



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 302 907**

(51) Int. Cl.:  
**C23C 4/10** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03405765 .3**

(86) Fecha de presentación : **24.10.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1422308**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

(54) Título: **Polvo de proyección para la producción por proyección térmica de una capa termoaislante resistente a elevadas temperaturas.**

(30) Prioridad: **22.11.2002 EP 02406010**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.08.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2008**

(73) Titular/es: **Sulzer Metco (US) Inc.**  
**1101 Prospect Avenue**  
**Westbury, New York 11590, US**

(72) Inventor/es: **Damani, Rajiv J. y**  
**Honegger, Kaspar**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 302 907 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Polvo de proyección para la producción por proyección térmica de una capa termoaislante resistente a elevadas temperaturas.

La invención se refiere a un polvo de proyección para la producción de una capa termoaislante resistente a elevadas temperaturas de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. También se refiere a un método para la producción del polvo de proyección de acuerdo con la invención.

Mediante un método de proyección térmica y usando el polvo de proyección de acuerdo con la invención se puede recubrir un sustrato con una capa termoaislante, donde el sustrato es, a modo de ejemplo, una materia prima del que se produce el álabe de una rueda de turbina de gas. Una capa termoaislante de este tipo se denomina de forma resumida TBC ("Thermal Barrier Coating"). El sustrato sobre el que se proyecta el TBC ya puede estar recubierto con un recubrimiento parcial de uno o varios estratos, particularmente una imprimación. Como material de recubrimiento se usa al menos una sustancia funcional termoaislante que, por un lado, presenta una conductividad térmica marcadamente menor que el sustrato y, por otro lado, forma una fase químicamente y térmicamente estable a las elevadas temperaturas.

El documento US-A-4996117 describe un polvo de proyección con las características enumeradas en el preámbulo de la reivindicación 1, cuyas partículas presentan particularmente una microestructura con forma de glomérulos, formada respectivamente por una pluralidad de granos adheridos entre sí. Un polvo de proyección adicional que se conoce a partir del documento US-A-5722379 se compone de partículas que comprenden un núcleo que se puede degradar térmicamente y dos envolturas de una sustancia funcional termoaislante o un material de adhesión. Durante una proyección térmica de estas partículas se produce un recubrimiento con microestructura a modo de glomérulos.

Las características de un recubrimiento del tipo TBC, su posible composición así como problemas con respecto al envejecimiento de este recubrimiento, se conocen a partir del documento EP-A- 1 225 251. En esta publicación, la importancia principal se dirige a recubrimientos con microestructuras columnares que se pueden producir mediante métodos en los que se evapora la sustancia funcional, ventajosamente YSZ (óxido de circonio que está estabilizado con óxido de itrio) y se condensa sobre la superficie que se tiene que recubrir. Tales métodos son, a modo de ejemplo, métodos PVD o de bombardeo iónico. Los recubrimientos no columnares que también se describen en el documento EP-A- 1 225 251 se obtienen en métodos de proyección térmicos a partir de mezclas adecuadas de polvos. Durante el método de proyección térmica se produce una microestructura anisótropa, heterogénea, con granos con forma de plaquitas en cuyos límites se presentan microporos, particularmente también microporos con forma de hendidura.

El documento EP-A- 1 225 251 detalla el envejecimiento de los recubrimientos: la conductividad térmica relativamente baja del TBC se basa en heterogeneidades de la microestructura que se producen por una pluralidad de granos cristalinos, donde las zonas de borde entre los granos es determinante. En estas zonas de borde la densidad local es menor que en el interior de los cristales. Los microporos y los defectos de red en el interior de los granos también contribuyen disminuyendo la conductividad térmica. Los procesos de envejecimiento son densificaciones de la microestructura que se producen con elevadas temperaturas debido a una sinterización, de hecho, un crecimiento homogeneizante de los microporos en los límites de los granos. La conductividad térmica, que debe mantenerse pequeña en la medida de lo posible, aumenta con una densificación creciente. Las contaminaciones que se dan por silicio, titanio, hierro, níquel, sodio, litio, cobre, manganeso, potasio y/o óxido de algunos de estos elementos tienen como consecuencias fases amorfas que forman películas delgadas en los límites de los granos. Tales fases amorfas fomentan la homogenización del recubrimiento debido a una sinterización de los granos. Con aditivos adecuados se pueden interrumpir, evitar o al menos ralentizar los procesos de homogenización. Un aditivo de este tipo es el óxido de aluminio, que está presente en forma de cristalitas precipitadas. Las mismas se pueden unir a las contaminaciones que se han mencionado y además fijar los microporos que se sitúan entre los granos. El óxido de aluminio adsorbe silicatos de las películas que unen granos adyacentes. De este modo se producen entre granos adyacentes espacios vacíos con forma de hendidura que representan barreras para un transporte de calor.

Es objetivo de la invención proporcionar un polvo de proyección para un recubrimiento del tipo TBC cuya heterogeneidad, que se relaciona con la conductividad térmica, sea bastante marcada y resistente al calor. Este objetivo se resuelve por el polvo de proyección definido en la reivindicación 1 y un método para la producción de este polvo de proyección de acuerdo con la reivindicación 7.

El polvo de proyección se puede usar para la producción de una capa termoaislante resistente a elevadas temperaturas. Este TBC se puede producir sobre un sustrato mediante un método de proyección térmica. El sustrato ya puede estar recubierto con un recubrimiento parcial de uno o varios estratos, particularmente una imprimación. Se usa al menos una sustancia funcional termoaislante que, por un lado, presenta una menor conductividad térmica que el sustrato, y por otro lado, forma a las elevadas temperaturas una fase químicamente y térmicamente estable. El polvo de proyección comprende partículas que comprenden respectivamente una microestructura a modo de glomérulos, que se forma por una pluralidad de granos adheridos entre sí. Estos granos se componen de la sustancia funcional o las sustancias funcionales. Se presenta al menos un componente adicional de un aditivo o varios aditivos. Este componente adicional está distribuido de forma muy dispersa sobre las superficies de los granos de la sustancia funcional, es decir,

## ES 2 302 907 T3

principalmente en sus zonas de borde. El componente adicional ejerce en la forma dada o en una forma transformada un efecto inhibitorio o de interrupción con respecto a compuestos de sinterización que se pueden formar entre los granos de sustancia funcional a elevadas temperaturas.

5 El polvo de proyección de acuerdo con la invención comprende microestructuras producidas de forma dirigida de sus partículas. Estas microestructuras se mantienen al menos parcialmente durante una aplicación por proyección térmica y conducen de este modo a una heterogeneidad muy marcada que está unida a una baja conductividad térmica. Esta heterogeneidad tiene la resistencia requerida gracias a aditivos adecuados o gracias a sustancias que se han producido debido a una transformación de los aditivos.

10 Las reivindicaciones dependientes 2 a 6 se refieren a realizaciones ventajosas del polvo de proyección de acuerdo con la invención. Un método para la producción del polvo de proyección de acuerdo con la invención es objeto de las reivindicaciones 7 a 9.

15 A continuación se explica la invención mediante los dibujos. Se muestra:

En la Figura 1, una ilustración de la microestructura que tiene una partícula del polvo de proyección de acuerdo con la invención, y

20 En la Figura 2, una representación esquemática de una partícula entera

El polvo de proyección de acuerdo con la invención se compone de partículas 1 o comprende las mismas. Las partículas 1 tienen respectivamente una microestructura a modo de glómulo 2, como se ilustra en la Figura 1. La Figura 2 muestra representado de forma esquemática un corte transversal por una partícula entera 1, que presenta una zona de borde 10 entre dos superficies 11 y 12 indicadas con un trazo de rayas y puntos. La superficie 11 es la superficie de la partícula 1. La microestructura 2 se indica en un sitio en la parte interna de la partícula 1. La partícula 1 se compone de una pluralidad de granos 3 adheridos entre sí. En las superficies 30 de los granos 3, donde se ponen en contacto con granos adyacentes, los microporos producen zonas de borde pobres en masa 5. En el interior de los granos 3, que también pueden ser policristalinos, los defectos de red, iones extraños y/u otros microporos (no representados) contribuyen a la disminución de la conductividad térmica.

Cada grano 13 compone de una sustancia funcional cuya función es mantener bajo un flujo de calor a elevadas temperaturas por este grano de sustancia funcional 3. También pueden presentarse diferentes sustancias funcionales. Al menos un aditivo 4 forma un componente adicional de la partícula 1. Este componente adicional está distribuido de forma muy dispersa sobre las superficies 30 de los granos de sustancia funcional 3, es decir, principalmente en sus zonas de borde 5. Ejerce, en un caso dado, después de una transformación en otra forma, un efecto inhibitorio o de interrupción con respecto a manifestaciones de sinterización homogeneizantes que se presentan o se pueden presentar a elevadas temperaturas en las superficies de los granos de sustancia funcional 3. En la transformación mencionada del aditivo 4, el mismo se puede fundir en primer lugar y puede configurar con material de granos de sustancia funcional 3 adyacentes una nueva fase. Esta nueva fase coexiste con la fase de los granos de sustancia funcional 3. El efecto que influye en la sinterización del aditivo 4 se explica en el documento EP-A- 1 225 251.

También es posible incluir el aditivo 4 en una forma en la partícula 1, que se transforma solamente mediante un tratamiento adicional en una forma activa. Los aditivos 4 pueden estar separados en una fase que se compone de sales metálicas, donde estas sales se pueden transformar térmicamente en óxidos metálicos. Después de una transformación de las sales mediante una etapa de tratamiento térmico, los aditivos 4 adoptan la forma activa, de hecho, la que influye en la sinterización.

Con respecto a todos los componentes, el componente que se forma a partir del aditivo 4 o los aditivos, comprende una cantidad de no más del 5% en mol, preferiblemente como máximo del 3% en mol. Los granos de sustancia funcional 3 tienen un diámetro medio  $d_{50}$  mayor de 1 nm y menor de 10  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas 1 del polvo de proyección tienen un diámetro medio  $d_{50}$  en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$  (el 50% en peso de los granos 3 de la partícula 1 son mayores o menores que el diámetro correspondiente  $d_{50}$ ). Para los procesos de proyección de plasma que se usan normalmente, el diámetro de partículas  $d_{50}$  se sitúa preferiblemente en el intervalo de 40 a 90  $\mu\text{m}$ . Para otros métodos, el intervalo preferido también se puede situar de otro modo, a modo de ejemplo, entre 5 y 25  $\mu\text{m}$ .

Las partículas 1 del polvo de proyección son aglomerados porosos de los granos de sustancia funcional 3, que contienen respectivamente espacios de poros comunicantes, abiertos con respecto a la superficie externa 11 de la partícula 1, de hecho, las zonas de borde 5. En estos espacios de poros 5 y sobre la superficie externa 11 de las partículas 1 se pueden incluir o depositar los aditivos 4.

La sustancia funcional descrita en el documento EP-A- 1 225 251 es óxido de circonio, particularmente el óxido de circonio estabilizado YSZ. Esta es una sustancia particularmente ventajosa. Sin embargo, también son posibles otras:

Se puede usar un material cerámico con estructura de pirocloro, a modo de ejemplo, circonato de lantano, como sustancia funcional (véase el documento US-A- 6117560, Maloney). La estructura de pirocloro se da especialmente por la fórmula  $A_2B_2O_7$ , donde A y B son elementos que están presentes en una forma catiónica  $A^{n+}$  o  $B^{m+}$  y para cuyas cargas  $n+$  y  $m+$  se aplican los pares de valores  $(n, m) = (3, 4)$  o  $(2, 5)$ . De forma más general la fórmula para la

## ES 2 302 907 T3

estructura de pirocloro es  $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$ , donde x e y son números positivos que son pequeños en comparación con 1. Para A y B se pueden seleccionar los siguientes elementos químicos: A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o una mezcla de estos elementos químicos y B = Zr, Hf, Ti.

- 5 Una sustancia funcional posible adicional es una fase de magnetoplumbita (véase el documento WO 99/42630, Gadow):  $MMeAl_{11}O_{19}$ , con M = La, Nd y Me = Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr.

10 Como aditivo 4 se puede utilizar, a modo de ejemplo, un óxido de Al, Mg, o La, además un óxido de itrio-aluminio (véase el documento US-A- 6203927, Subramanian *et al.*) o también una espínela, particularmente óxido de magnesio-aluminio. Para incluir el aditivo 4 entre los granos funcionales 3 se puede proceder, a modo a ejemplo, del siguiente modo: por un lado se producen aglomerados con forma de partícula de los granos funcionales 3 y por otro lado se prepara una solución de sales metálicas a partir de, a modo de ejemplo, nitrato de Al, Mg, La disuelto o el acetato correspondiente. Se impregnan las partículas de aglomerado con la solución y se secan las partículas impregnadas. Esta impregnación se puede repetir. Mediante un tratamiento térmico de las sales de nitrato o acetato que se han mencionado se produce una transformación en óxidos que representan los aditivos activos. Se obtienen los aglomerados por secado por pulverización de separación por gravedad de los granos funcionales 3 y sinterización posterior (calcinación) del producto intermedio seco.

20 Cada aditivo 4 o su forma modificada, que influye de forma eficaz en la sinterización, no se puede mezclar con la sustancia funcional, de forma que se evita considerablemente una difusión a la sustancia funcional.

Un método para la producción del polvo de proyección de acuerdo con la invención ya se ha descrito esencialmente. También existen alternativas, de hecho, además de la A1 descrita, una alternativa A2:

25 A1) en un aglomerado poroso de los granos de sustancia funcional 3 se incluye al menos uno de los aditivos 4 por un proceso de impregnación.

30 A2) Los aglomerados se producen a partir de una mezcla de granos de sustancia funcional 3 y aditivo muy disperso 4, donde los aglomerados se producen preferiblemente por secado por pulverización de una suspensión (separación por gravedad) y una calcinación posterior. El aditivo 4, a modo de ejemplo, una sal de nitrato, cloruro o acetato, también se puede incluir en forma disuelta en la suspensión. En vez de una disolución también es posible una suspensión en la que el aditivo 4 está disperso en forma coloidal.

35 Ventajosamente se colocan los aglomerados en una etapa final del método temporalmente en una llama de plasma y, de este modo, se funden parcialmente. De este modo se puede producir por una transformación térmica, en un caso dado, a partir del aditivo al menos parcialmente el componente que provoca la evitación de la sinterización. Además se configura una forma mecánicamente más resistente de las partículas de polvo 1 porque se produce una capa de borde 10 sinterizada parcialmente.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un polvo de proyección para la producción de una capa termoaislante resistente a elevadas temperaturas, un recubrimiento del tipo TBC, que se puede producir mediante un método de proyección térmica sobre un sustrato, donde el sustrato ya puede estar recubierto con un recubrimiento parcial de uno o varios estratos, particularmente una imprimación, y donde se usa al menos una sustancia funcional termoaislante que, por un lado, presenta una menor conductividad térmica que el sustrato y, por otro lado, forma una fase químicamente y térmicamente estable a las elevadas temperaturas, donde el polvo de proyección comprende partículas (1) que presentan respectivamente una microestructura (2) a modo de glomérulo formada por una pluralidad de granos adheridos entre sí (3), estos granos se componen de la sustancia funcional o las sustancias funcionales, al menos un componente adicional de un aditivo (4) o varios aditivos y el componente adicional, en la forma dada o en una forma transformada, ejerce una acción inhibitoria o de interrupción con respecto a compuestos de sinterización que se pueden configurar entre los granos de sustancia funcional a las elevadas temperaturas,

**caracterizado** porque en las superficies (30) de los granos (3), donde se ponen en contacto con granos adyacentes, se producen microporos de zona de borde pobres en masa (5) y el componente adicional se distribuye finamente disperso sobre las superficies (30) de los granos de sustancia funcional (3), es decir, principalmente en sus zonas de borde (5).

2. El polvo de proyección de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** con respecto a todos los componentes (3, 4), el componente que está formado por el aditivo (4) o los aditivos comprende una cantidad de no más del 5% en mol, preferiblemente como máximo del 3% en mol, porque los granos de sustancia funcional (3) tienen un diámetro medio  $d_{50}$  mayor de 1 nm y menor de 10  $\mu\text{m}$  y porque las partículas (1) del polvo de proyección tienen un diámetro medio  $d_{50}$  en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

3. El polvo de proyección de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el aditivo (4) o los aditivos se separan entre los granos de sustancia funcional (3) de las partículas (1) en una fase que se compone de sales metálicas, donde estas sales se pueden transformar térmicamente en óxidos metálicos, de forma que el aditivo adopta la forma activa que influye en los compuestos de sinterización solamente después de una transformación de las sales mediante una etapa de tratamiento térmico.

4. El polvo de proyección de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque los aglomerados que forman las partículas (1) contienen espacios de poros (5) respectivamente comunicantes, abiertos hacia la superficie externa (11) de la partícula y porque en estos espacios de poros así como sobre la superficie externa se incluye o deposita el aditivo (4) o los aditivos.

5. El polvo de proyección de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los granos de sustancia funcional (3) se componen de una o más de las siguientes sustancias:

- óxido de circonio, particularmente óxido de circonio estabilizado YSZ,
  - un material cerámico como circonato de lantano, que presenta una estructura de pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , donde A y B están presentes en una forma catiónica  $\text{A}^{n+}$  o  $\text{B}^{m+}$ , para cuyas cargas  $n+$  y  $m+$  se aplican los pares de valores  $(n, m) = (3, 4)$  o  $(2, 5)$ , la fórmula para la estructura de pirocloro es, de forma más general,  $\text{A}_{2-x}\text{B}_{2+x}\text{O}_{7-y}$ , y como A y B se pueden seleccionar los siguientes elementos químicos:  
 $\text{A} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$  o una mezcla de estos elementos y  $\text{B} = \text{Zr, Hf, Ti}$ .
  - una fase de magnetoplumbita  $\text{MMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ , con  $\text{M} = \text{La, Nd}$  y  $\text{Me} = \text{Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Ni, Cr}$ ;
- mientras que el aditivo (4) o los aditivos son, a modo de ejemplo, óxido de Al, Mg y/o La, óxido de itrio-aluminio o una espinela, particularmente óxido de magnesio-aluminio.

6. El polvo de proyección de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque cada aditivo (4) o su forma transformada, que influye de forma eficaz en la sinterización, no se puede mezclar con la sustancia funcional, de forma que se evita considerablemente una difusión a la sustancia funcional.

7. Un método para la producción de un polvo de proyección de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque

- A1) en un aglomerado poroso de los granos de sustancia funcional (3) se incluye al menos uno de los aditivos (4) por un proceso de impregnación o porque
- A2) se producen aglomerados de una mezcla de los granos de sustancia funcional y aditivo muy disperso o una disolución homogénea o coloidal del aditivo, donde los aglomerados se producen preferiblemente por secado por pulverización de una suspensión y una calcinación posterior.

## ES 2 302 907 T3

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque en una primera etapa se incluyen los aditivos en forma de una solución de sales metálicas en el aglomerado poroso o se mezclan con los granos de sustancia funcional (3), donde estas sales se pueden transformar térmicamente en óxidos de metales, se seca la mezcla en una segunda etapa y en una tercera etapa se transforman las sales mediante un tratamiento térmico en una forma activa que influye en la sinterización.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque en una etapa final se funden brevemente las partículas a modo de glomérulo (1) en una llama de plasma.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

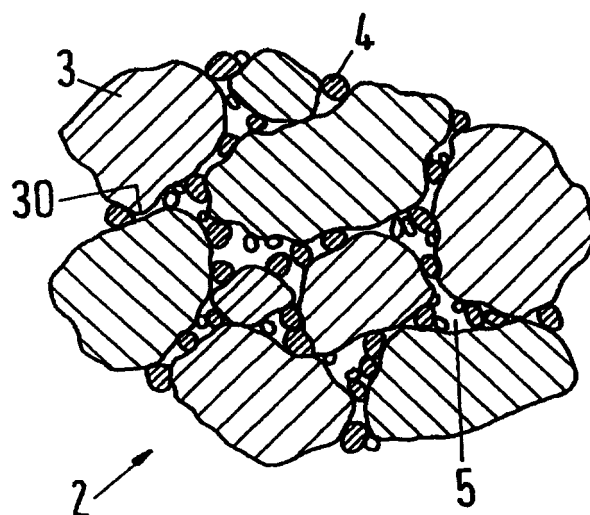


Fig.2

