segunda capa comprende en general compuestos de cromato o sus sales metálicas disueltas en un compuesto de fosfato ácido. La segunda capa se aplica a la primera capa hasta un espesor de entre aproximadamente 2,54 y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 y 1,0 mils).

Las partículas de pigmento de óxido de cromo tienen un PSD estrecho con un tamaño de partícula medio D50 (caracterizado como el percentil 50 de PSD) de entre aproximadamente 0,8 y 2,2  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula excesivo D90 (caracterizado como el percentil 90 de PSD) que no excede aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$ . El SA de las partículas es de al menos 4  $\text{m}^2/\text{g}$  a 5  $\text{m}^2/\text{g}$  y con mayor preferencia, de aproximadamente 6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las propiedades de partículas de pigmento de óxido de cromo de la realización preferida (denotada como polvo II) se muestran en la

Tabla 1. A modo de comparación, el sistema de superposición multicapa de la técnica anterior tiene la segunda capa que comprende partículas de pigmento de óxido de cromo con un tamaño de partícula medio D50 de 2,5  $\mu\text{m}$ , un tamaño de partícula excesivo D90 de 3,5 a 3,7  $\mu\text{m}$  y SA de 3,0 a 3,5  $\text{m}^2/\text{lg}$  (denotado como polvo I en la Tabla 1)

5

Tabla 1. Polvos de pigmento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  seleccionados

Polvo de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	D50, $\mu\text{m}$	D90, $\mu\text{m}$	Sa, $\text{m}^2/\text{lg}$	pH
Polvo I	2,5	3,7	3	7,5
Polvo II	1,7	2,6	6	6,5

Las suspensiones correspondientes se prepararon empleando estos polvos (cinco muestras de suspensión repetidas para cada polvo); estas suspensiones se mencionan más abajo como suspensión A (suspensión de la técnica anterior) y suspensión B (suspensión de la presente invención). Es importante notar que la dispersión del polvo I en la suspensión A requería una etapa de molienda de bolas más larga, mientras que el polvo II producía una muy buena dispersión en la suspensión B después de menos de 30 minutos de mezcla de alto cizallamiento. Ambas suspensiones fueron tamizadas a través de una malla 500 antes de la aplicación del revestimiento. Esto simplifica y acorta obviamente el proceso de producción de la suspensión y, de esta manera, es una ventaja práctica importante para una producción en gran escala.

15

Los resultados del tamaño de las partículas de las suspensiones A y B preparadas, después del tamizado, se presentan en la Tabla 2; se observó una muy buena repetibilidad de muestra a muestra para D50 ( $\pm 0,3 \mu\text{m}$ ) y D90 ( $\pm 0,5 \mu\text{m}$ ). Como se ve a partir de los datos, el empleo de partículas de polvo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con menor tamaño de partícula medio D50 y tamaño de partícula excesivo D90 daba como resultado la suspensión de la segunda capa que también tenía un menor tamaño de partícula medio y menor tamaño D90 de partículas de gran tamaño.

20

Tabla 2. Tamaños de partículas de suspensiones y correspondiente rugosidad y brillo de los revestimientos

Suspensión	D50, $\mu\text{m}$	D90, $\mu\text{m}$	Paneles revestidos	Ra, $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{in}$ )	Brillo, %
A	6,1	11,0	Grupo A	0,53 (21)	7
B	4,3	8,1	Grupo B	0,38(15)	30

La Tabla 2 también presente rugosidad y brillo de las partes revestidas con un sistema de superposición bicapa de la siguiente manera. Se revistieron paneles de acero de 2 pulgadas x 4 pulgadas (acero al carbón 1010, tres paneles replicados para cada muestra de suspensión preparada) se recubrieron con la capa base ( $\sim 25 - 30 \mu\text{m}$  de espesor), se secaron y se curaron a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 0,5 hr y luego se pulverizó con las suspensiones A (en los paneles del grupo A) o B (en los paneles del grupo B). Los paneles revestidos luego se secaron y se curaron a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 0,5 hr para formar la segunda capa de un sistema de superposición bicapa. El espesor de la segunda capa se dirigió a  $5-7 \mu\text{m}$ .

30

Como se ve de estos datos, los paneles que se recubrieron con la suspensión B eran consistentemente más suaves y más brillantes que los paneles revestidos con la suspensión A. Los datos de microscopía óptica (Fig. 3) también confirmaron estos resultados. La superficie de los paneles del grupo A parecía más rugosa y también tenía un aspecto "arenoso" (es decir, mostraba algunas inclusiones de partículas aisladas). Los datos de análisis SEM / EDS (Fig. 4) demostraban que estas inclusiones eran partículas de pigmento de óxido de cromo de gran tamaño "que sobresalían" de esta matriz de fosfato formada por el aglutinante. También se halló que estas inclusiones de partículas en el revestimiento resultaban de la presencia de partículas de pigmento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de gran tamaño en la suspensión, mientras que la reducción del tamaño de partícula excesivo D90 de la suspensión resultada en una reducción significativa en la cantidad de inclusiones de partículas en el revestimiento.

40

Estas partículas de óxido de cromo de gran tamaño causaban un aspecto "arenoso" incluso más fuerte en el sistema de superposición tricapa que emplea, sobre la parte superior de una segunda capa, una capa adicional y opcional de una capa de sellado; la capa de sellado que comprende un aglutinante de cromato-fosfato sustancialmente libre de pigmentos. El sellador se puede aplicar sobre el revestimiento de la segunda capa hasta un espesor mínimo de aproximadamente 0,05 a 0,1 mils (aproximadamente  $1 - 2,5 \mu\text{m}$ ).

45

En la Fig. 5, se muestran imágenes ópticas (20X) y SEM (1000X) de un panel de ensayo de acero con el sistema de superposición tricapa de la técnica anterior aplicado. En base a los resultados de análisis EDS de las partículas

destacadas, parece tener un contenido de Cr significativamente mayor y un contenido Mg y P muy reducido en comparación con la matriz circundante en general. Específicamente, la partícula destacada muestran en porcentaje en peso, un contenido de Cr del 54,8%; un contenido de Mg del 2,7%; un contenido de O del 35,8%; y un contenido de P del 5,4%, mientras que la matriz circundante mostraba un contenido de Cr medido del 6,7%; un contenido de Mg del 10,9%; un contenido de O del 53,2%; y un contenido de P del 28,0%.

En base a las imágenes de la Fig. 5 junto con el análisis de EDS asociado, parece que cualquier partícula de mayor tamaño de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presente en el revestimiento aplicado no se puede recubrir por completo con la capa de sellado de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espesor. La comparación del contenido de Cr en las partículas de gran tamaño con la matriz circundante indica que estas partículas de gran tamaño sobresalen de la superficie y tienen una cobertura significativamente reducida por la capa de sellado en comparación con otras partes del recubrimiento en las diversas regiones de matriz. Por otra parte, la diferente reflectancia de la matriz vítrea de capa de sellado y las partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobresalientes hacen visualmente distintas a estas partículas de gran tamaño y crea, así, un aspecto más "arenoso" del revestimiento después de la aplicación de la capa de sellado.

Según el tamaño de las partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de gran tamaño, su cobertura por la capa de sellado varía (por ejemplo, mayor grado de cobertura para partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  más pequeñas y menor grado de cobertura para partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  más grandes). Sin embargo, debido a la protrusión de las partículas de la superficie, la capa de sellado sobre la parte superior de las partículas siempre será más delgada que el resto de la matriz. Así, al reducir la cantidad y el tamaño de las partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de gran tamaño en la suspensión tiene un efecto general sobre la calidad de todo el sistema de superposición.

Se halló que, al emplear óxido de cromo con un tamaño de partícula y PSD de la presente invención, permite defectos significativamente reducidos y mejor acabado de la superficie del sistema de superposición multicapa, es decir, reducida rugosidad y mayor brillo. La Fig. 6 muestra la cuchilla de Udimet 720 revestida con un sistema de superposición tricapa de la presente invención (muestra 21A:  $R_a$  típica = 0,254-0,381  $\mu\text{m}$  (10 - 15  $\mu\text{in}$ ), % de brillo normal = 75 - 80%) con un mejor acabado de superficie en comparación con la cuchilla de Udimet 720 revestida con el sistema de superposición de la técnica anterior (muestra 191:  $R_a$  normal = (0,483-0,559  $\mu\text{m}$  (19 -22  $\mu\text{in}$ ), % de brillo normal = 40 - 50%).

La segunda capa también puede contener aditivos adicionales tales como tensioactivos, inhibidores de la corrosión, modificadores de la viscosidad, agentes humectantes y otros aditivos convencionales para aumentar la oxidación y la protección de la corrosión del sistema de superposición, así como para proporcionar mejores propiedades de aplicación y estéticas. Además del pigmento de óxido de cromo, se pueden incluir otros pigmentos de óxidos de metal particulados en la segunda capa.

También se observó que la suspensión de la presente invención (suspensión B en la Tabla 2) proporciona consistentemente una mayor capacidad de pulverización y una cobertura más uniforme de la segunda capa sobre la capa base del sistema de revestimiento en comparación con la suspensión de la técnica anterior (suspensión A en la Tabla 2). Esto es obviamente una ventaja práctica importante en un proceso de producción en gran escala, en especial cuando se deben revestir partes en forma compleja y cuando cualquier falta de uniformidad de los bordes y el "encuadre de la imagen" del recubrimiento crean el potencial de una falla de servicio a través del agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento en los bordes durante el curado y la vida útil de una pieza recubierta. Estas observaciones visuales se confirmaron por un estudio comparativo SEM de la unidad de espesor del revestimiento en dos partes rectangulares en forma compleja de superaleación denominadas como Parte 4-196 y Parte 21-197, donde la segunda capa se aplicó usando las suspensiones A (técnica anterior) y B (presente invención), de modo correspondiente.

De acuerdo con las especificaciones de estos componentes, se ensaya el espesor total del sistema de revestimiento aplicado en una ubicación sobre un lado de la parte rectangular. Así, para investigar la uniformidad del espesor del revestimiento respecto del largo de la parte desde un extremo hasta el otro, se ha realizado una sección transversal vertical a través de la ubicación de prueba; las muestras se montaron en epoxi, se pulieron y se examinaron por SEM. Las mediciones del espesor del revestimiento se realizaron en ampliaciones de 1000X y 2000X en las ubicaciones mostradas en la Fig. 7. La Fig. 8 muestra un ejemplo de micrografías de SEM con las mediciones del espesor del sistema de revestimiento. Los resultados para todas las áreas medidas por SEM se resumen con un gráfico mostrado en la Fig. 9. Como se ve de estos datos, en las ubicaciones alejadas de la punta de una pieza, ambas partes tienen similares espesores de revestimiento en el intervalo de 18-30  $\mu\text{m}$  siendo el revestimiento más grueso en el área de un pedestal. Sin embargo, hay una gran diferencia en la uniformidad de cobertura del revestimiento en el área de la punta de las partes: Parte 21-197 que emplea la suspensión B (de la presente invención) tiene una capa de revestimiento más bien uniforme sobre su punta, mientras que la punta de la parte 4-

196 derivada de la suspensión A (de la técnica anterior) tiene un área desnuda prácticamente sin revestimiento sobre ella, cerca de un área con un revestimiento relativamente grueso (Figs. 9, 10).

El sistema de superposición multicapa descrito con anterioridad se usó exitosamente para proporcionar una superposición de alta calidad que proteja las superficies de metal y de aleación de metales de la oxidación y la corrosión, en particular temperaturas altas o moderadamente altas. De modo más importante, se halló inesperadamente que el presente sistema de superposición multicapa exhibe una dramática mejora de la estabilidad térmica en comparación con la superposición de la técnica anterior. Este rendimiento térmico mejorado de todo el sistema de superposición multicapa se produce en general cuando la segunda capa del sistema de superposición multicapa se aplica con una suspensión que emplea partículas de pigmento de óxido de cromo con un tamaño de partícula medio D50 de entre aproximadamente 0,8 y 2,2  $\mu\text{m}$ , con preferencia, de entre 1,2 y 1,8  $\mu\text{m}$ , tamaño de partículas excesivo D90 que no excede aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$ , con preferencia, que no excede aproximadamente 2,0 a 2,8 micrones, mientras que SA de las partículas es de al menos 4  $\text{m}^2/\text{g}$  y con mayor preferencia, de al menos 6  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Como se muestra en la Fig. 11, los discos de Inconel 718 recubiertos con el presente sistema de superposición multicapa con un espesor de sistema de superposición total en el intervalo de aproximadamente 30,5 a 35,6  $\mu\text{m}$  (1,2 a 1,4 mils) y expuestos a un ambiente térmico elevado de aproximadamente 760 °C (1400 °F) durante 145 horas preservaron al sistema de superposición sin ningún signo visible de espalación. Los discos de Inconel 718 mostrados están en contraste con el disco de Inconel 718 con el sistema de superposición multicapa de la técnica anterior aplicado y mostrado en la Fig. 1 que exhibe una significativa espalación, destacando de esta manera el mayor rendimiento térmico del sistema de superposición multicapa de la presente invención.

También se halló inesperadamente que el presente sistema de superposición multicapa exhibe una mejora dramática de estabilidad corrosiva en caliente, como se evidencia en una prueba realizada a aproximadamente 760 °C (1400 °F) durante 600 horas mientras se exponía a un ambiente corrosivo de mezcla de  $\text{CaSO}_4$  + negro de carbono. Como se ve en las Figs. 12A y 12B, se muestran nueve (9) pasadores de muestra de Udimet 720, donde las muestras L representan un pasador desnudo no recubierto; las muestras J, P, I y M que representan pasadores recubiertos con el presente sistema de superposición multicapa que emplea la suspensión B de la presente invención para producir la segunda capa en el sistema tricapa; y pasadores de muestra G, H, K y O recubiertos con los sistemas de superposición multicapa de la técnica anterior (suspensión A empleada para producir la segunda capa). La Fig. 12A muestra los pasadores antes del ensayo de corrosión, mientras que la Fig. 12B muestra imágenes de los pasadores después de la exposición a un ambiente corrosivo caliente con contenido de mezcla de  $\text{CaSO}_4$  + negro de carbono a una temperatura de aproximadamente 760 °C (1400 °F) durante 600 horas. Al comparar el pasador no recubierto con los pasadores con el sistema de superposición multicapa a base de la suspensión de la técnica anterior y pasadores recubiertos con el sistema de superposición multicapa a base de la presente suspensión destaca el mejor rendimiento térmico y el rendimiento corrosivo del presente sistema de superposición multicapa.

La composición de suspensión para la capa base se puede aplicar de un modo convencional a la superficie de metal o de aleación de metales por revestir. En general, es deseable desengrasar la parte por revestir, limpiarla a fondo con abrasivo y aplicar la capa por cualquier medio apropiado, como pulverización, cepillado, inmersión, hilado por inmersión, etc., El sustrato revestido luego se seca y posteriormente se cura a una temperatura de aproximadamente 340 °C a 350 °C durante 15 a 30 minutos o más tiempo. El curado se puede llevar a cabo a mayores o menores temperaturas, si se desea. La suspensión se aplica preferentemente en al menos dos capas o pasadas, donde cada pasada deposita una capa de aproximadamente 2,54 a 6,35  $\mu\text{m}$  (0,1 mils a 0,25 mils) de espesor y con mayor preferencia, un total de cuatro capas o más para lograr un espesor total de la capa base de entre aproximadamente 12,7 y aproximadamente 76,2 micrones (0,5 mils a aproximadamente 3,0 mils). El secado de la capa base se lleva a cabo con preferencia a aproximadamente 80 °C durante 15 a 30 minutos. El curado de la capa base se produce preferentemente a 345 °C (650 °F) durante aproximadamente 30 minutos. También se prefieren condiciones de mayor humedad del 50% de humedad o más para aplicar la capa base.

La composición de suspensión para la segunda capa se puede aplicar a la capa base por cualquier medio apropiado, como por pulverización, cepillado, inmersión, hilado por inmersión, etc. La capa intermedia luego se seca y posteriormente se cura a una temperatura de aproximadamente 340 °C y 350 °C durante 15 a 30 minutos o más. La suspensión se aplica preferentemente en una a cuatro capas o pasadas, donde cada pasada o capa deposita una capa de entre aproximadamente 2,54  $\mu\text{m}$  y 6,35  $\mu\text{m}$  (0,1 mils a 0,25 mils) de espesor para lograr un espesor total de la segunda capa de entre aproximadamente 2,54  $\mu\text{m}$  y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 mils a aproximadamente 1,0 mils). El secado de la segunda capa se lleva a cabo en general a aproximadamente 80 °C (175 °F) durante 15 a 30 minutos, seguido por el curado de la segunda capa a 345 °C (650 °F) durante aproximadamente 30 minutos.



Opcionalmente, la composición de suspensión de capa de sellado se aplica luego sobre la segunda capa en un espesor mínimo de aproximadamente 1,27 a 2,54  $\mu\text{m}$  (0,05 a 0,1 mils). La suspensión de capa de sellado se aplica preferentemente en dos o más revestimientos o capas, donde cada capa tiene un espesor de entre 0,508 y 6,35  $\mu\text{m}$  (0,02 mils a 0,25 mils) para lograr un espesor mínimo de la capa de sellado de aproximadamente 1,27 a 2,54  $\mu\text{m}$  (0,05 a 0,1 mils). El secado de la capa de sellado se lleva a cabo en general a aproximadamente 80 °C durante 15 a 30 minutos, seguido por su curado a 345 °C (650 °F) durante aproximadamente 30 minutos.

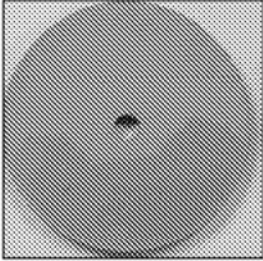
A partir de lo anterior, se ha de apreciar que la presente invención proporcione así un sistema de superposición multicapa a base de una suspensión que comprende una capa base formada a partir de un aglutinante de cromato-fosfato relleno con pigmento cerámico a base de una suspensión, una segunda capa formada a partir de un aglutinante de cromato-fosfato relleno con pigmento de óxido de metal u óxido cerámico a base de una suspensión y, opcionalmente, una capa de sellado formada a partir de un aglutinante de cromato-fosfato sustancialmente libre de pigmentos.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de superposición multicapa para un sustrato metálico que comprende:
- 5 una capa base formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmentos de metal o de óxidos de metal dispersas en un aglutinante a base de fosfato, donde la capa base tiene un espesor de entre 12,7 y 76,2  $\mu\text{m}$  (0,5 a 3,0 mils); y una segunda capa formada por aplicación de una suspensión que comprende partículas de pigmentos de óxidos de metal dispersas en un aglutinante a base de fosfato, donde la segunda capa tiene un espesor de entre 2,54 y 25,4  $\mu\text{m}$  (0,1 a 1,0 mils);
- 10 en donde las partículas de pigmentos de óxidos de metal dispersas en el aglutinante a base de fosfato también comprende partículas de pigmento de óxido de cromo dispersas en el aglutinante a base de fosfato; y en donde las partículas de pigmento de óxido de cromo tienen un tamaño de partícula medio de entre 0,8 y 2,2  $\mu\text{m}$ , en donde la estrecha distribución del tamaño de partícula se caracteriza porque el percentil 50 de la distribución de tamaño de partícula tiene un diámetro de entre 1,0 y 2,0  $\mu\text{m}$  y el percentil 90 de la distribución de tamaño de
- 15 partícula tiene un diámetro menor o igual a 3,0  $\mu\text{m}$ ; y en donde el área superficial optimizada de las partículas de pigmento de óxido de cromo es mayor o igual a 4  $\text{m}^2/\text{g}$ .
2. El sistema de superposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, una capa de sellado que comprende un aglutinante a base de fosfato sustancialmente libre de pigmentos, donde la
- 20 capa de sellado tiene un espesor mayor o igual a 1,27  $\mu\text{m}$  (0,05 mils).
3. El sistema de superposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la capa de sellado tiene un espesor de 2,54  $\mu\text{m}$  (0,1 mils) o mayor.
- 25 4. El sistema de superposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la rugosidad de la superficie de cada capa en el sistema de superposición multicapa es menor o igual a 0,762  $\mu\text{m}$  (30  $\mu\text{in}$ ).
5. El sistema de superposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aglutinante a base de fosfato de la capa base es cromato-fosfato.
- 30 6. El sistema de superposición multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aglutinante a base de fosfato de la segunda capa es cromato-fosfato.

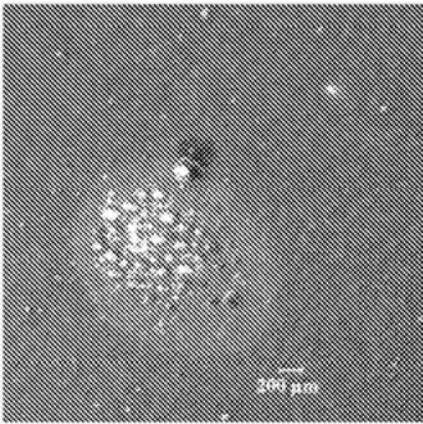
**Figura 1. Sistema de superposición multicapa de la técnica anterior sobre un sustrato de Inconel 718: ensayo de estabilidad térmica a 1400 °F/145 horas**



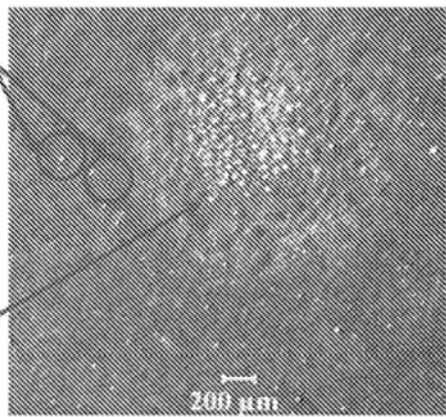
**Espalación observada**

**Figura 2. Defectos típicos del sistema de superposición de la técnica anterior (microscopio óptico 20X):**

**En el panel de acero**



**en cuchilla de Udimet 720**

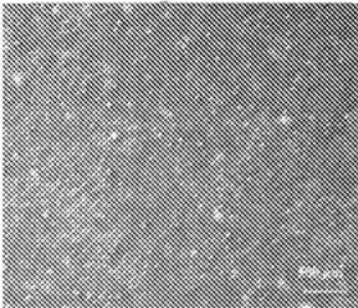


**“Arenoso”**

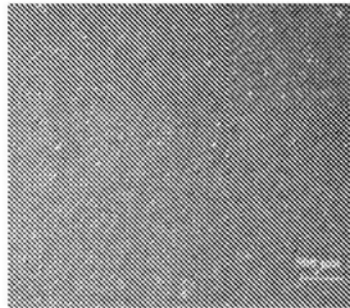
**“Manchas blancas”**

**Figura 3. Sistema de revestimiento en paneles de acero 1010: microscopía óptica (20X)**

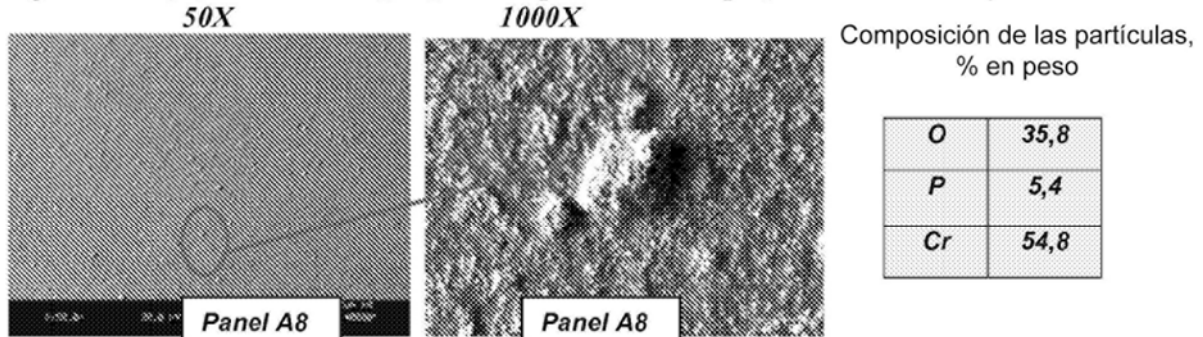
**Grupo A**



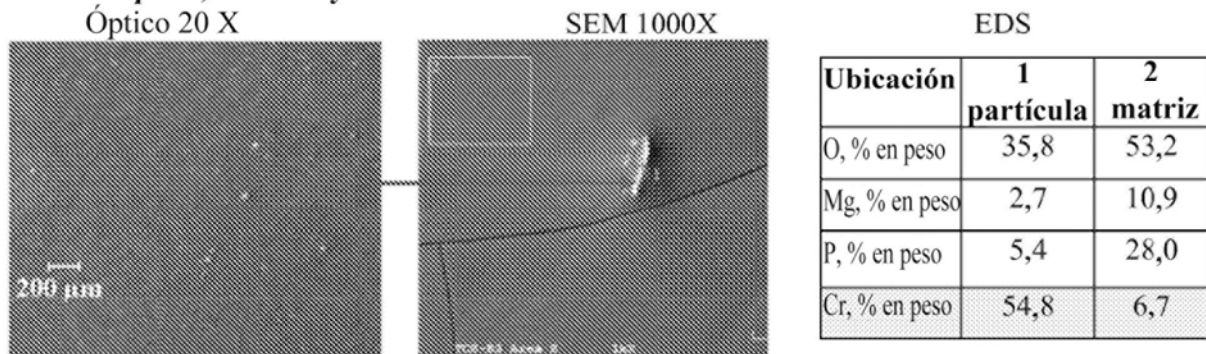
**Grupo B**



**Figura 4. Sistema de revestimiento en el panel del Grupo A: análisis SEM y EDS**

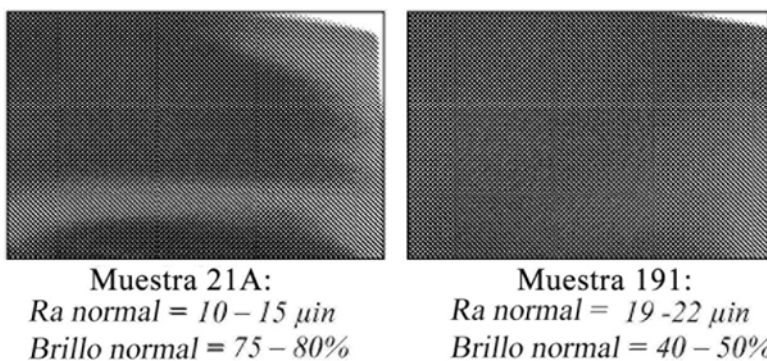


**Figura 5. Sistema de superposición multicapa de la técnica anterior en un panel de acero: análisis óptico, de SEM y EDS**

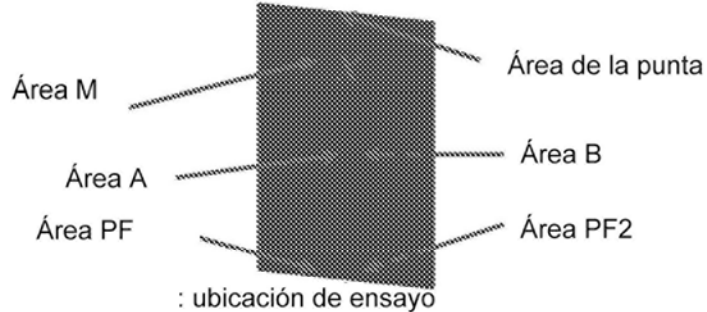


Los datos mostraron que las inclusiones “arenosas” en la superposición son partículas de gran tamaño de  $Cr_2O_3$

**Figura 6. Sistema de superposición multicapa en cuchillas Udimet 720: presente invención (muestra 21A) vs. técnica anterior (muestra 191)**

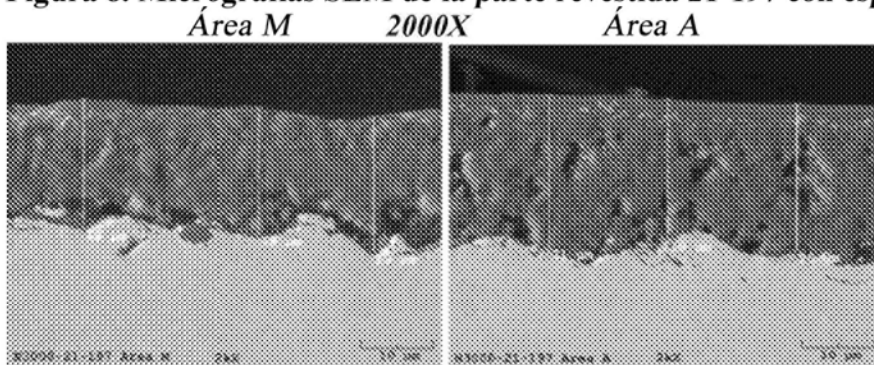


**Figura 7. Diagrama de una parte de superaleación revestida que muestra ubicaciones de medición de espesor**

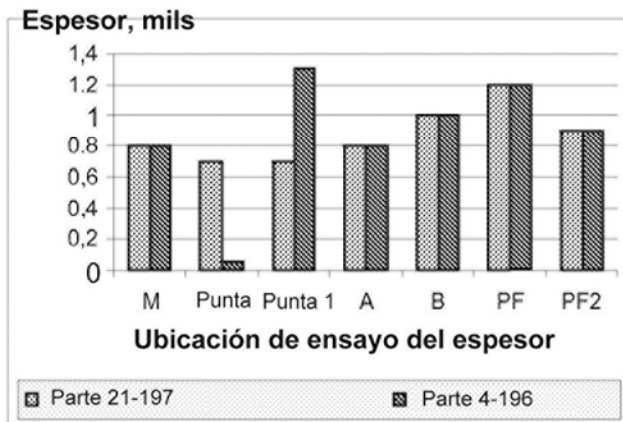


Área de la punta: punta de la parte  
 Área A: centro de la parte a un lado de la parte  
 Área B: opuesta al área M, otro lado de la parte  
 Área PF: pedestal de la parte  
 Área PF2: pedestal del otro lado de la parte

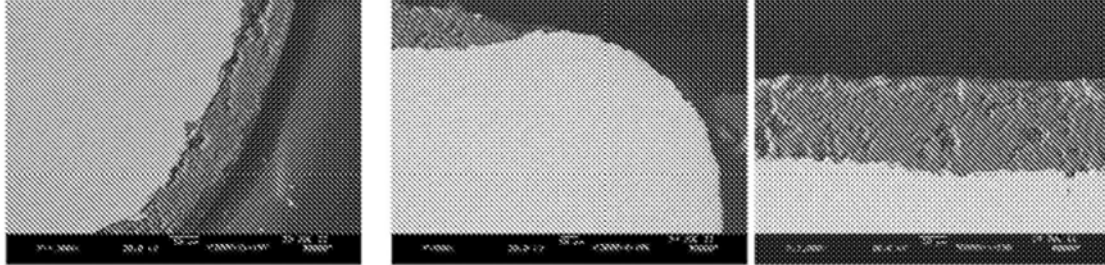
**Figura 8. Micrografías SEM de la parte revestida 21-197 con espesor medido**



**Figura 9. Espesor del sistema de revestimiento en diferentes áreas en las partes**



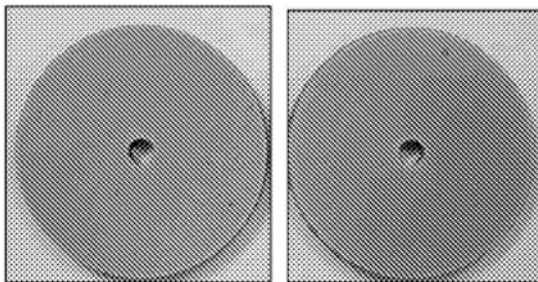
**Figura 10. Micrografías SEM del área de la punta en la parte 21-197 y la parte 4-196 (1000X)**



Parte 21-197 (suspensión B de la presente invención): el área de la punta tiene un revestimiento muy uniforme

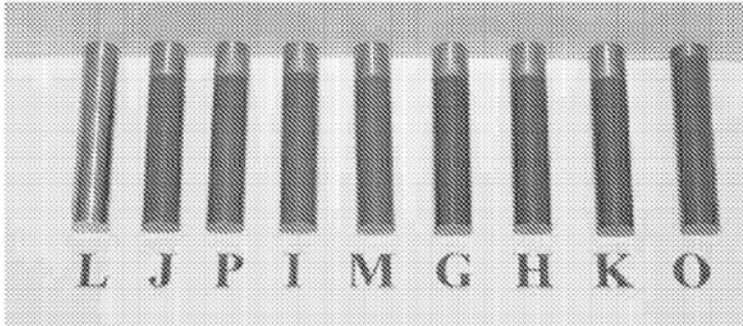
Parte 4-196 (suspensión A de la técnica anterior): el área de la punta tiene una mancha desnuda cerca de la mancha con revestimiento grueso

**Figura 11. Sistema de superposición multicapa de la presente invención sobre sustrato de Inconel 718: ensayo de estabilidad térmica a 1400 °F/145 horas**

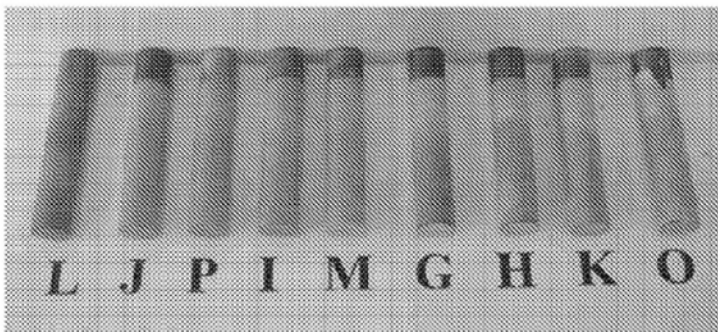


**Ninguna espalación sobre la superposición**

**Figura 12. Sistema de superposición multicapa con diferentes suspensiones de capa intermedia en pasadores de Udimet 720: antes y después de la prueba de corrosión en caliente**



**Pasadores recubiertos:**  
J, P, I, M – sistema de superposición de la presente invención  
G, H, K, O – sistema de superposición de la técnica anterior  
L – pasador desnudo



**Pasadores después de la prueba**