



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0712506-2 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2007
(43) Data da Publicação: 28/08/2012
(RPI 2173)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 35/486

(54) Título: PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO TERMICAMENTE PULVERIZADO DE UM PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA PARA UM SUBSTRATO, PROCESSO PARA PRODUIR UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA, PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO TÉRMICA, E, ARTIGO REVESTIDO COM UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA

(30) Prioridade Unionista: 27/04/2007 US 11/796257, 27/04/2007 US 11/796270, 27/04/2007 US 11/796271, 27/04/2007 US 11/796472, 27/04/2007 US 11796261, 27/04/2007 US 11796269, 26/05/2006 US 60/808530, 29/11/2006 US 60/861438, 29/11/2006 US 60/861445, 27/04/2007 US 11796269, 26/05/2006 US 60/808530, 26/05/2006 US 60/808530, 26/05/2006 US 60/808530, 29/11/2006 US 60/861438, 29/11/2006 US 60/861445, 26/05/2006 US 60/808530, 26/05/2006 US 60/808530

(73) Titular(es): Praxair Technology, Inc.

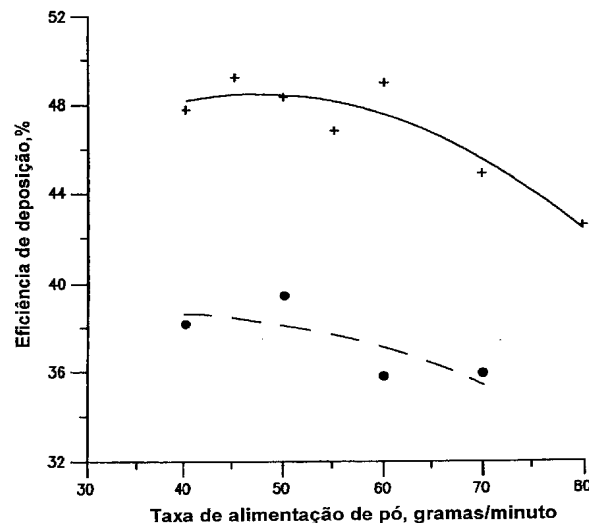
(72) Inventor(es): Albert Feuerstein, Ann Bolcavage, Danny Lee Appleby, James Munroe, Neil Hitchman, Thomas A. Taylor

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007011593 de 15/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/054536de 08/05/2008

(57) Resumo: PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO TERMICAMENTE PULVERIZADO DE UM PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA PARA UM SUBSTRATO, PROCESSO PARA PRODUIR UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA, PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO TÉRMICA, E, ARTIGO REVESTIDO COM UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA. Esta invenção diz respeito a pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia). Revestimentos de barreira térmica para proteger um substrato, tais como pás, palhetas e superfícies de selagem de motores de turbina a gás preparados a partir dos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza têm uma pluralidade de macro-trincas verticais homoganeamente dispersas em todo o revestimento para melhorar sua resistência a fadiga térmica. A invenção também diz respeito a processos para produzir os revestimentos de barreira térmica.



“PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO TERMICAMENTE PULVERIZADO DE UM PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA PARA UM SUBSTRATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA, PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO TÉRMICA, E, ARTIGO REVESTIDO COM UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA”

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção diz respeito a pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, revestimentos preparados dos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, e processos para produzir o revestimento para substratos destinados a operar em ambientes térmicos cíclicos, o dito revestimentos tendo uma dispersão substancial homogênea de macrotrincas verticais em todo o revestimento para melhorar sua resistência a fadiga térmica.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Motores de turbina a gás modernos operam em ambientes de altas temperaturas, superiores a 2.000 °F (1.093°C), em que gases quentes são expandidos através de fileiras de pás da turbina. Vedação de ar externa ou segmentos de proteção circunscrevem as pás da turbina para minimizar o vazamento dos gases sobre as pontas das pás. Observou-se que o uso dos revestimentos de barreira térmica em pás da turbina a gás e superfícies, tal como segmentos de proteção tem várias vantagens. Por meio do uso dos revestimentos de barreira pode-se obter maior eficiência operacional, em virtude de ser necessário menos ar de resfriamento para manter a temperatura da pá ou proteção. Além do mais, a vida do componente é estendida, uma vez que a taxa de mudança de temperatura do metal é reduzida pelo efeito isolante da barreira térmica.

Revestimentos de barreira térmica a base de zircônia, em virtude de sua baixa condutividade térmica, são adicionados à superfície dos componentes metálicos para isolá-los da corrente de gás quente. Zircônia estabilizada foi desenvolvida e usada como um revestimento de barreira

5 térmica para componentes de turbina e proteção. Revestimentos, tais como zircônia estabilizada com CaO, zircônia estabilizada com MgO e zircônia estabilizada com ítria, foram testados com zircônia parcialmente estabilizada com ítria fornecendo os melhores resultados.

A patente U.S. 5.073.433 descreve um revestimento de

-10 barreira térmica para substratos compreendendo zircônia parcialmente estabilizada por ítria e tendo uma densidade de maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais homogeneamente dispersas em todo o revestimento para melhorar sua resistência a fadiga térmica. Esta patente também descreve um processo para produzir o

15 revestimento de barreira térmica.

Continua a existir uma necessidade na tecnologia de fornecer melhor revestimento de barreira térmica para componentes destinados a ser usados em ambientes térmicos cíclicos, tais como para pás da turbina a gás, palhetas e superfícies de vedação expostas na seção quente dos motores de

20 turbina a gás.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito, em parte, a pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a

25 cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

Esta invenção também diz respeito, em parte, a revestimentos

produzidos por aspersão térmica de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

Esta invenção diz respeito adicionalmente, em parte, a revestimentos de barreira térmica para substratos compreendendo zircônia parcialmente estabilizada por ítria ou itérbia, e tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento jateado termicamente de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

Esta invenção ainda diz respeito adicionalmente, em parte, a processos para produzir um revestimento de barreira térmica compreendendo:

a) depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com

ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para formar uma monocamada tendo pelo menos dois borrifos sobrepostos do pó depositados no substrato, em que a temperatura de um borrifo depositado subsequente é maior que a temperatura de um borrifo previamente depositado;

b) resfriar e solidificar a dita monocamada da etapa a) mediante o que a dita monocamada tem uma densidade de pelo menos 88% da densidade teórica e em que uma pluralidade de trincas verticais é produzida na monocamada em virtude da contração dos borrifos depositados;

c) repetir as etapas a) e b) pelo menos uma vez para produzir uma camada revestida global, em que cada monocamada induziu trincas verticais através dos borrifos e em que uma pluralidade das trincas verticais em cada monocamada é alinhada com trincas verticais em uma monocamada adjacente para formar macrotrincas verticais tendo um comprimento de pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento, e a dita camada revestida tendo pelo menos 5 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato.

Esta invenção também diz respeito, em parte, a processos de aspersão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a

cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais, essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo estrutura de trinca horizontal suficiente para reduzir a condutividade térmica a menos que 0,012 watt/cm a 25°C através da espessura do revestimento.

Esta invenção diz respeito adicionalmente, em parte, a processos de aspersão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm); e tendo uma camada superficial final produzida do dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo uma espessura até cerca de 5 mil (127 μm) e tendo essencialmente zero segmentação de trinca vertical.

Esta invenção ainda diz respeito adicionalmente, em parte, a processos de aspersão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio

(háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítria (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais, essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm); e tendo uma camada superficial final compreendendo um revestimento de frita de cerâmica jateada com solução ou imersa tendo uma espessura até cerca de 5 mil (127 μm); e tratar a dita camada superficial com um tratamento térmico com ar de alta temperatura para ligar e aderir à camada da superfície.

Esta invenção também diz respeito, em parte, a artigos revestidos com um revestimento de barreira térmica, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento jateado termicamente de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítria (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

Esta invenção diz respeito adicionalmente, em parte, a artigos revestidos com um revestimento de barreira térmica compreendendo zircônia parcialmente estabilizada por ítria ou itérbia, e tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da

espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento jateado termicamente de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

Figura 1 representa graficamente a eficiência de deposição de um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza inédito (isto é, Pó C ou ZrO-300 é a linha contínua) e um pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, Pó D ou ZrO-137 é a linha descontínua) para revestimentos nas alças de aço quadradas de 3/8 polegada (9.525 μm) em ambos os casos.

Figura 2 representa graficamente a densidade medida dos revestimentos produzidos a uma separação de 1 polegada (25.400 μm) do maçarico ao substrato nas alças de aço quadradas de 3/8 polegada (9.525 μm) para um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza inédito (isto é, Pó C ou ZrO-300 é a linha contínua) e para um pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, Pó D ou ZrO-137 é a linha descontínua).

Figura 3 representa graficamente a dependência de densidade de trinca de segmentação vertical (trincas por polegada (25,4 mm) linear (CPI) de comprimento da seção transversal do revestimento polido) na altura da monocamada para um revestimento produzido de um pó de zircônia

estabilizado com ítria de alta pureza inédito (isto é, Pó C ou ZrO-300) em substratos de botão de 1,0 polegada (25,4 mm) de diâmetro (linha contínua) e para um revestimento produzido de um pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, Pó D ou ZrO-137) em substratos de botão de 1,0 polegada (25,4 mm) de diâmetro (linha descontínua).

Figura 4 descreve um diagrama de fases da região rica em zircônia de um sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$. Ver Bratton e Lau, *Science & Technology of Zirconia*, Amer. Ceram. Soc., 1981, p. 226-240.

Figura 5 descreve uma varredura de difração de raios-X usando radiação de cobre k-alfa de um revestimento de pó de ZrO-137 convencional depois de 100 horas de exposição a $1.400^\circ C$ em ar. A estrutura tetragonal inicialmente pura transformou para conter 19,4 por cento de estrutura monoclinica.

Figura 6 descreve uma varredura de difração de raios-X usando radiação de cobre k-alfa de um revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito depois de 100 horas de exposição a $1.400^\circ C$ em ar. A estrutura tetragonal inicialmente pura permaneceu inalterada depois de 100 horas de exposição a $1.400^\circ C$.

A figura 7 representa graficamente a dependência da densidade de revestimento do revestimento de pó de ZrO-137 convencional em função do tempo a $1.200^\circ C$ a $1.400^\circ C$ em ar. A densidade na forma revestida (linha descontínua em segmentos menores) foi 91,5% da densidade teórica. Observou-se que a densidade teórica diminui a $1.300^\circ C$ (linha contínua) a $1.400^\circ C$ (linha descontínua em segmentos maiores).

A figura 8 representa graficamente a dependência da densidade de revestimento do revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito em função do tempo a $1.200^\circ C$ a $1.400^\circ C$ em ar. A densidade na forma revestida (linha descontínua) foi 92,7% da densidade teórica. Observou-se que a densidade teórica permanece inalterada até pelo menos

100 horas a 1.400°C (linha contínua).

Figura 9 representa graficamente uma comparação entre o revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito (linha descontínua) e o revestimento de pó de ZrO-137 convencional (linha contínua) para correlações entre porcentagem de trincas em forma de blocos de tijolos (trincas horizontais) e densidade de trinca de segmentação vertical (CPI).

Figura 10 representa graficamente a dependência da porcentagem de trincamento na borda depois de um teste JETS de ciclo 2.000 na densidade de trinca de segmentação vertical (medida em CPI) usando o revestimento de pó ZRO-300 de alta pureza inédito na condição como revestida. Trincamento acima de 15 por cento é considerado um revestimento reprovado, que, para cerca de 10 CPI ou mais, é evitado.

Figura 11 representa graficamente a dependência da porcentagem de trincamento na borda depois de um teste JETS de ciclo 2.000 na densidade de trinca de segmentação vertical (CPI) usando o revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito na condição tratada a quente (4 horas/1.975°F (1.079°C)/vácuo). Trincamento acima de 15 por cento é considerado um revestimento reprovado, que, para cerca de 5 CPI ou mais, é evitado.

DESCRICAÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Uma nova morfologia de zircônia em pó estabilizada com ítria foi descoberta, que também pode ser aplicada a outros pós a base de zircônia com outros estabilizantes, separadamente ou além de ítria ou itérbia. Observou-se que os pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza inéditos, combinados com condições de aspersão térmica por plasma ou canhão de detonação, têm eficiência de deposição, densidade, tolerância de separação para o revestimento muito maiores, e são capazes de formar o padrão de trincamento de segmentação desejado para tolerância a deformação. No teste de choque térmico em alta temperatura, observou-se que os pós de

zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza inéditos são superiores aos revestimentos de barreira térmica dos revestimentos de zircônia estabilizados com ítria segmentados anteriores.

5 Da forma aqui usada, um borrifo deve significar uma partícula em pó fundida única impactada na superfície do substrato em que ela se espalha para formar uma plaqueta fina. Geralmente, estas plaquetas têm de 5 a 100 microns em diâmetro e 1 a 5 microns de espessura, mais geralmente cerca de 2 microns de espessura.

10 Da forma aqui usada, uma macrotrinca vertical é uma trinca no revestimento que, se estendida para entrar em contato com a superfície do substrato, formará um ângulo de 30° a 0° com uma linha estendida do dito ponto de contato normal à superfície do substrato. Preferivelmente, as macrotrincas verticais formarão um ângulo de 10° a 0° com a linha normal. Além das macrotrincas verticais, uma ou mais macrotrincas horizontais
15 podem se desenvolver no revestimento. Preferivelmente, o revestimento não deve ter nenhuma macrotrinca horizontal. Uma macrotrinca horizontal é uma trinca que forma um ângulo de 10° a 0° com um plano que bissecciona a dita trinca e fica disposto paralelo à superfície do substrato. Se presentes, as macrotrincas horizontais preferivelmente não devem se estender para entrar
20 em contato com mais que uma macrotrinca vertical, uma vez que isto pode enfraquecer o revestimento e submeter o revestimento a lascamento. A dimensão de comprimento da macrotrinca vertical e a dimensão de comprimento da macrotrinca horizontal é a distância em linha reta de uma extremidade da trinca à extremidade oposta da trinca. O comprimento da
25 macrotrinca horizontal, se presente, pode ser de cerca de 5 a 25 por cento da seção transversal revestida, contando somente trincas horizontais que tocam duas ou mais trincas de segmentação verticais.

Os revestimentos desta invenção são revestimentos de barreira térmica tendo baixa condutividade térmica em virtude da natureza inerente do

material de zircônia. Porosidade e interfaces no revestimento também podem adicionar interrupções ao fluxo térmico e assim reduzir a condutividade térmica efetiva. Assim, de acordo com esta invenção, o revestimento é intencionalmente de alta densidade (baixa porosidade) para ter alta resistência à erosão e para facilitar a formação de trinca de segmentação pelo processo aqui descrito. Também significa tipicamente que tem baixa densidade de trinca horizontal, uma vez que isto pode ser um fator na vida com choque térmico. Entretanto, de acordo com esta invenção, a densidade de trincas horizontais pode ser minimizada ou maximizada, e ambas as estruturas podem ser usadas. No caso onde a exposição ao choque térmico não é tão severa, pode ser possível aumentar intencionalmente a densidade de trinca horizontal e assim reduzir a condutividade térmica. Isto é feito durante o processo de revestimento, onde o maçarico de plasma é usado para causar interrupções na interface normalmente bem ligada entre as passagens do maçarico.

Da forma indicada anteriormente, esta invenção diz respeito, em parte, aos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,12, por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 1,5, por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25, preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 10, mais preferivelmente de cerca de 6,5 a cerca de 8, por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 16, mais preferivelmente de cerca de 11 a cerca de 14, por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia). Os óxidos de impureza compreendem de cerca de 0 a cerca de 0,02, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,01, por cento em peso de dióxido de silício (sílica), de cerca de 0 a cerca de 0,005, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,002, por cento em peso de óxido de alumínio (alumina), de cerca de 0 a cerca de 0,01, preferivelmente de cerca de

0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido de cálcio, de cerca de 0 a cerca de 0,01, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido férrico, de cerca de 0 a cerca de 0,005, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,002, por cento em peso de óxido de magnésio, e de cerca de 0 a
5 cerca de 0,01, preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de dióxido de titânio.

Os pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza desta invenção podem compreender misturas de dois ou mais pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza. Por exemplo, o pó de
10 zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza desta invenção pode compreender de cerca de 55 a cerca de 95 por cento em volume de um primeiro pó de zircônia parcialmente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio
15 (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 10, preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 8, por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 14, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 12 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), e de cerca de 5 a cerca de 45 por cento em volume de um segundo pó de zircônia
20 completamente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 16 a cerca de 22 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 25 a cerca de 33 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio
25 óxido de zircônio (zircônia).

As misturas do pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza podem compreender uma mistura de dois ou mais pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza que reduzem a condutividade térmica de um revestimento compósito feita dele, e mantêm a

resistência ao choque térmico de um 6 a 10, preferivelmente 6 a 8, por cento em peso de revestimento de zircônia estabilizado parcialmente com ítria. Em uma modalidade, as misturas compreendem de cerca de 20 a cerca de 45 por cento em volume de um segundo pó de zircônia completamente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, e de cerca de 55 a cerca de 80 por cento em volume de um primeiro pó de zircônia parcialmente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza.

Os revestimentos com 6,5 a 8 por cento em peso de ítria adicionados à zircônia fornecem resistência ao choque térmico desejada, em virtude dos mecanismos de endurecimento especulados na borda principal de uma trinca em crescimento, tendo que fazer transformação de fases tetragonal a monoclinica em tensão. Ainda, zircônia estabilizada com ítria 20 por cento em peso, denominada completamente estabilizada, em virtude de ela estar na estrutura cúbica e não sofrer transformação de fases, tem baixa condutividade térmica. Normalmente, a propriedade de resistência ao choque térmico é mais importante que menor condutividade térmica, então a indústria favorece 7 por cento em peso de zircônia estabilizada com ítria.

De acordo com esta invenção, se o material estabilizado com ítria inferior for feito da fase contínua no revestimento, com o material estabilizado com ítria superior sendo isolado na matriz, pode ser possível beneficiar da baixa condutividade do material estabilizado com ítria superior, uma vez que o fluxo de calor determina a média de todo o material e interfaces e poros no revestimento à medida que se move. Se as partículas de ítria superior tiverem o desenvolvimento de trincas durante exposição ao choque térmico, elas devem apenas afetar a fase e interromper na matriz que circunda ítria inferior.

Isto é realizado misturando os dois pós separados na razão desejada e termicamente jateando para formar o revestimento compósito. Os pós de ítria inferior devem ser o principal componente, de maneira tal que eles

sejam a fase contínua ou a matriz do revestimento. O valor de condutividade térmica reduzida aumentaria com mais da zircônia de ítria superior, então um equilíbrio deve ser encontrado para a aplicação envolvida. Se as condições de choque térmico não forem muito severas, mais componente de ítria superior
5 pode ser adicionado.

Pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compósitos para melhorar as propriedades abrasivas também são usados nesta invenção. Quando inclui um segundo componente mais abrasivo que a zircônia, então preferivelmente o segundo componente deve ser classificado
10 pelo menos 2 mil (50,8 μm) em qualquer dimensão até 95% da espessura do revestimento. Nesta modalidade em que pelo menos dois pós são usados, prefere-se ter as partículas de zircônia finas aderidas na superfície das partículas abrasivas maiores. Partículas abrasivas adequadas seriam alumina, cromita, ou ligas destes adicionadas à composição de pó total em uma
15 quantidade de 10 a 40 por cento em peso do pó total, preferivelmente 20 a 30 por cento em peso da composição de pó total.

Pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compósitos para abaixar a condutividade térmica também são incluídos no escopo desta invenção. Pós compósitos ilustrativos incluem pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compósito compreendendo um
20 pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a
25 cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), o dito pó tendo um tamanho médio nominal de 20-60 microns com partículas de gadolínio aderidas à superfície tendo um tamanho médio nominal de 0,5 a 2 microns.

Pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza

compósitos para abaixar a condutividade térmica oferecem uma maneira simples e barata de adicionar componentes adicionais que modificam a condutividade térmica para o pó. Tipicamente, o pó pode ser preparado por um dos métodos aqui descritos, tal como o método de fundição e britagem. O componente adicional, por exemplo, gadolína, pode ser adicionado na quantidade desejada à mistura fundida. Esta operação é tipicamente feita em grandes lotes, por exemplo, 1.000 libras (454 quilos) ou mais. Se a adição for ligeiramente fora da quantidade desejada, todo o lote pode terminar como sucata inútil, um alto custo.

Adicionalmente, a massa fundida pode ser britada em pó fino classificado. Perdas normalmente grandes ocorrem nesta operação, com as partículas acima e abaixo do tamanho sendo descartadas. Na modalidades desta invenção, o material simples básico poderia ser feito da forma usual, tal como 7 por cento em peso de zircônia estabilizada com ítria, e classificado para o tamanho desejado. Tamanhos acima e abaixo deste material podem ser usados novamente na seguinte fusão do lote. Então, o tamanho correto do pó básico, que é tipicamente cerca de 20 a 60 microns de tamanho médio, é fundido com partículas de gadolína ultrafinas com um aglutinante adicionado, tal como cola branca diluída. O pó é seco e ligeiramente rodado para separar quaisquer partículas que grudem. A gadolína fina adere à superfície das partículas grandes básicas aproximadamente na quantidade desejada.

Pode-se calcular quanta gadolína fina, ou qualquer tal aditivo, deve ser adicionado à mistura para obter um compósito desejado. Isto é feito medindo o volume de partícula médio da partícula básica grande usando o analisador de tamanho Microtrac. O mesmo é feito para a partícula aditiva ultrafina. O tamanho fino do adicionado é importante de maneira que ela possa ser uniformemente aderida à partícula grande na porcentagem desejada. Tamanhos de cerca de 0,5 a 2 microns para a fina e cerca de 60 microns para

a partícula básica grande são em torno de correto. Cada caso deve ser então calculado para encontrar a quantidade correta para o nível de aditivo desejado. A partícula compósita pode então ser jateada com qualquer dispositivo de aspersão térmica, que à medida que funde as partículas, liga toda a
5 composição junta. Este método permite que pequenos lotes sejam preparados, bem como grandes, e qualquer composição compósita pode ser obtida adicionando mais ou menos do componente ultrafino para uma dada massa de partículas de composição básicas grandes.

O tamanho de partícula médio dos pós de aspersão térmica
- 10 usados nesta invenção é preferivelmente estabelecido de acordo com o tipo de dispositivo de aspersão térmica e condições de aspersão térmica usados durante a aspersão térmica. O tamanho de partícula médio pode variar de cerca de 1 a cerca de 150 microns, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 50 microns, e mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 45 microns.

15 Pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza são fornecidos que são capazes de alcançar revestimentos produzidos por aspersão térmica tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área
20 transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 200, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 100, macrotrincas verticais por
25 polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato.

Os pós de aspersão térmica usados nesta invenção podem ser produzidos por métodos convencionais, tais como aglomeração (métodos de secagem por aspersão e sinterização, ou sinterização e britagem) ou fundição

ou britagem. Em um método de secagem por aspersão e sinterização, uma lama é primeiramente preparada misturando uma pluralidade de pós de matéria-prima e um meio de dispersão adequado. Esta lama é então granulada por secagem por aspersão, e uma partícula de pó coerente é então formada sinterizando o pó granulado. O pó de aspersão térmica é então obtido peneirando e classificando (se os aglomerados forem muito grandes, eles podem ser reduzidos no tamanho por britagem). A temperatura de sinterização durante a sinterização do pó granulado é preferivelmente 1.000 a 1.300°C.

Os pós de aspersão térmica, de acordo com esta invenção, podem ser produzidos por uma outra técnica de aglomeração, método de sinterização e britagem. No método de sinterização e britagem, um compactado é primeiramente formado misturando uma pluralidade de pós de matéria-prima seguido por compressão e então sinterizados a uma temperatura entre 1.200 a 1.400°C. O pó de aspersão térmica é então obtido britando e classificando o compactado sinterizado resultante na distribuição de tamanho de partícula apropriada.

Os pós de aspersão térmica, de acordo com esta invenção, também podem ser produzidos por um método de fundição (fundição) e britagem em vez de aglomeração. No método de fusão e britagem, um lingote é primeiramente formado misturando uma pluralidade de pós de matéria-prima seguido por rápido aquecimento, fundição e então resfriamento. O pó de aspersão térmica é então obtido britando e classificando o lingote resultante.

No geral, os pós de aspersão térmica podem ser produzidos por processos convencionais, tal como o seguinte:

Método de Secagem por Aspersão - os pós de matéria-prima são misturados em uma lama e então granulados a jato. O pó aglomerado é então sinterizado em uma alta temperatura (pelo menos 1.000°C) e peneirado

em uma distribuição de tamanho de partícula adequada para jateamento;

Método de sinterização e britagem - os pós de matéria-prima são sinterizados em uma alta temperatura em um gás hidrogênio ou atmosfera inerte (tendo uma baixa pressão parcial de oxigênio) e então mecanicamente triturado e peneirado em uma distribuição de tamanho de partícula adequada para jateamento;

Método de fundição ou britagem - os pós de matéria-prima são fundidos em um cadinho e então a peça fundida resultante é mecanicamente triturada e peneirada; e

Método de densificação - o pó produzido em qualquer um dos processos anteriores (i)-(iii) é aquecido por chama de plasma ou laser e peneirado (processo de densificação por plasma ou densificação por laser).

O tamanho de partícula médio para o método de secagem por aspersão de cada pó de matéria-prima é preferivelmente não menos que 0,1 microns e mais preferivelmente não menos que 0,2 microns, mas preferivelmente não mais que 10 microns. Se o tamanho de partícula médio de um pó de matéria-prima for muito pequeno, os custos podem aumentar. Se o tamanho de partícula médio de um pó de matéria-prima for muito grande, pode ser difícil dispersar uniformemente o pó de matéria-prima.

As partículas individuais que compõe o pó de aspersão térmica preferivelmente têm resistência mecânica suficiente para ficar coerentes durante o processo de aspersão térmica. Se a resistência mecânica for muito pequena, a partícula em pó pode desunir, entupindo o bico ou acumulando nas paredes internas do dispositivo de aspersão térmica.

O processo de revestimento envolve fluir pó por meio de um dispositivo de aspersão térmica que aquece e acelera o pó em um substrato. Mediante impacto, a partícula aquecida deforma resultando em uma lamela ou borribo jateada termicamente. A sobreposição dos borrifos constitui a estrutura do revestimento. Um processo de detonação usado nesta invenção é

descrito na patente U.S. No. 2.714.563, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Processo de detonação é adicionalmente descrito nas patentes U.S. Nos. 4.519.840 e 4.626.476, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência. Patente U.S. No. 6.503.290, cuja descrição está aqui incorporada pela referência, descreve um processo de combustível oxigênio de alta velocidade usado nesta invenção.

Da forma indicada anteriormente, esta invenção diz respeito a revestimentos produzidos por aspensão térmica, por exemplo, revestimentos de barreira térmica, de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia). Os pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza usados nos revestimentos produzidos por aspensão térmica são descritos anteriormente.

Os revestimentos produzidos por aspensão térmica, por exemplo, revestimentos de barreira térmica, tipicamente têm uma densidade maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento, preferivelmente uma densidade de 90% a 98% da densidade teórica e em que uma pluralidade das ditas macrotrincas verticais estende-se pelo menos metade a espessura do revestimento em comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear, preferivelmente tendo

de cerca de 20 a cerca de 100 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear, e mais preferivelmente tendo de cerca de 40 a cerca de 60 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear, medida em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato.

5 A largura das macrotrincas verticais é tipicamente menor que cerca de 1 mil (25,4 μm). Em uma modalidade, os revestimentos produzidos por aspersão térmica podem ter trincas de segmentação verticais que são dispostas como células em uma perspectiva de revestimento tridimensional, tendo uma largura de célula média de 0,02 polegadas (508 μm), e uma faixa de cerca de
10 0,005 a cerca de 0,2 polegada (127 – 5.080 μm).

Os revestimentos produzidos por aspersão térmica, por exemplo, revestimentos de barreira térmica, podem conter uma ou mais macrotrincas horizontais que estendem no revestimento paralelo à superfície do substrato. Preferivelmente, as macrotrincas horizontais não entram em
15 contato com mais que uma macrotrinca vertical. Os revestimentos produzidos por aspersão térmica podem conter segmentos de trinca horizontal, que conectam qualquer uma de duas trincas de segmentação verticais, medido na seção transversal polida, tendo um comprimento somado total menor que 10% da largura do revestimento.

20 Em uma modalidade, um revestimento ligado pode ser depositado entre o substrato e o revestimento jateado termicamente, por exemplo, revestimento de barreira térmica. O revestimento ligado tipicamente compreende uma liga contendo cromo, alumínio, ítria com um metal selecionado do grupo que consiste em níquel, cobalto e ferro.
25 Preferivelmente, o revestimento ligado compreende um revestimento MCrAlY+X aplicado por métodos de jato de plasma ou por métodos de jato de detonação ou por métodos de eletrometalização, onde M é Ni, Co ou Fe ou qualquer combinação dos três elementos, e X inclui a adição de Pt, Ta, Hf, Re ou outros metais terra rara, ou partículas dispersantes finas de alumina,

singularmente ou em combinação.

Os revestimentos produzidos por aspersão térmica, por exemplo, revestimentos de barreira térmica, desta invenção apresentam várias propriedades desejadas incluindo o seguinte: uma melhor resistência de sinterização, tal como a 1.200°C, densidade aumenta em menos que 0,5% em 5 4 horas; um módulo no lugar do revestimento menor que 0,6 MPa, e uma resistência coesiva de revestimento na direção da espessura do revestimento maior que 40 MPa; depois de exposição a 1.200°C por 4 horas, um módulo no lugar do revestimento menor que 0,9 MPa, e uma resistência coesiva de 10 revestimento na direção da espessura do revestimento maior que 45 MPa; uma condutividade térmica em uma direção através da espessura do revestimento que é menor que 0,014 watt/cm a 25°C e menor que 0,0135 watt/cm a 500°C; depois de exposição a 1.200°C por 4 horas, uma condutividade térmica em uma direção através da espessura do revestimento 15 que é menor que 0,015 watt/cm a 25°C e menor que 0,014 watt/cm a 500°C; uma taxa de erosão de partícula para alumina angular de 50 microns a 20 graus de violação e velocidade de 200 ft./sec. (60,96 m/s) menor que 1 mg por grama de erosivo a 25°C; depois de exposição a 1.200°C por 4 horas, uma taxa de erosão de partícula para alumina angular de 50 microns a 20 graus de 20 violação e velocidade de 200 ft./sec. (60,96 m/s) menor que 0,5 mg por grama de erosivo a 25°C; menos que 3 por cento de fase monoclinica por métodos de difração de raios-X; e, depois de exposição a 1.200°C por 4 horas, menos que 3 por cento de fase monoclinica por métodos de difração de raios-X.

Os revestimentos produzidos por aspersão térmica desta 25 invenção podem ser adicionalmente estabilizados por tratamento térmico em vácuo ou ar a uma temperatura de 1.000°C ou mais. Da forma detalhada no exemplo 7 a seguir, o limiar de CPI para ter excelente vida com choque térmico foi abaixado de 20 CPI para revestimentos de pó de ZrO-137 convencionais a cerca de 5 CPI para revestimentos do pó de Zr-300 de alta

pureza inédito. Uma modalidade desta invenção é revestir os pós de revestimento ZrO-300 de alta pureza em uma estrutura de CPI segura e então tratar termicamente o artigo revestido.

Da forma indicada anteriormente, o invenção diz respeito a revestimentos de barreira térmica para proteger um substrato, tais como pás, palhetas e superfícies de vedação de motores de turbina a gás, o dito revestimento compreendendo zircônia parcialmente estabilizada por ítria, tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica, e tendo uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal à superfície de substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento, preferivelmente pelo menos dois terços da espessura do revestimento em comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 200 macrotrincas verticais, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 100 macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato. O comprimento de uma pluralidade das macrotrincas verticais deve estender pelo menos da metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento, de maneira tal que elas passem através de pelo menos 50 borrifos do pó depositado.

Para a maioria das aplicações, a densidade do revestimento preferivelmente deve ser entre 90% e 98% da densidade teórica e acima de tudo preferivelmente cerca de 92 por cento da densidade teórica. As macrotrincas verticais são formadas no revestimento por deposição de plasma de pós do revestimento na superfície do substrato em monocamadas discretas em que a espessura de cada monocamada contém pelo menos dois borrifos sobrepostos do pó depositado (cerca de 0,16 mil (4,1 μm)) e preferivelmente

de cerca de três a cinco borrifos do pó depositado (de cerca de 0,24 mil e 0,40 mil (6,1 a 10, 2 μm), respectivamente).

Embora não ligado à teoria, acredita-se que o depósito de dois ou mais borrifos sobrepostos do pó fará com que o segundo borrifo e borrifos subseqüentes sejam depositados em temperaturas maiores que os borrifos anteriores. Isto se deve ao fato de que o primeiro borrifo do pó é depositado em um substrato relativamente mais frio, enquanto que o segundo borrifo e borrifos subseqüentes são depositadas nos borrifos anteriores que são progressivamente mais quentes. Assim o depósito global de dois ou mais borrifos resulta em um gradiente de temperatura, com a maior temperatura no topo da superfície. Mediante o resfriamento e solidificação do depósito da monocamada, o segundo borrifo e borrifos subseqüentes contraem-se mais que os borrifos anteriores e formam microtrincas verticais através da camada depositada.

Monocamadas adicionais são sobrepostas no substrato com cada monocamada formando macrotrincas verticais que têm uma tendência de alinhar com as macrotrincas previamente formadas nas monocamadas anteriores. Isto efetivamente produz algumas macrotrincas que estendem substancialmente através da espessura do revestimento. A largura das macrotrincas verticais, isto é, a distância entre faces opostas que definem como macrotrincas verticais, é geralmente menor que cerca de 1 mil (25,4 μm), preferivelmente menor que 1/2 mil (12,7 μm).

Se a densidade de revestimento for menor que 88% da densidade teórica, a tensão causada pela contração dos borrifos na monocamada pode ser absorvida ou compensada pela porosidade do revestimento. Isto efetivamente prevenirá a formação de macrotrincas em todo o revestimento conforme é requerido de acordo com esta invenção e prevenirá a produção de um revestimento com boa resistência a fadiga térmica. A distribuição homogênea substancial de macrotrincas verticais em

todo o revestimento da forma requerida por esta invenção reduzirá o módulo de elasticidade da estrutura do revestimento, reduzindo assim as tensões locais. Isto resulta em excelente resistência a fadiga térmica para o revestimento que possibilita que ele funcione sem falhar em ambientes
5 térmicos cíclicos.

A densidade das macrotrincas verticais deve ser preferivelmente 20 ou mais, acima de tudo preferivelmente 40 ou mais macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear tomadas em um plano transversal do revestimento ao longo de uma linha paralela à superfície do
10 substrato. Isto garantirá que macrotrincas verticais suficientes estejam presentes no revestimento para fornecer boa resistência a fadiga térmica. Para obter as macrotrincas verticais necessárias neste revestimento, o aparelho de plasma deve ser de alta eficiência e estável durante o período de depósito do revestimento. O maçarico de jato deve ser posicionado em uma distância fixa
15 do substrato e a velocidade relativa entre o maçarico e o substrato deve ser controlada para garantir que a monocamada instantaneamente depositada por uma varredura do maçarico seja suficiente para produzir sobreposição dos borrifos depositados do pó, em que o segundo borrifo depositado e borrifos subseqüentes são mais quentes que os borrifos depositados anteriores pelo
20 motivo discutido anteriormente.

A espessura global do revestimento pode variar dependendo da aplicação de uso final. Para componentes de motores de turbina a gás, a espessura do revestimento pode variar de 0,0025 a 0,10 polegada (63,5 a 2.540 μm). A zircônia parcialmente estabilizada por ítria preferida seria 6 a 8
25 por cento em peso de ítria, com o equilíbrio zircônia e acima de tudo preferivelmente cerca de 7 por cento em peso de ítria, com o equilíbrio substancialmente zircônia. O revestimento de barreira térmica desta invenção é idealmente adequado como um revestimento de topo para um substrato ligado de revestimento metálico tais como pás, palhetas e vedações de

5 motores de turbina a gás. O revestimento ligado metálico preferido pode compreender (i) uma liga contendo cromo, alumínio, ítria com um metal selecionado do grupo que consiste em níquel, cobalto e ferro ou (ii) uma liga contendo alumínio e níquel. Este revestimento ligado pode ser depositado usando técnicas de jato de plasma convencionais ou qualquer outra técnica convencional. O substrato pode ser qualquer material adequado tal como uma liga a base de níquel, a base de cobalto ou a base de ferro.

10 Os revestimentos de barreira térmica desta invenção podem ser adicionalmente estabilizados por tratamento térmico em vácuo ou ar a uma temperatura de 1.000°C ou mais. Da forma detalhada no exemplo 7 a seguir, o limiar de CPI para ter excelente vida com choque térmico foi abaixado de 20 CPI para revestimentos de pó de ZrO-137 convencionais a cerca de 5 CPI para revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito. Uma modalidade desta invenção é revestir os pós de revestimento ZrO-300 de alta pureza em
15 uma estrutura de CPI segura e então tratar termicamente o artigo revestido.

Os revestimentos de barreira térmica desta invenção são altamente resistentes ao choque térmico e têm vida longa em alta temperatura, aplicações de temperatura cíclica, tais como componentes de motor de aeronave, componentes de turbina a gás industrial, e rolos de suporte de linha
20 de recozimento de aço e vidro, entre outros.

Tipicamente, os revestimentos de barreira térmica são de alta densidade quando revestidos (por exemplo, cerca de 88 por cento ou mais da densidade teórica) na forma cristalográfica tetragonal sem nenhuma fase monoclinica, e têm cerca de 5 a cerca de 200 trincas de segmentação verticais
25 dispostas através da espessura do revestimento. Os revestimentos de barreira térmica apresentam resistência ao choque térmico mesmo quando revestidos com espessuras de 2 mil (50,8 µm) ou mais.

Da forma indicada anteriormente, esta invenção diz respeito a um processo para produzir um revestimento de barreira térmica

compreendendo:

5 a) depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para formar uma monocamada tendo pelo menos dois borrifos sobrepostos do pó depositados no substrato, em que a
10 temperatura de um borrifo depositado subsequente é maior que a temperatura de um borrifo previamente depositado;

b) resfriar e solidificar a dita monocamada da etapa a) mediante o que a dita monocamada tem uma densidade de pelo menos 88% da densidade teórica e em que uma pluralidade de trincas verticais é
15 produzida na monocamada em virtude da contração dos borrifos depositados;

c) repetir as etapas a) e b) pelo menos uma vez para produzir uma camada revestida global, em que cada monocamada induziu trincas verticais através dos borrifos e em que uma pluralidade das trincas verticais em cada monocamada é alinhada com trincas verticais em uma monocamada
20 adjacente para formar macrotrincas verticais tendo um comprimento de pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento, e a dita camada revestida tendo pelo menos 5, preferivelmente pelo menos 20, macrotrincas verticais por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um
25 plano perpendicular à superfície do substrato.

Esta invenção diz respeito a processos de aspersão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2

por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de
5 segmentação verticais, essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo estrutura de trinca horizontal suficiente para reduzir a condutividade térmica a menos que 0,012 watt/cm a 25°C através da espessura do revestimento.

10 Nos processos de aspersão térmica desta invenção, as trincas horizontais podem ser controladas e usadas para reduzir a condutividade térmica através da camada revestida. A estrutura da trinca horizontal dos revestimentos de aspersão térmica é uniformemente dispersa através da espessura do revestimento, e quantidades para pelo menos 25% da largura do
15 revestimento, medidas pela soma dos segmentos de trinca horizontal ao longo de qualquer linha paralela ao plano do revestimento na seção transversal polida, e tal estrutura é estabilizada opcionalmente por tratamento térmico em vácuo ou ar a uma temperatura de 1.000°C ou mais.

20 Esta invenção diz respeito a processos de aspersão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por
25 cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma

espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a cerca de 5080 μm); e tendo uma camada superficial final produzida do dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo uma espessura até cerca de 5 mil (127 μm) e tendo essencialmente zero segmentação de trinca vertical.

5 Esta invenção diz respeito a processos de aspensão térmica compreendendo depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais, essencialmente por toda a espessura do revestimento, e tendo de cerca de 5 a 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm); e tendo uma camada superficial final compreendendo um revestimento de fritada de cerâmica jateada com solução ou imersa tendo uma espessura até cerca de 5 mil (127 μm); e tratar a dita camada superficial com um tratamento térmico com ar de alta temperatura para ligar e aderir à camada da superfície.

15 No processo de aspensão térmica anterior, a camada da fritada é aplicada por aspensão térmica ou por aspensão térmica de pós de óxido misturado compreendendo sílica, alumina e os óxidos de níquel, cromo, magnésio, cobre, cálcio e ferro.

25 Os processos desta invenção podem ser conduzidos com um maçarico de plasma usando gases de processo argônio-hidrogênio ou nitrogênio-hidrogênio, ou com uma canhão ou aparelho de detonação usando gases de processo de oxigênio-acetileno ou oxigênio-acetileno-propileno.

 Esta invenção diz respeito a artigos revestidos com um

revestimento de barreira térmica, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento jateado termicamente de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a
5 cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

10 Esta invenção diz respeito a artigos revestidos com um revestimento de barreira térmica compreendendo zircônia parcialmente estabilizada por ítria ou itérbia, e tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica, com uma pluralidade de macrotrincas verticais dispersas de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área
15 transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macrotrincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento de comprimento até toda a espessura do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 200, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 100, macrotrincas verticais por
20 polegada (25,4 mm) linear medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento jateado termicamente de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza
25 compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

Para os artigos desta invenção, o revestimento de barreira térmica revestido neles pode ser adicionalmente estabilizado por tratamento térmico em vácuo ou ar a uma temperatura de 1.000°C ou mais. Da forma detalhada no exemplo 7 a seguir, o limiar de CPI para ter excelente vida com choque térmico foi abaixado de 20 CPI para revestimentos de pó de ZrO-137 convencionais a cerca de 5 CPI para revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito. Uma modalidade desta invenção é revestir os pós de revestimento ZrO-300 de alta pureza em uma estrutura de CPI segura e então tratar termicamente o artigo revestido.

Artigos ilustrativos que podem ser revestidos, de acordo com esta invenção, incluem, por exemplo, pás da turbina ou palhetas de liga a base de níquel ou cobalto, revestidos primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 25 mil (635 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medido na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que têm pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento.

Outros artigos incluem câmara de combustão de turbinas de liga a base de níquel ou cobalto, revestida primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medido na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que têm pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento.

Outros artigos incluem segmento de vedação de ar de turbina

ou anel da liga a base de níquel ou cobalto, revestida primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 150 mil (127 a cerca de 3810 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medido na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que têm pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento.

Outros artigos incluem pás de turbina ou compressor de liga a base de níquel ou cobalto revestidas primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 45 mil (127 a 1143 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medido na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que têm pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento.

Outros artigos incluem rolos cilíndricos ou de transporte para linhas de recozimento de aço ou vidro, revestidos primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 45 mil (127 a 1143 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada (25,4 mm) linear medido na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que têm pelo menos a metade da espessura do revestimento de comprimento.

Embora as modalidades preferidas desta invenção tenham sido descritas, percebe-se que várias modificações podem ser feitas nos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, revestimentos

preparados dos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, e processos para produzir os revestimentos para substratos destinados a operar em ambientes térmicos cíclicos, sem fugir do espírito e escopo da invenção.

5 Exemplo 1

A tabela A a seguir mostra a composição de um pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, Pó B) e um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza (isto é, Pó A). A faixa da composição para o pó fundido e triturado convencional foi tomada de suas especificações para os valores permitidos máximos, com análises de lote reais tipicamente cerca de 10 - 50 por cento do máximo. As composições de pó de alta pureza inéditas foram tomadas de cindo lotes reais, dando somente o valor máximo analisado para qualquer lote. Dos componentes de zircônia estabilizada com ítria, significa que ítria está na faixa de 6,5 a 8 por cento em peso, de maneira a estabilizar a estrutura na fase tetragonal. O propósito da háfnia é desconhecido, mas tipicamente ele está sempre presente em cerca de 1,5 por cento em peso. A tabela A mostra que o pó A é significativamente mais puro que o pó B nas impurezas indesejadas de alumina, sílica, óxido de ferro, titânia e magnésia.

20

Tabela A

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	Pó B	Pó A
Zircônia	Equilíbrio	Equilíbrio
Ítria	6,5 - 8	6,5 -8
Háfnia	2,5	2,0
Alumina	0,7	0,001
Sílica	1,5	0,011
Óxido de ferro	0,5	0,004
Titânia	0,5	0,009
Magnésia	0,3	0,002

A morfologia/estrutura do pó é uma importante característica dos pós de zircônia estabilizados com ítria de alta pureza desta invenção. A

densidade real do pó foi determinada por estereopícnometria. Neste método, o volume de um recipiente foi determinado medindo exatamente o volume de gás que o preenche, uma massa conhecida de pó foi adicionada e o volume do recipiente com pó foi determinado. A partir disto, o volume do pó foi conhecido, e dividindo a massa da amostra do pó pelo volume dá sua densidade real. Tabela B dá resultados de densidade real para um pó B e pó A.

Tabela B

Densidade real dos pós		
Pó B	Pó A	
5,92	6,00	Gramas/centímetro cúbico
98	99	Porcentagem de densidade teórica

Na tabela B, a densidade teórica foi calculada para a composição de ítria específica do pó. A densidade teórica foi 6,05 gramas por centímetro cúbico. Tanto o pó A quanto o pó B são muito próximos à densidade teórica que indica pequena porosidade interna. Pó A é tão denso quanto o pó B, mas seções polidas revelam um pequeno poro no centro de muitas partículas, e com paredes densas espessas das partículas.

Também, o pó A tem uma nova faixa de tamanho e mais estreita comparada ao pó B. Um método de medição definitiva para o tamanho do pó é o método Microtrac, que usa um laser para detectar o diâmetro médio das partículas individuais em uma corrente fluída pelo detector. Este resultado de tabulação de laser para muitas centenas ou milhões de partícula dá uma melhor medida da distribuição de tamanho que telas, e em um nível muito mais fino de separação entre os tamanhos. Usando este método, o pó B foi medido para determinar se ele está na faixa de 34 a 38 microns para a partícula média. Usando este método, o pó A foi medido e observou-se que ele está na faixa de 26 a 34 microns para o tamanho de partícula médio. Esta faixa de tamanho de partícula pode possibilitar melhor fusão do pó no dispositivo de aspersão térmica.

Acredita-se que a alta pureza, morfologia/estrutura e tamanho

mais fino do pó A são responsáveis por suas melhores propriedades obtidas na aspersão térmica, da forma descrita a seguir.

Exemplo 2

5 Este exemplo foi conduzido com um maçarico de plasma Praxair modelo 1108, embora tenha-se observado que os parâmetros fazem o revestimento desejado com outros maçaricos, tais como com o canhão de detonação Praxair ou canhão de superdetonação Praxair, o última sendo de velocidade e temperatura de partícula ainda maiores. No modelo de maçarico de plasma Praxair 1108, o plasma é desenvolvido em um fluxo de argônio
 10 mais gás hidrogênio por um arco elétrico descarregado entre um eletrodo e um anodo. O pó é carregado em uma outra corrente de argônio e injetado à montante do arco, beneficiando de um trânsito completo através da zona do arco. Estes fluxos e correntes elétricas podem variar para determinar seus efeitos nas taxas de deposição de revestimento.

15 Tabela C mostra os pós usados nesta deposição de revestimento. Pó C é significativamente mais puro que o pó D nas impurezas indesejadas de alumina, sílica, óxido de ferro, titânia, cálcia, magnésia e outros óxidos.

Tabela C

20

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	Pó D	Pó C
Zircônia	Equilíbrio	Equilíbrio
Ítria	6,93	7,41
Háfnia	1,5	1,6
Alumina	0,2	0,001
Sílica	0,1	0,008
Óxido de ferro	0,1	0,003
Titânia	0,2	0,005
Magnésia	0,2	0,002
Cálcia	0,1	0,003
Todos os outros óxidos	0,3	0,1

Para as deposições do revestimento do pó C e pó D, uma vazão total de 220 pés cúbicos (6,23 m³) por hora (que consiste em 90 pés cúbicos

(2,55 m³) por hora de gás de maçarico de argônio, 90 pés cúbicos (2,55 m³) por hora do gás carreador de pó (argônio), e 40 pés cúbicos (1,13 m³) por hora de gás hidrogênio auxiliar), 500 pés cúbicos (14,16 m³) por hora de um gás de blindagem coaxial (argônio), e uma corrente de arco de 170 amps (que obtém cerca de 80 volts for cerca de 13,6 KW) foram usados. Pó D e pó C foram comparados usando estas mesmas condições originais. A figura 1 mostra a eficiência de deposição dos dois pós para revestimento uma separação de 1 polegada (25.400 μm) em alças de aço quadradas de 3/8 de polegada (9.525 μm) de em ambos os casos. Pó C (linha contínua na figura 1) é . 10 .
acentuadamente mais eficiente que Pó D (linha descontínua na figura 1). Parte desta melhoria vem do tamanho ligeiramente mais fino do pó C, mas parte é provavelmente em virtude da morfologia/estrutura do pó C.

Figura 2 mostra a densidade medida dos revestimentos produzidos na separação de 1 polegada (25.400 μm) nas alças de aço quadradas de 3/8 polegada (9.525 μm) do maçarico ao substrato nos fluxos e corrente de maçarico originais tanto para pó C (linha contínua) quanto para pó D (linha descontínua). Pó C obteve pelo menos 1 a 2 pontos percentuais maior que a densidade para as mesmas condições de taxa de alimentação de pó. Ele adicionalmente não declina gradualmente tão rápido quanto com aumento da taxa de alimentação do pó D. Acredita-se que esta conduta seja em virtude da melhor fusão e possivelmente permanência fundida mais tempo por C em virtude de seu tamanho mais fino e maior pureza, respectivamente.

Observou-se que indo para uma separação maior que 1 polegada (25.400 μm), o pó C reteve melhor eficiência de deposição que o pó D, possivelmente suportando o fundido em fundição. A densidade com a separação grande também permanece maior que com Pó D.

Exemplo 3

Condições diferentes de vazão e força do maçarico foram avaliadas. Em um experimento projetado, vazões totais de 176 a 264 pés

cúbicos (4,98 - 7,48 m³) por hora e correntes de maçarico de 160 a 190 ampères (o KW de energia variou de 11,7 a 14,8) foram testadas. Observou-se que a redução da vazão de gás total para 176 pés cúbicos (4,98 m³) por hora a 14,3 KW deu a maior eficiência de deposição, e isto foi 10 pontos de eficiência maior que mostrado na figura 1 para o pó C. Acredita-se que estas condições obtêm maiores frações de fusão do pó pela desaceleração das partículas um pouco à medida que elas transitam na zona do arco e aumentando a entalpia disponível para fusão. Pode não ser muito simples, uma vez que a condição de maior KW ou entalpia não deu a maior eficiência de deposição. Análise de correlação múltipla dos resultados da eficiência de deposição mostrou um aumento esperado com corrente de maçarico e uma diminuição com o aumento do fluxo de gás total, mas também uma possível interação entre as duas variáveis.

As variáveis da taxa de deposição, separação do maçarico até o substrato e velocidade da superfície do substrato depois do maçarico foram avaliados para encontrar o efeito da obtenção de segmentação de trinca vertical no revestimento. Estas variáveis foram racionalizadas em um termo compósito denominado altura da monocamada. A altura da monocamada é a espessura instantânea do revestimento rebaixada à medida que o substrato se move no cone de aspersão do maçarico. Isto combina o volume de material distribuído no substrato (taxa de deposição) e a área sobre a qual o material é depositado da forma definida pela separação e a velocidade superficial. Também dependerá do ângulo do cone de aspersão do efluente, que depende do modelo do maçarico e o fluxo de gás total empregado. As unidades de altura da monocamada são espessura, tais como mils ou microns.

Acredita-se que a tensão residual no revestimento seja a tensão no plano do revestimento, e esta tensão aumenta com altura da monocamada. A figura 3 mostra a dependência de densidade de trinca de segmentação vertical (trincas por polegada (25,4 mm) linear (CPI) de comprimento da

seção transversal do revestimento polido) na altura da monocamada. Para o pó D, revestimentos produzidos em substratos de botão de 1 polegada (25.400 μm) de diâmetro (linha descontínua na figura 3), uma dependência linear da trinca na altura da monocamada foi observada, mas somente depois de ir além de um limiar altura da monocamada de cerca de 0,12 mil (3,05 μm). Além deste ponto de espessura de deposição instantânea, a densidade da trinca aumentou proporcionalmente à altura da monocamada.

Entretanto, para o revestimento do pó C produzido em substratos de botão de 1 polegada (25.400 μm) de diâmetro (linha contínua na figura 3), um limiar totalmente diferente altura da monocamada foi necessário para iniciar a trinca, agora cerca de 0,22 mil (5,6 μm). Então a dependência linear da altura da monocamada tem aproximadamente a mesma inclinação anterior. Este limiar de altura da monocamada muito maior pode ser relacionado ao pó C. Acredita-se que a pureza muito maior possa levar a maior resistência a fratura inerente do revestimento. Isto pode ser em virtude da maior densidade obtida para o revestimento dos pós C, mas deve haver resistência à fratura maior, mesmo nas mesmas densidades, comparada aos revestimentos de pó D.

Espera-se que a maior densidade do revestimento do pó C tenha maior resistência à erosão da partícula. Quando revestimentos de barreira térmica deste material são usados em aplicações, tais como em motores de turbina a gás de aeronave, onde sujeira de pista e em suspensão no ar são comuns, é importante ter alta resistência à erosão.

Exemplo 4

O efeito do tratamento térmico de vários revestimentos foi avaliado. Um efeito considerado foi a transformação da estrutura cristalina tetragonal em monoclínica de um revestimento. Para um revestimento de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) de 7 por cento em peso, a estrutura de equilíbrio seria monoclínica mais cúbica da forma ilustrada no diagrama de

fases do equilíbrio na figura 4. Entretanto, o tetragonal fora de equilíbrio é obtido em jateamento de plasma pela rápida solidificação de borrifos de zircônia estabilizada com ítria completamente ligadas e fundidas. Para permitir que uma transformação volte ao equilíbrio, deve-se particionar por difusão química em alta temperatura em fases de equilíbrio de ítria inferior e ítria superior da forma ilustrada na figura 4. Ver Bratton e Lau, *Science & Technology of Zirconia*, Amer. Ceram. Soc., 1981, p. 226-240. A fase de ítria inferior pode então transformar de tetragonal em alta temperatura para monocíclica em baixa temperatura em cerca de 1.000 - 1.200°C. Esta transformação é realmente indesejável, uma vez que a mudança de fase tetragonal em monoclínica pode produzir expansão de cerca de 4 por cento em volume à medida que a cerâmica é resfriada, e isto cria grande tensão interna, levando à formação de trincas.

A difusão é muito lenta em tais cerâmicas de altas temperaturas de fusão como zircônia, então a tetragonal fora de equilíbrio, é retida a despeito do diagrama de fases no equilíbrio. Uma vez que motores impulsionam para temperaturas de operação cada vez maiores, parece que revestimentos YSZ convencionais podem começar a transformar a fase parcialmente monoclínica.

Este efeito do tratamento térmico foi examinado com uma matriz de temperatura e exposições de tempo em ar da forma apresentada na tabela E. As amostras foram corpos de prova separados tanto de revestimento de pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza (isto é, ZrO-300) quanto revestimento de pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, ZrO-137). Tabela D mostra composições de pó representativas usadas nos revestimentos. Três a quatro corpos de prova de cada revestimento foram tratados termicamente na mesma carga, também permitindo a medição da densidade dos efeitos de sinterização, da forma detalhada no exemplo 5 a seguir. Os corpos de prova planos tiveram cerca de 0,38 polegada quadrada

(2,45 cm²) por 25 mil (635 μm) de espessura. Os revestimentos foram depositados nos corpos de prova de uma maneira similar à descrita no exemplo 3 anterior.

Tabela D

5

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	ZrO-137 Equilíbrio	ZrO-300 Equilíbrio
Zircônia		
Ítria	7,39	7,58
Háfnia	1,5	1,6
Alumina	0,2	0,001
Sílica	0,1	0,008
Óxido de ferro	0,1	0,003
Titânia	0,2	0,005
Magnésia	0,2	0,002
Cálcia	0,1	0,003
Todos os outros óxidos	0,3	0,1

A fase monoclinica foi encontrada na difração de raios-X, com picos em 28 e 31,3 graus “2-Teta” para radiação de cobre, enquanto que o pico tetragonal foi em cerca de 30 graus. A figura 5 descreve uma varredura de difração de raios-X usando radiação de cobre k-alfa, do revestimento de pó de ZrO-137 convencional depois de 100 horas de exposição a 1.400°C em ar. A estrutura tetragonal inicialmente pura transformou para conter 19,4 por cento de estrutura monoclinica. A figura 6 descreve uma varredura de difração de raios-X usando radiação de cobre k-alfa, do revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito depois de 100 horas de exposição a 1.400°C em ar. A estrutura tetragonal inicialmente pura permaneceu inalterada depois de 100 horas de exposição a 1.400°C.

A razão da altura do pico em 28 graus para a soma das alturas do pico 28 mais 30 graus foi usada para estimar a fração de fase monocíclica. Este “método de primeiro pico M” foi desenvolvido pela calibração de misturas conhecidas de pós de zircônia monoclinico e tetragonal puros. Tabela E mostra os resultados de exposição para o revestimento convencional usando pó ZrO-137 e os revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito.

O revestimento de pó de ZrO-137 convencional começa a transformar a monoclinico a baixas temperaturas de 1.200°C. A 1.400°C a transformação é muito mais rápida e com uma taxa de aceleração com tempo. Nos mesmos tempos e temperaturas, o revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito não transforma de modo algum. Assim, parece que as impurezas na cerâmica agem como sítios de nucleação para a transformação, ou que elas melhoram as taxas de difusão de ítria para ajudar a alcançar o equilíbrio.

Tabela E

Porcentagem de fase monoclinica em revestimentos

(Método do primeiro pico M)

Revestimento de Exposição	Revestimento de Pó ZrO-137	Pó ZrO-300
Da forma revestida	0	0
100 horas @ 1.200°C	0,72	0
100 horas @ 1.300°C	1,01	0
24 horas @ 1.400°C	1,04	0
75 horas @ 1.400°C	11,34	0
100 horas @ 1.400°C	19,42	0

Exemplo 5

A sinterização dos revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito do exemplo 4 a 1.200°C foi examinada. Os resultados mostraram aumento na densidade de menor que 0,4 por cento depois de 24 horas a o 1.200°C temperatura.

Um outro conjunto de revestimento foi preparado de um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza (isto é, ZrO-300) e exposto em ar até 100 horas a 1.200 a 1.400°C. Os revestimentos foram depositados nos corpos de prova de uma maneira similar à descrita no exemplo 3 anterior. Para permitir comparação com este revestimento, um conjunto de amostras de revestimento foi feito de pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, ZrO-137). A tabela F mostra composições de pó representativas

usadas nos revestimentos.

Tabela F

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	ZrO-137	ZrO-300
Zircônia	Equilíbrio	Equilíbrio
Ítria	7,39	7,58
Háfnia	1,5	1,6
Alumina	0,2	0,001
Sílica	0,1	0,008
Óxido de ferro	0,1	0,003
Titânia	0,2	0,005
Magnésia	0,2	0,002
Cálcia	0,1	0,003
Todos os outros óxidos	0,3	0,1

- 5 Os corpos de prova foram medidos pelo método de densidade de imersão de ASTM B-328, e os resultados são expressos como uma porcentagem de densidade teórica (isto é, completamente densa, nenhuma porosidade) na tabela G. Todos os revestimentos foram preparados no mesmo suporte de revestimento ID de 11 polegadas (279.400 μm) e cuidadosamente removidos para dar corpos de prova separados.
- 10

Tabela G

Densidade do revestimento depois de sinterização ao ar (Densidade como uma porcentagem de densidade teórica)

Exposição	Revestimento de Pó ZrO-137	Revestimento de Pó ZrO-300
Da forma revestida	91,49	92,69
24 horas @ 1.200°C	91,68	93,12
100 horas @ 1.200°C	91,70	93,07
1 hora @ 1.300°C	92,02	93,23
24 horas @ 1.300°C	89,50	93,28
100 horas @ 1.300°C	85,73	93,51
1 hora @ 1.400°C	89,52	93,03
24 horas @ 1.400°C	82,12	93,43
100 horas @ 1.400°C	80,33	93,34

1.400°C

A partir das observações anteriores, a sinterização de um revestimento de pó de ZrO-137 convencional foi limitada a cerca de 1.200°C, e não foi notada muita mudança de densidade. Agora, em maiores temperaturas, o revestimento de pó de ZrO-137 convencional é realmente de densidade decrescente com o tempo a 1.300 e 1.400°C. Recordando que a fase monoclinica foi observada nos revestimentos de pó de ZrO-137 sinterizados somente, e a monoclinica tem uma densidade cristalina inferior, foi feita uma estimativa da baixa densidade em virtude deste fator. Observou-se que não é um efeito importante. Tomando o pior caso, 100 horas a 1.400°C, onde observou-se que a monoclinica foi 19,42 por cento, o valor de 80,33 por cento na tabela G mudaria somente para 80,97 por cento por esta compensação monoclinica.

As amostras de sínter a 1.400°C foram montadas e polidas para ver o que estava acontecendo. No revestimento de pó de ZrO-137 convencional, observou-se que a diminuição da densidade foi real, com os poros finos na estrutura como revestida tornando-se áspera com tempo a 1.400°C, e se tornando mais redondos. De forma muito importante, depois de 100 horas as trincas de segmentação verticais sumiram.

O revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito essencialmente não tem a densidade afetada por estas exposições de sinterização. Estes dados de densidade estão apresentados graficamente nas figuras 7 e 8 comparando o comportamento do revestimento de pó de ZrO-137 convencional e o revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito. A figura 7 representa graficamente a dependência da densidade de revestimento do revestimento de pó de ZrO-137 convencional em função do tempo a 1.200 a 1.400°C em ar. A densidade na forma revestida (menores segmentos da linha descontínua) foi 91,5% da densidade teórica. Observou-se que a densidade teórica diminui a 1.300°C (linha contínua) para 1.400°C (segmentos maiores da linha descontínua). A figura 8 representa graficamente

a dependência da densidade de revestimento do revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito em função do tempo a 1.200 a 1.400°C em ar. A densidade na forma revestida (linha descontínua) foi 92,7% da densidade teórica. Observou-se que a densidade teórica permanece inalterada até pelo menos 100 horas a 1.400°C (linha contínua). As amostras de sínter a 1.400°C foram igualmente montadas e polidas para revestimento de pó ZrO-300. Com estas amostras, a porosidade fina diminuiu apenas ligeiramente com o tempo. Mais importante, as trincas de segmentação verticais permaneceram até 100 horas essencialmente inalteradas.

10 Exemplo 6

A patente U.S. No. 5.073.433 descreve revestimentos produzidos por aspensão térmica em que trincas de segmentação verticais podem ser controlavelmente introduzidas no revestimento. Estas podem ser prontamente vistas se o revestimento for polido na seção transversal. As trincas de segmentação ficam dispostas geralmente de maneira vertical por toda a espessura do revestimento, embora algumas sejam menores que a toda a espessura. Da forma descrita na patente U.S. No. 5.073.433, somente as trincas verticais que têm comprimento maior que metade da espessura do revestimento foram contadas. Quando a densidade das trincas de segmentação foi controlada para ser maior que 20 trincas por polegada (25,4 mm) linear (CPI) ao longo de uma linha paralela ao substrato, observou-se que o revestimento YSZ tinha resistência importante ao choque térmico. As mesmas trincas de segmentação verticais podem ser controlavelmente introduzidas nos revestimentos desta invenção usando o pó de ZrO-300 de alta pureza.

25 Existe uma outra característica na microestrutura polida de interesse, a saber, as trincas horizontais. Estas são paralelas ao plano do revestimento e às camadas do revestimento, já que elas são constituídas por passes de aspensão térmica. Estas trincas horizontais são tipicamente curtas, e podem ser isoladas no revestimento, ou agem como ramificações conectadas

às trincas de segmentação verticais. Acredita-se que tais trincas horizontais possam ser as trincas de iniciação para longas trincas de separação que devem crescer em ciclos térmicos, levando à fragmentação da camada do revestimento YSZ na pior das hipóteses.

5 Um conjunto de revestimentos foi feito de um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza (isto é, ZrO-300) ou de pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, ZrO-137). Os revestimentos foram depositados de uma maneira similar à descrita no exemplo 4 anterior. Tabela H mostra composições de pó representativas usadas nos revestimentos.

Tabela H

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	ZrO-137	ZrO-300
Zircônia	Equilíbrio	Equilíbrio
Ítria	7,39	7,58
Háfnia	1,5	1,6
Alumina	0,2	0,001
Sílica	0,1	0,008
Óxido de ferro	0,1	0,003
Titânia	0,2	0,005
Magnésia	0,2	0,002
Cálcia	0,1	0,003
Todos os outros óxidos	0,3	0,1

A extensão da trincas horizontais foi medida nos revestimentos. O comprimento de qualquer trinca horizontal que toca duas trincas contáveis de segmentação verticais foi medida. Para os propósitos desta invenção, estas trincas horizontais podem ser chamadas “trincas em forma de blocos de tijolos”. A soma de todos os comprimentos de trinca horizontal “trincas em forma de blocos de tijolos” qualificantes dividida pela largura total do revestimento avaliado é assim “% de trincas em forma de blocos de tijolos”, sendo uma porcentagem da largura do revestimento. Para revestimentos feitos do novo pó de ZrO-300 de alta pureza, a% de trincas em forma de blocos de tijolos = $0,086 \times \text{CPI} + 0,54$. Para revestimentos feitos de o pó de ZrO-137 convencional, % de trincas em forma de blocos de tijolos =

0,17 X CPI + 0,067. Observou-se que, à medida que a densidade de trincas de segmentação verticais aumenta (CPI maior) a% de trincas em forma de blocos de tijolos (% Bk) também aumenta. A figura 9 mostra um gráfico das medições de trinca de trincas em forma de blocos de tijolos vertical e horizontal em inúmeros revestimentos que foram controlavelmente induzidos a ter diferentes CPI verticais. A relação entre trincas horizontais e verticais parece linear, e pode ser ajustada pelos mínimos quadrados para fornecer uma equação de relacionamento.

No trabalho com o novo pó de ZrO-300 de alta pureza para preparar revestimentos YSZ segmentados verticalmente, um resultado surpreendente para as trincas de trincas em forma de blocos de tijolos horizontais foi encontrado. O revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito (linha descontínua na figura 9) tem cerca da metade do número de trincas de trincas em forma de blocos de tijolos para o mesmo CPI vertical que o revestimento de pó de ZrO-137 convencional (linha contínua na figura 9). Acredita-se que o revestimento do pó de Zr-300 de alta pureza inédito tenha maior resistência coesiva interna.

Exemplo 7

Os revestimentos verticalmente segmentados por trincas da patente U.S. No. 5.073.433 encontrou utilidade como revestimentos de barreira térmica em uma ampla variedade de aplicações, que variam de componentes de motor de turbina a gás a cilindros de laminação de aço. Na maioria dos casos, o revestimento YSZ de barreira térmica é do lado de fora de um substrato metálico, voltado para o ambiente de alta temperatura, e reduzindo a temperatura do substrato por sua natureza isolante. Então, existe um gradiente térmico através do revestimento de barreira térmica, alta temperatura na superfície de revestimento YSZ exposta e menor temperatura no lado do substrato do revestimento. Além do mais, a exposição térmica pode ser cíclica, onde o todo o componente é exposto alternadamente ao alto

aquecimento e então resfriamento, tal como quando um motor de turbina a gás é iniciado ou interrompido.

Um teste de laboratório foi desenvolvido para simular tanto o gradiente térmico quanto a natureza cíclica de tais aplicações. Para os propósitos aqui, ele é denominado teste JETS, para “Jet Motor Thermal Simulation”. O teste é usado para desenvolvimento revestimentos para determinar se eles são capazes do uso previsto. O teste de laboratório usa uma amostra que tem um botão chato de 1 polegada (25.400 μm) de diâmetro, cerca de 1/8 polegada (3175 μm) de espessura, tipicamente de alguma superliga. Este substrato é termicamente jateado com um revestimento metálico (por exemplo, Revestimento CoNiCrAlY), e então a camada da barreira térmica YSZ é aplicada. Espessuras de camada de YSZ diferentes podem ser testadas, juntamente com estruturas de CPI de segmentação diferentes. Os botões revestidos revestem um bico queimador de oxigênio-propileno, que aquecem o revestimento YSZ a 1.400°C (2.550 °F) em 20 segundos, para uma amostra referência padrão em cada carga.

Quinze botões experimentais adicionais são mantidos no mesmo suporte de roda, que então gira para uma posição de resfriamento com sopro de ar depois de um período de aquecimento por mais 20 segundos. Então existem mais duas rotações para as posições de resfriamento de ar ambiente, antes de iniciar o ciclo de aquecimento-resfriamento novamente. Tipicamente, cada amostra é submetida a 2.000 tais ciclos, e então a borda da circunferência polida do botão é inspecionada para ver se existe qualquer sinal de trinca. Isto é medido com ampliação de 30x, e quaisquer segmentos de trinca de separação são medidos e somados, então expressos como uma porcentagem da circunferência do botão. Um pouco arbitrariamente, 15 por cento de trincamento na borda foi escolhido como “reprovação” no teste JETS. Um revestimento aprovado no teste JETS tem uma alta probabilidade de funcionar bem nas aplicações de serviço atuais.

Um conjunto de revestimentos foi feito de um pó de zircônia estabilizado com ítria de alta pureza (isto é, ZrO-300) e um controle de um pó de zircônia estabilizado com ítria convencional (isto é, ZrO-137). Os revestimentos foram depositados nos botões de uma maneira similar à descrita no exemplo 4 anterior. O revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito foi de 25 mil (635 μm) (+/- 2 mil(50,8 μm)) de espessura em um revestimento metálico. O revestimento metálico foi CoNiCrAlY tendo uma espessura de cerca de 8 mil (203,2 μm). A altura da monocamada variou para efeitos de segmentação. O revestimento de pó de ZrO-137 convencional usado como um controle teve 45 mil (1143 μm) de espessura. Tabela I mostra composições de pó representativas usadas nos revestimentos.

Tabela I

Composições de pó
(porcentagem em peso)

	ZrO-137	ZrO-300
Zircônia	Equilíbrio	Equilíbrio
Ítria	7,39	7,58
Háfnia	1,5	1,6
Alumina	0,2	0,001
Sílica	0,1	0,008
Óxido de ferro	0,1	0,003
Titânia	0,2	0,005
Magnésia	0,2	0,002
Cálcia	0,1	0,003
Todos os outros óxidos	0,3	0,1

Usando o teste JETS com os revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito e revestimento de pó de ZrO-137 convencional como um controle, observou-se que os revestimentos do pó de Zr-300 de alta pureza inédito desempenharam melhor que o revestimentos de pó de ZrO-137 convencionais. A figura 10 mostra a dependência de trincamento na borda depois de 2.000 ciclos de teste na densidade de segmentação de trinca vertical (medida em CPI) nos revestimentos. Revestimentos sem nenhuma trinca de segmentação facilmente foram reprovados. Entretanto, para mais que cerca de 10 CPI nos pós de revestimento ZrO-300 de alta pureza, eles todos foram

facilmente aprovados no teste JETS. Com os revestimentos de pó de ZrO-137 convencionais, este limiar é cerca de 20 CPI.

Uma outra descoberta importante desta invenção foi feita quando os pós de revestimento ZrO-300 foram aquecidos antes do teste de JETS. O tratamento térmico envolveu aquecimento em vácuo a 25°C por minuto a 1.080°C (1.975 °F), mantendo por 4 horas, e então resfriamento em vácuo a 25°C por minuto. A figura 11 mostra os resultados do teste JETS para estas amostras tratadas a quente. O CPI foi medido em revestimentos tratados termicamente antes do teste, usando um botão casado e o método da seção transversal discutido anteriormente. Os revestimentos de alta pureza tratados termicamente foram ainda melhores que as amostras como revestidas. O limiar de CPI para ter excelente vida com choque térmico foi ainda menor que 10 CPI. Então uma outra descoberta desta invenção é revestir os pós de revestimento ZrO-300 de alta pureza em uma estrutura de CPI segura e então tratar termicamente o artigo revestido. Este tratamento térmico é um de muitas variações que podem alcançar este melhor resultado.

Embora as modalidades preferidas desta invenção tenham sido descritas, percebe-se que várias modificações podem ser feitas nos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, revestimentos preparados dos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza, e processos para produzir os revestimentos para substratos destinados a operar em ambientes térmicos cíclicos, sem fugir do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, caracterizado pelo fato de que compreende de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

2. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os óxidos de impureza compreendem de cerca de 0 a cerca de 0,02 por cento em peso de dióxido de silício (sílica), de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido de alumínio (alumina), de cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de óxido de cálcio, de cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de óxido férrico, de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido de magnésio, e de cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de dióxido de titânio.

3. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende de cerca de cerca de 0 a cerca de 0,12 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 1,5 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 10 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 16 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

4. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que tem um tamanho de partícula de cerca de 1 a cerca de 150 microns.

5. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

compreende uma mistura de dois ou mais pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza.

5 6. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que
compreende de cerca de 55 a cerca de 95 por cento em volume de um
primeiro pó de zircônia parcialmente estabilizado com ítria ou itérbia de alta
pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de
impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio
(háfnia), de cerca de 6 a cerca de 8 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria)
10 ou de cerca de 10 a cerca de 14 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia)
e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), e de cerca de 5 a cerca de 45 por
cento em volume de um segundo pó de zircônia completamente estabilizado
com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por
cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em
15 peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 16 a cerca de 22 por cento em
peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 25 a cerca de 33 por cento em
peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

20 7. Pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza composto, caracterizado pelo fato de que compreende um pó de
zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, de acordo com a
reivindicação 1, o dito pó tendo um tamanho médio nominal de 20-60
mícrons com partículas de gadolína aderidas à superfície tendo um tamanho
médio nominal de 0,5 a 2 mícrons.

25 8. Revestimento termicamente pulverizado de um pó de
zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza como definido na
reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é para um substrato.

9. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a
reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os óxidos de impureza
compreende de cerca de 0 a cerca de 0,02 por cento em peso de dióxido de

silício (sílica), de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido de alumínio (alumina), de cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de óxido de cálcio, de cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de óxido férrico, de cerca de 0 a cerca de 0,005 por cento em peso de óxido de magnésio, e de
5 cerca de 0 a cerca de 0,01 por cento em peso de dióxido de titânio.

10. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreende de cerca de cerca de 0 a cerca de 0,12 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 1,5
▲10 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 10 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 16 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

11. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tem um tamanho de partícula de cerca de 1
15 a cerca de 150 microns.

12. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreende uma mistura de dois ou mais
20 pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza.

13. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreende de cerca de 55 a cerca de 95
25 por cento em volume de um primeiro pó de zircônia parcialmente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 8 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 14 por cento em peso de

óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), e de cerca de 5 a cerca de 45 por cento em volume de um segundo pó de zircônia completamente estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a 5
cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 16 a cerca de 22 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 25 a cerca de 33 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).

14. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compreende um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compósito, o dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza compósito compreendendo um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a 15
cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia), o dito pó tendo um tamanho médio nominal de 20-60 microns com partículas de gadolína aderidas à superfície tendo um tamanho médio nominal de 0,5 a 2 microns.

15. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que tem uma densidade maior que 88% da densidade teórica com uma pluralidade de macro-trincas verticais dispersa de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macro-trincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento em comprimento até a espessura completa do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macro-trincas verticais por 25

polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular to o superfície do substrato.

5 16. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito revestimento tem pelo menos cerca de 20 macro-trincas verticais por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato.

10 17. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito revestimento contém uma ou mais macro-trincas horizontais que estendem-se no revestimento paralelas à superfície do substrato.

15 18. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que um revestimento ligado é depositado entre o substrato e o revestimento termicamente pulverizado, o dito revestimento ligado compreendendo (i) uma liga contendo cromo, alumínio, ítrio com um metal selecionado do grupo que consiste em níquel, cobalto e ferro ou (ii) uma liga contendo alumínio e níquel.

20 19. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que um revestimento ligado é depositado entre o substrato e o revestimento termicamente pulverizado, o dito revestimento ligado compreendendo um revestimento $M\text{CrAlY}+X$ aplicado por um método de pulverização de plasma, um método de pulverização por detonação ou um método de eletrodeposição, onde M é Ni, Co ou Fe ou qualquer combinação dos três elementos, e X inclui a adição de
25 Pt, Ta, Hf, Re ou outros metais de terra rara, ou partículas dispersantes finas de alumina, singularmente ou em combinação.

20. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que tem uma espessura de cerca de 0,0025 a cerca de 0,10 polegada (63,5 a cerca de 2540 μm).

21. Revestimento termicamente pulverizado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é estabilizado por tratamento térmico em vácuo ou ar em uma temperatura de 1.000°C ou mais.

5 caracterizado pelo fato de que o dito revestimento compreende zircônia parcialmente estabilizada por ítria ou itérbia, e tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica com uma pluralidade de macro-trincas verticais dispersa de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma
10 pluralidade de macro-trincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento em comprimento até a espessura completa do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macro-trincas verticais por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato, o dito
15 revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento termicamente pulverizado de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1.

23. Processo para produzir um revestimento de barreira térmica, caracterizado pelo fato de que compreende:

20 a) depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1, em um substrato para formar uma monocamada tendo pelo menos dois borrifos sobrepostos do pó depositados no substrato, em que a temperatura de um borrifo depositado subsequente é maior que a temperatura de um borrifo
25 previamente depositado;

b) resfriar e solidificar a dita monocamada da etapa a) mediante o que a dita monocamada tem uma densidade de pelo menos 88% da densidade teórica e em que uma pluralidade de trincas verticais é produzida na monocamada em virtude do encolhimento dos borrifos

depositados;

5 c) repetir as etapas a) e b) pelo menos uma vez para produzir uma camada revestida global em que cada monocamada induziu trincas verticais através dos borrifos e em que uma pluralidade das trincas verticais em cada monocamada é alinhada com trincas verticais em uma monocamada adjacente para formar macro-trincas verticais tendo um comprimento de pelo menos metade da espessura do revestimento em comprimento até a espessura completa do revestimento e a dita camada revestida tendo pelo menos 5 macro-trincas verticais por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma 10 linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato.

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é conduzida com um maçarico de plasma usando gases de processo argônio-hidrogênio ou nitrogênio-hidrogênio, ou com uma 15 pistola ou aparelho de detonação usando gases de processo oxigênio-acetileno ou oxigênio-acetileno-propileno.

25. Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende tratar termicamente o dito revestimento de barreira térmica em vácuo ou ar em uma temperatura de 20 1.000°C ou mais.

26. Processo de pulverização térmica, caracterizado pelo fato de que compreende depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1, em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação 25 verticais, essencialmente através da espessura completa do revestimento, e tendo de cerca de 5 a 200 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo estrutura de trinca horizontal suficiente para reduzir condutividade térmica a menos que 0,012 watt/cm a 25°C através da espessura do revestimento.

27. Processo de pulverização térmica de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a estrutura da trinca horizontal é uniformemente dispersa através da espessura do revestimento, e quantidades para pelo menos 25% da largura do revestimento, da forma medida pela soma dos segmentos de trinca horizontal ao longo de qualquer linha paralela ao plano do revestimento na seção transversal polida, e tal estrutura é estabilizada opcionalmente pós tratamento térmico em vácuo ou ar em uma temperatura de 1.000°C ou mais.

28. Processo de pulverização térmica, caracterizado pelo fato de que compreender depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1, em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais essencialmente através da espessura completa do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080µm); e tendo uma camada de superfície final produzida do dito pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza tendo uma espessura até 5 mil (127 µm) e tendo essencialmente zero segmentação de trinca vertical.

29. Processo de pulverização térmica de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que é conduzido com um maçarico de plasma usando gases de processo argônio-hidrogênio ou nitrogênio-hidrogênio, ou com uma pistola ou aparelho de detonação usando gases de processo oxigênio-acetileno ou oxigênio-acetileno-propileno.

30. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende tratar termicamente o dito revestimento em vácuo ou ar em uma temperatura de 1.000°C ou mais.

31. Processo de pulverização térmica, caracterizado pelo fato de que compreende depositar termicamente um pó de zircônia estabilizado

com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1, em um substrato para produzir um revestimento tendo trincas de segmentação verticais, essencialmente através da espessura completa do revestimento, e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela ao plano do revestimento, e tendo uma espessura de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm); e tendo uma camada de superfície final compreendendo um revestimento de frita de cerâmica pulverizada com solução ou imersa tendo uma espessura até cerca de 5 mil (127 μm); e tratar a dita camada da superfície com um tratamento térmico com ar de alta temperatura para ligar e aderir à camada da superfície.

32. Processo de pulverização térmica de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que a camada da frita é aplicada por pulverização não térmica ou por pulverização térmica de pós de óxido misturado compreendendo sílica, alumina e os óxidos de níquel, cromo, magnésio, cobre, cálcio e ferro.

33. Artigo revestido com um revestimento de barreira térmica, caracterizado pelo fato de que o dito revestimento de barreira térmica compreende um revestimento termicamente pulverizado de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1.

34. Artigo revestido com um revestimento de barreira térmica, caracterizado pelo fato de que compreende zircônia parcialmente estabilizada por ítria ou itérbia, e tendo uma densidade maior que 88% da densidade teórica com uma pluralidade de macro-trincas verticais dispersa de forma substancialmente homogênea em todo o revestimento, em que uma área transversal do revestimento normal ao substrato expõe uma pluralidade de macro-trincas verticais que estende-se pelo menos da metade da espessura do revestimento em comprimento até a espessura completa do revestimento e tendo de cerca de 5 a cerca de 200 macro-trincas verticais por polegada linear

(25,4 milímetros) medidas em uma linha paralela à superfície do substrato e em um plano perpendicular à superfície do substrato, o dito revestimento de barreira térmica compreendendo um revestimento termicamente pulverizado de um pó de zircônia estabilizado com ítria ou itérbia de alta pureza, como definido na reivindicação 1.

35. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que compreende uma pá ou palheta de turbina de liga à base de níquel ou cobalto, revestida primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 25 mil (127 a 635 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 20 a cerca de 100 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas na seção transversal polida em uma direção paralela no plano do revestimento, contando as trincas que são pelo menos metade da espessura do revestimento em comprimento.

36. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que compreende uma câmara de combustão de turbina de liga à base de níquel ou cobalto, revestida primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura de barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 200 mil (127 a 5080 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 5 a cerca de 200 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que são pelo menos metade da espessura do revestimento em comprimento.

37. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que compreende um segmento de selagem de ar de turbina ou anel de liga à base de níquel ou cobalto, revestido primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento

de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 150 milímetros (127 a 3810 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 20 a cerca de 100 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que são pelo menos a metade da espessura do revestimento em comprimento.

38. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que compreende uma pá de turbina ou compressor de liga à base de níquel ou cobalto, revestida primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 45 mil (127 a 1143 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 20 a cerca de 100 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que são pelo menos a metade da espessura do revestimento em comprimento.

39. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que compreende um rolo cilíndrico ou de transporte para linhas de recozimento de aço ou vidro, revestido primeiramente com um revestimento ligado metálico e então com uma camada do dito revestimento de barreira térmica, tendo uma espessura da barreira térmica do revestimento de cerca de 5 a cerca de 45 mil (127 a 1143 μm), e um padrão de segmentação de trinca vertical de cerca de 20 a cerca de 100 trincas por polegada linear (25,4 milímetros) medidas na seção transversal polida em uma direção paralela ao plano do revestimento, contando as trincas que são pelo menos a metade da espessura do revestimento em comprimento.

40. Artigo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o revestimento de barreira térmica é estabilizado por tratamento térmico em vácuo ou ar em uma temperatura de 1.000°C ou mais.

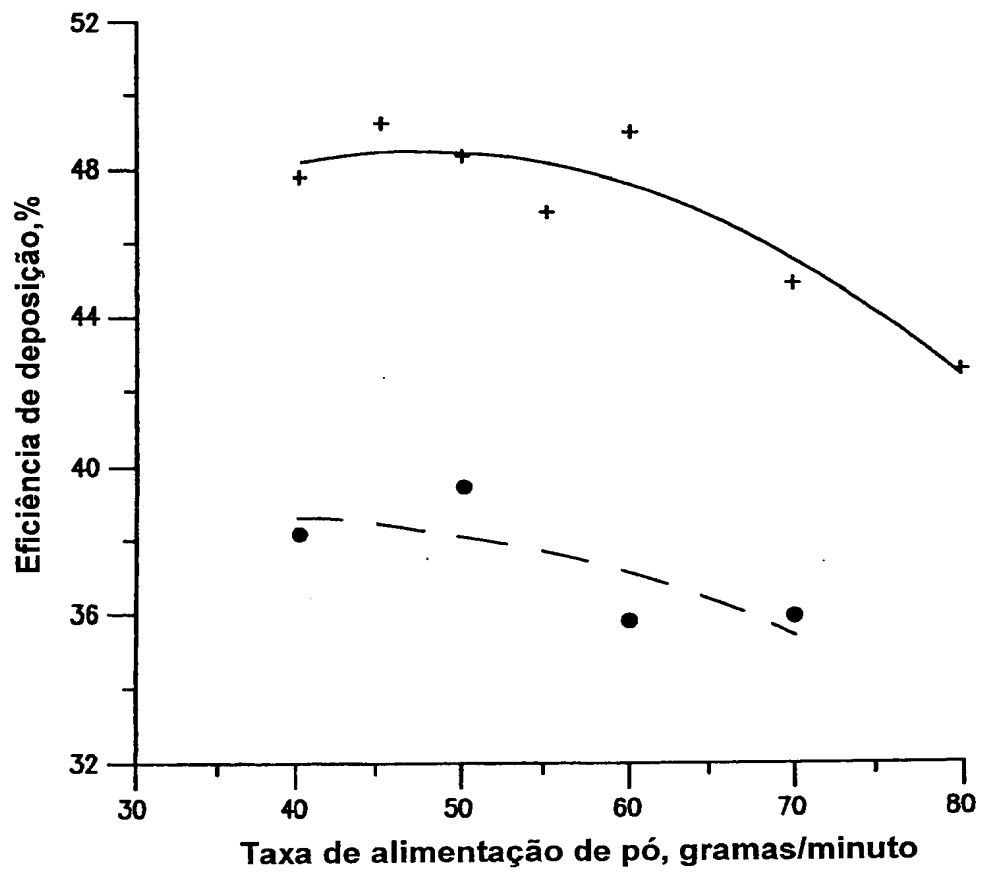


FIG. 1

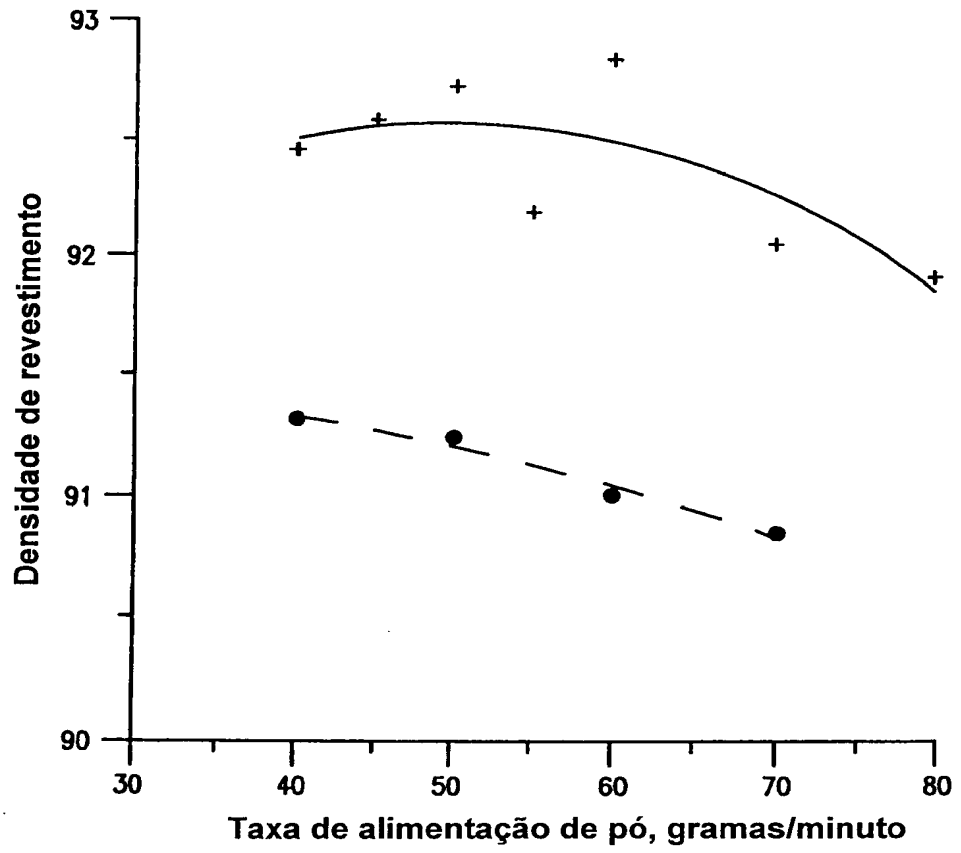
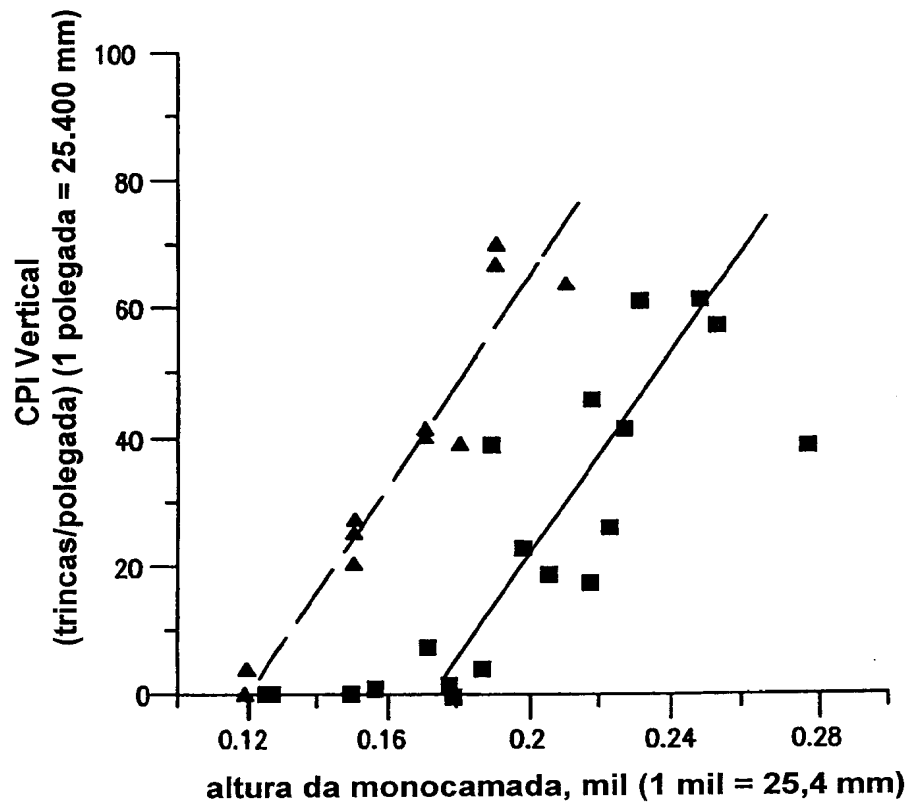


FIG. 2

**FIG. 3**

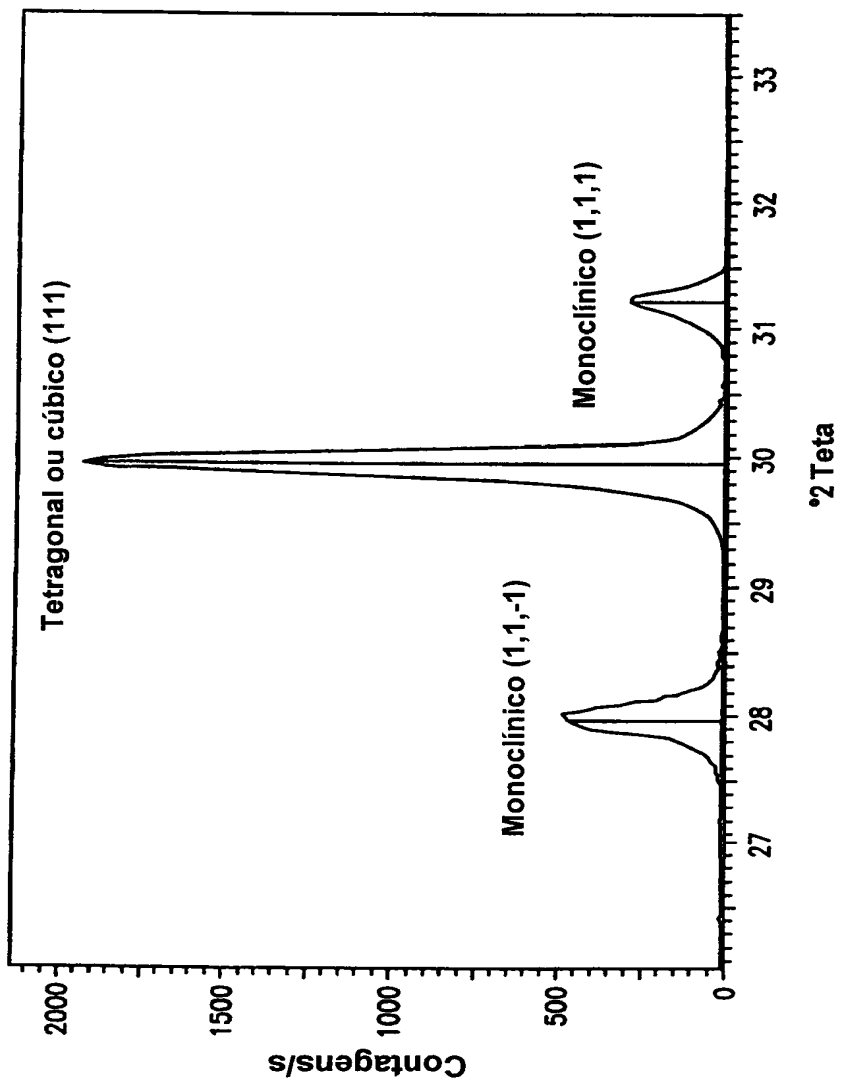


FIG. 5

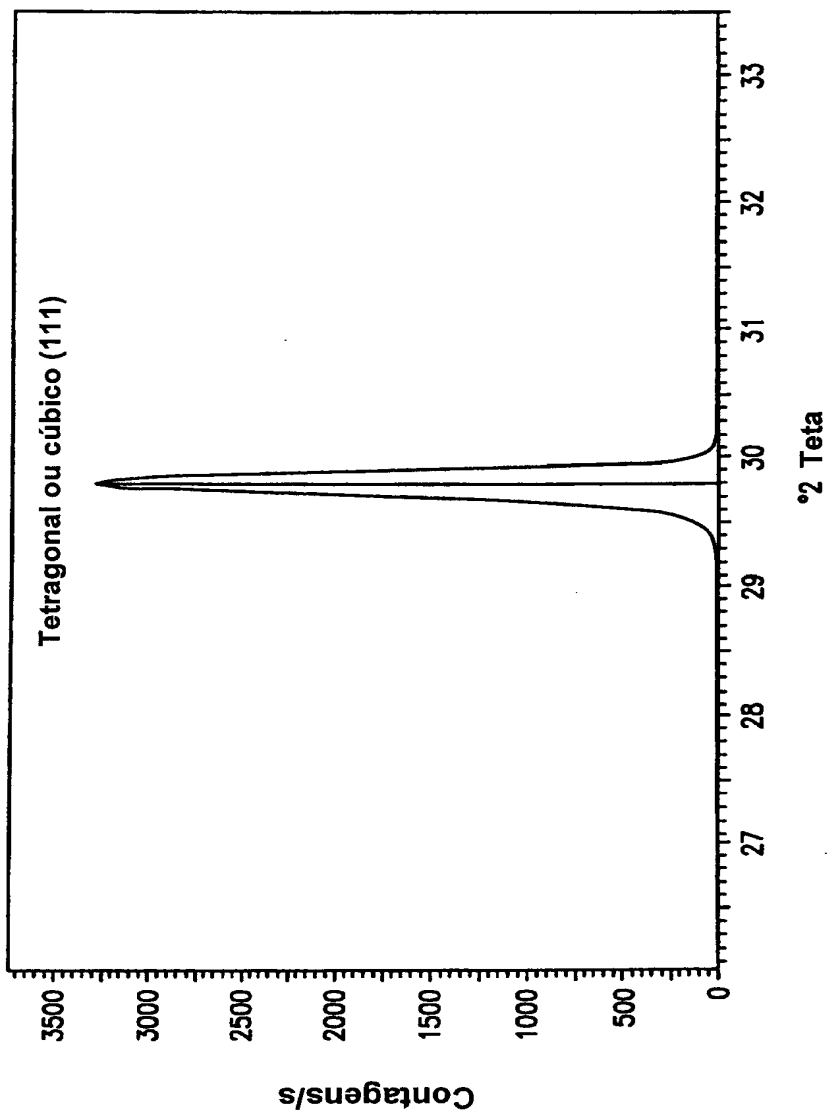


FIG. 6

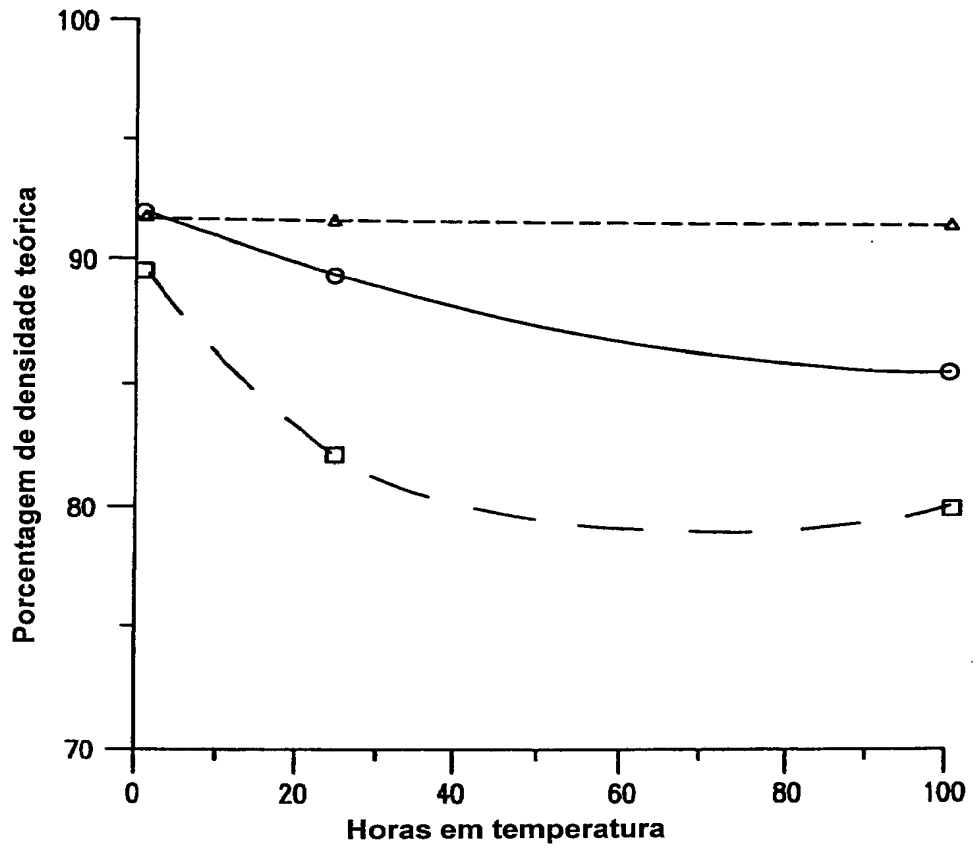
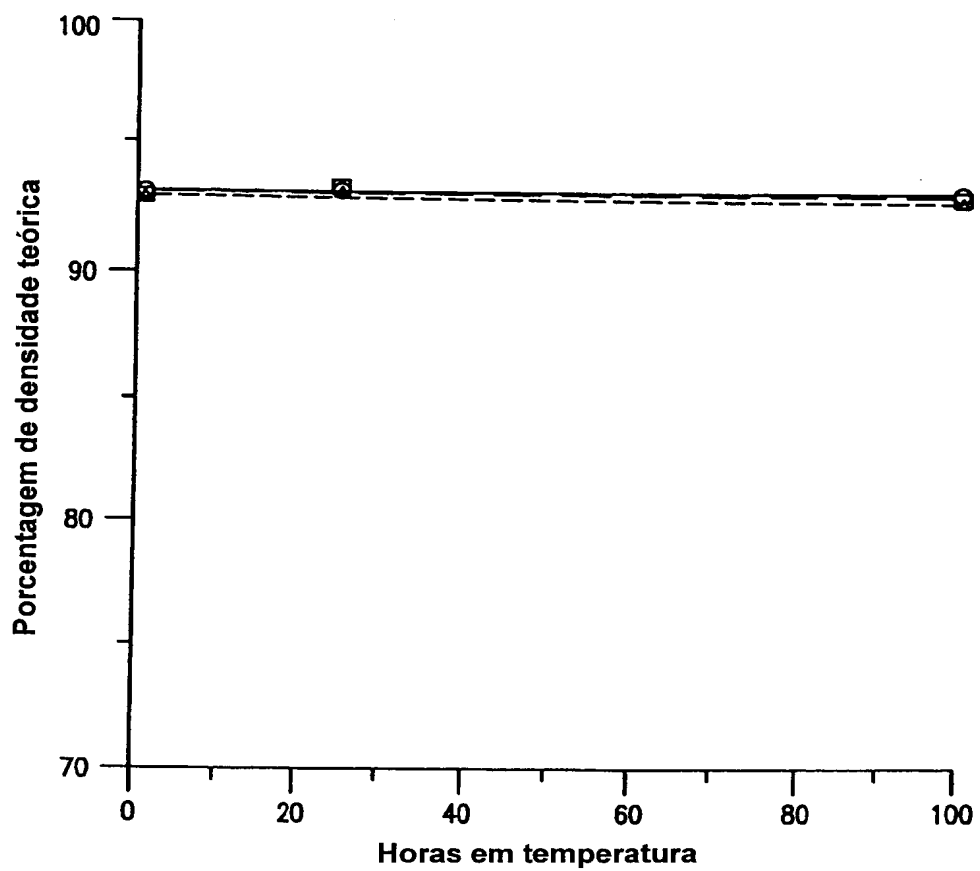
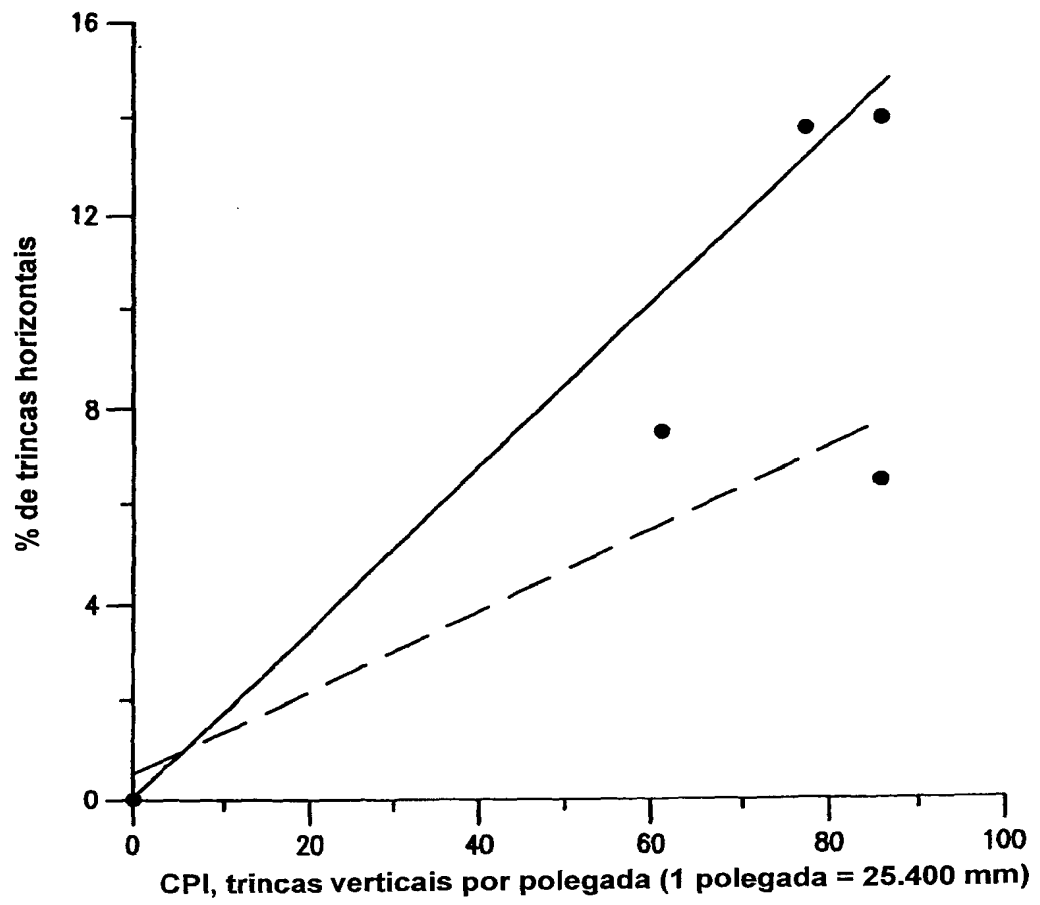
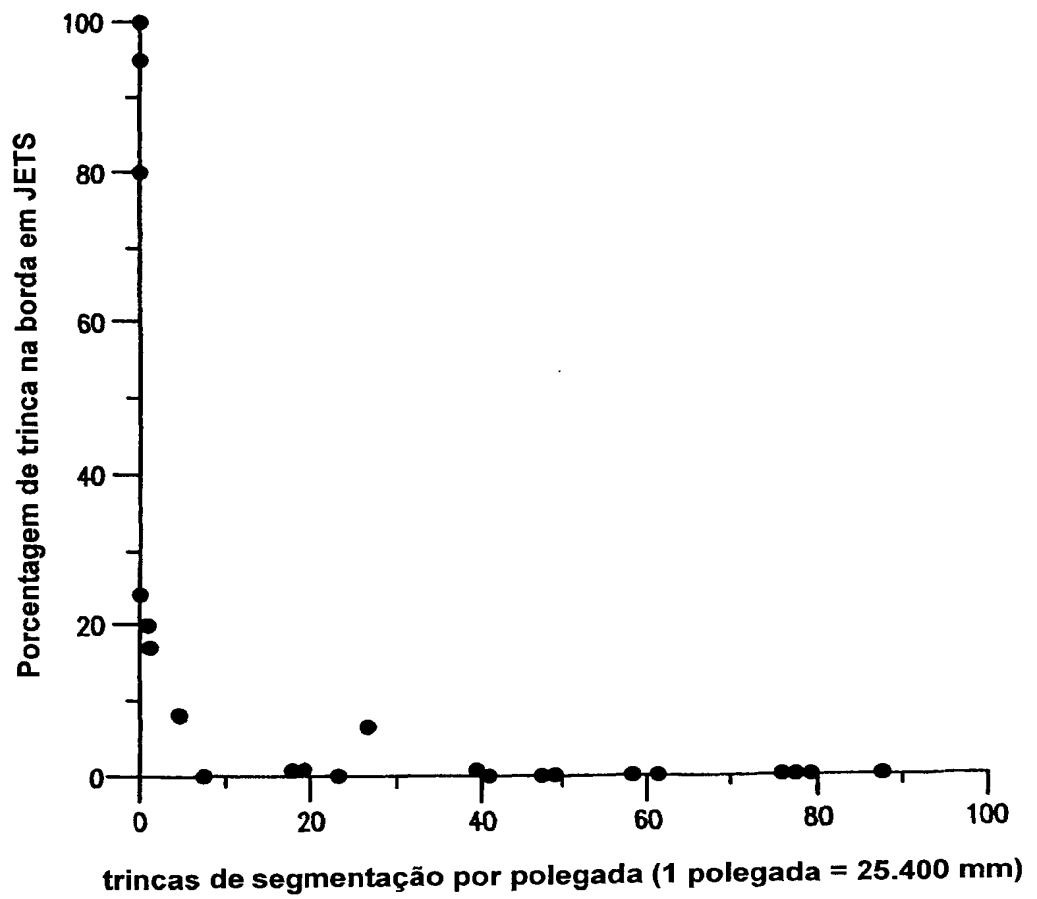


FIG. 7

**FIG. 8**

**FIG. 9**

**FIG. 10**

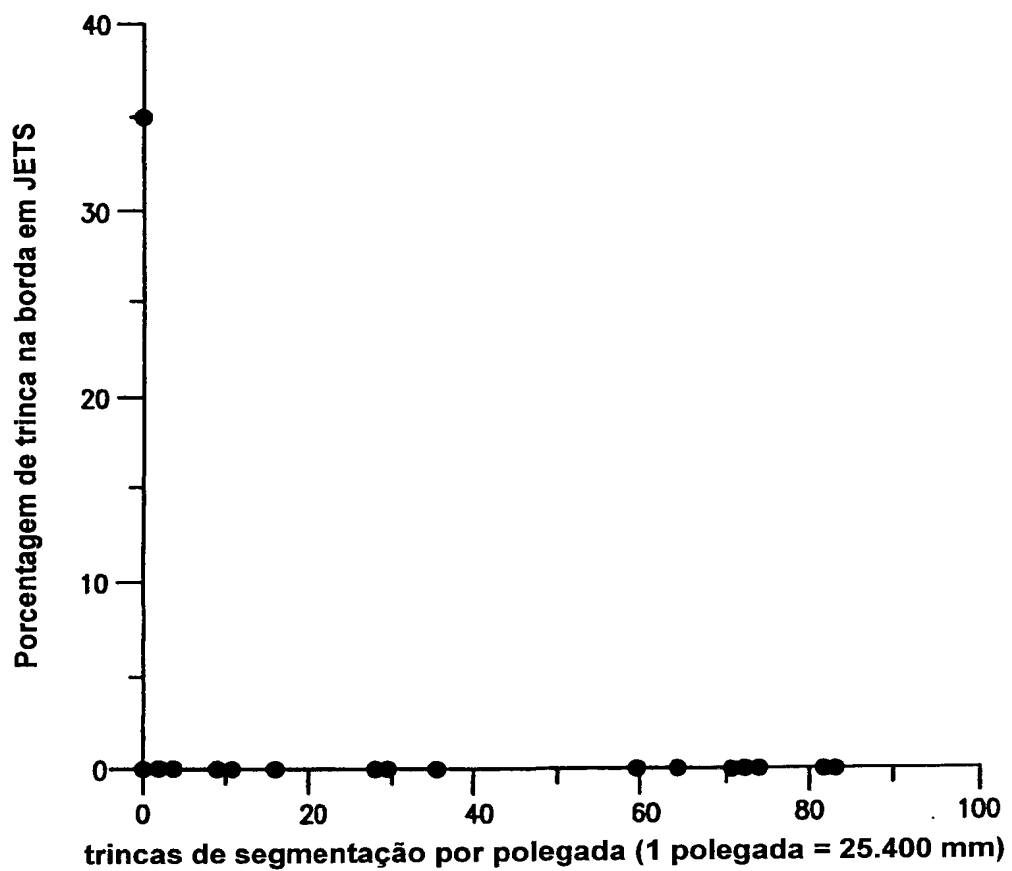


FIG. 11

RESUMO

“PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO TERMICAMENTE PULVERIZADO DE UM PÓ DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADO COM ÍTRIA OU ITÉRBIA DE ALTA PUREZA, REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA PARA UM SUBSTRATO, PROCESSO PARA PRODUZIR UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA, PROCESSO DE PULVERIZAÇÃO TÉRMICA, E, ARTIGO REVESTIDO COM UM REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA”

10 Esta invenção diz respeito a pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza compreendendo de cerca de 0 a cerca de 0,15 por cento em peso de óxidos de impureza, de cerca de 0 a cerca de 2 por cento em peso de óxido de háfnio (háfnia), de cerca de 6 a cerca de 25 por cento em peso de óxido de ítrio (ítria) ou de cerca de 10 a cerca de 36 por cento em peso de óxido de itérbio (itérbia) e o equilíbrio óxido de zircônio (zircônia).
15 Revestimentos de barreira térmica para proteger um substrato, tais como pás, palhetas e superfícies de selagem de motores de turbina a gás preparados a partir dos pós de zircônia estabilizados com ítria ou itérbia de alta pureza têm uma pluralidade de macro-trincas verticais homogeneamente dispersas em
20 todo o revestimento para melhorar sua resistência a fadiga térmica. A invenção também diz respeito a processos para produzir os revestimentos de barreira térmica.