



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 727**

51 Int. Cl.:
C23C 4/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03706200 .7**

96 Fecha de presentación : **18.03.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1495151**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54 Título: **Método de proyección por plasma.**

30 Prioridad: **12.04.2002 EP 02405297**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es: **Sulzer Metco AG.**
Rigackerstrasse, 16
5610 Wohlen, CH

72 Inventor/es: **Barbezat, Gérard;**
Refke, Arno y
Loch, Michael

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 316 727 T3

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

ES 2 316 727 T3

DESCRIPCIÓN

Método de proyección por plasma.

5 La invención se refiere a un método de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. El documento US-A-5 853 815 describe una pulverización térmica para la producción de una denominada película delgada de LPPS (LPPS = Low Pressure Plasma Spraying).

10 Con el proceso de película delgada de LPPS se modifica en cuanto a la técnica del método un método de proyección por plasma LPPS convencional, donde un espacio atravesado por plasma (“llama de plasma” o “chorro de plasma”) se ensancha debido a las modificaciones y se dilata hasta una longitud de hasta 2,5 m. La dilatación geométrica del plasma conduce a un ensanchamiento uniforme -una “desfocalización”- de un chorro de polvo, que se inyecta con un gas de transporte en el plasma. El material del chorro de polvo, que se dispersa en el plasma hasta formar una nube y en ese lugar se funde parcialmente o completamente, alcanza distribuido de manera uniforme una superficie muy dilatada de un sustrato. Sobre el sustrato se produce un estrato delgado, cuyo grosor de capa es inferior a 10 μm y que forma, gracias a la distribución uniforme, una cobertura densa. Por la aplicación múltiple de estratos delgados se puede producir un recubrimiento más grueso con propiedades particulares, lo que hace que se pueda usar un recubrimiento de este tipo como capa funcional. A modo de ejemplo, se puede producir con una aplicación múltiple un recubrimiento poroso, que es adecuado como soporte para sustancias catalíticamente activas (véase el documento EP-A 1 034 843 = P.6947).

20 Una capa funcional, que se aplica sobre un cuerpo base que forma el sustrato, comprende por norma diferentes subcapas. A modo de ejemplo, para una turbina de gas (turbina de gas estacionaria o mecanismo propulsor de aviones), que se acciona a elevadas temperaturas de proceso, los álabes se recubren con una primera subcapa mono- o multi-estrato, que establece una resistencia contra corrosión por gas caliente. Un segundo recubrimiento, que se aplica sobre la primera subcapa y que se usa para material cerámico, forma una capa de aislamiento térmico. El método de proyección por plasma LPPS es adecuado para la producción de la primera capa. La capa de aislamiento térmico se genera ventajosamente con un método, en el que se produce un recubrimiento con una microestructura en forma de columna. La capa estructurada de este modo está compuesta aproximadamente por cuerpos o corpúsculos cilíndricos, cuyos ejes centrales están orientados verticalmente con respecto a la superficie del sustrato. Las zonas de transición, en las que la densidad del material depositado es menor que en los corpúsculos, limitan lateralmente los corpúsculos. Un recubrimiento que presenta de este modo una microestructura anisótropa, tiene tolerancia de dilatación con respecto a tensiones alternas, que se producen debido a modificaciones de temperatura que se presentan de forma repetida. El recubrimiento reacciona a las tensiones alternas de un modo esencialmente reversible, es decir, sin configuración de grietas, de tal forma que su vida útil está considerablemente prolongada en comparación con la vida útil de un recubrimiento habitual, que no tiene ninguna microestructura en forma de columna.

30 El documento WO 96/06200 A describe un método de proyección por plasma al vacío, en el que se aplica por pulverización un material de recubrimiento en forma de un chorro de polvo sobre una superficie de un sustrato, usando los siguientes intervalos de parámetros de proceso: presión: $<1,9984 \times 10^4$ Pa (150 Torr; potencia de dispositivo de inyección de proyección por plasma: >40 kW; gas de proceso: mezcla de argón (60-140 lit. min.) y helio (3-40 lit. min.); polvo cerámico: <20 microm.; velocidad de transporte de polvo. 10 g/min. - 30 g/min.

35 R. A. Neiser: “Evaluation of plasma-sprayed tungsten for fusion reactors”, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 2, Nº 4, 1993, páginas 393-399; el documento XP 008056800 describe la proyección LPPS de wolframio con estructuración anisótropa.

40 El documento US-A-5201939 describe un método de proyección por plasma para la producción de una capa, donde una parte del material de recubrimiento en forma de polvo se transforma a la fase vapor por regulación de los parámetros del proceso.

45 El documento De 4114962 A describe un método para la producción de capas multiestrato mediante proyección por plasma al vacío, donde los estratos delgados individuales se aplican en un ciclo de trabajo.

50 Documento Chemical Abstracts, AN 120:223972, “The microstructure of functionally gradient material made by plasma spraying”, Hamatami, Hideki; Yosetsu Gakkai Ronbunshu (1993), 11(4), 576-82 describe un método para la producción de una capa con estructura en forma de columna mediante proyección por plasma con presión de proceso baja.

55 La microestructura anisótropa se puede generar con un método de película delgada, que es un método de aplicación por vaporización. En este método, que se denomina “EB-PVD” (Electron Beam - Physical Vapor Deposition), la sustancia que se tiene que depositar para la capa de aislamiento térmico se lleva en un alto vacío con un chorro de electrones a la fase vapor y de la misma se condensa sobre la pieza que se tiene que recubrir. Si los parámetros del proceso se seleccionan de forma adecuada, se obtiene una microestructura en forma de columna. Una desventaja de este método de aplicación por vaporización son los costes de instalación elevados. Se añade que durante la producción de un recubrimiento que comprende varias subcapas no se puede utilizar la misma instalación para el método de proyección por plasma LPPS y el proceso de EB-PVD. Para el recubrimiento, por lo tanto, se tienen que realizar varios ciclos de trabajo.

ES 2 316 727 T3

Es objetivo de la invención proporcionar un método con el que se pueda producir una capa de aislamiento térmico y que permita aplicar un recubrimiento que comprende la capa de aislamiento térmico como subcapa en un ciclo de trabajo sobre un sustrato. Este objetivo se resuelve por el método definido en la reivindicación 1.

5 El método de proyección por plasma es un método de recubrimiento, en el que un material que se tiene que recubrir se aplica por pulverización en forma de un chorro de polvo sobre una superficie de un sustrato metálico. Con una presión de proceso baja, que es inferior a 10.000 Pa, el material de recubrimiento se inyecta en un plasma que desfocaliza el chorro de polvo y en ese lugar se funde parcialmente o completamente. Se genera un plasma con una entalpía específica lo suficientemente elevada, de tal forma que una parte sustancial, que comprende al menos el
10 5% en peso del material de recubrimiento, se transforma a la fase vapor. Sobre el sustrato se aplica con el material de recubrimiento una capa estructurada de forma anisótropa. En esta capa, corpúsculos alargados, que forman una microestructura anisótropa, están orientados esencialmente de forma vertical con respecto a la superficie del sustrato. Zonas de transición con poco material delimitan los corpúsculos entre sí.

15 El método de acuerdo con la invención presenta, con respecto al método conocido, con el que se produce una capa estructurada con forma de columna mediante EB-PVD, una ventaja adicional. Los tiempos de proceso para capas del mismo grosor son claramente inferiores.

20 Las reivindicaciones dependientes 2 a 12 se refieren a realizaciones ventajosas del método de acuerdo con la invención.

A continuación se describe la invención en relación a los dibujos. Se muestra:

25 En la Figura 1, una capa estructurada de forma anisótropa, producida según el método de acuerdo con la invención, dibujada de acuerdo con una imagen metalográfica,

En la Figura 2, una segunda capa correspondiente, que se ha producido de acuerdo con una modificación inadecuada de un parámetro de proceso,

30 En la Figura 3, una tercera capa, en la que de acuerdo con una modificación adicional del mismo parámetro del proceso ya no se puede reconocer ninguna microestructura anisótropa y

En la Figura 4, una representación esquemática de un sistema de capas con un capa de aislamiento térmico.

35 En la Figura 1 se representa un corte a través de una capa 1 producida según el método de acuerdo con la invención, que se dibuja con una imagen metalográfica. La capa 1 depositada con el proceso de película delgada LPPS sobre un sustrato 2 está estructurada de forma anisótropa y tiene un grosor de capa de aproximadamente 150 μm . La microestructura anisótropa está formada por corpúsculos alargados 10, que están orientados esencialmente de manera vertical con respecto a la superficie del sustrato. Zonas de transición con poco material 12, que están dibujadas como líneas, y espacios intermedios 11 con forma de hendidura delimitan los corpúsculos 10 entre sí. Como material de recubrimiento se ha usado óxido de circonio, que se ha estabilizado con itrio Y, de hecho, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ al 8%. El sustrato 2 por norma es una capa adhesiva o una capa de protección contra corrosión.

45 Para que se genere la microestructura anisótropa se tiene que generar un plasma con una entalpía específica lo suficientemente elevada, de tal forma que una parte sustancial, que comprende al menos el 5% en peso del material de recubrimiento, se transforma a la fase vapor. La cantidad del material evaporado, que no se puede transformar completamente a la fase vapor, puede comprender hasta el 70%. El plasma se genera en un quemador con una corriente continua eléctrica y mediante un cátodo de clavija así como un ánodo anular. La potencia suministrada al plasma, la potencia eficaz, se tiene que determinar empíricamente con respecto a la estructura de capas resultante. La potencia eficaz, que se obtiene por la diferencia entre la potencia eléctrica y el calor emitido por enfriamiento, se sitúa de acuerdo con la experiencia en el intervalo de 40 a 80 kW.

55 Para la presión del proceso del método de proyección por plasma de acuerdo con la invención se seleccionó un valor entre 50 y 2000 Pa, preferiblemente entre 100 y 800 Pa. Un chorro de polvo se inyecta con un gas de transporte en el plasma. El gas de proceso para la generación del plasma es una mezcla de gases inertes, particularmente una mezcla de argón Ar y helio, He, donde la proporción de volumen de Ar a He se sitúa ventajosamente en el intervalo de 2:1 a 1:4. El flujo de gas total se sitúa en el intervalo de 30 a 150 SLPM (Standard Liter Per Minute). La velocidad de transporte de polvo se sitúa entre 5 y 60 g/min, preferiblemente entre 10 y 40 g/min. El chorro de polvo se transforma en el plasma de desfocalización en una nube de vapor y partículas. Preferiblemente se mueve el sustrato durante la aplicación del material con movimientos giratorios o de oscilación con respecto a esta nube. La capa de aislamiento térmico se establece por depósito de una pluralidad de estratos. El grosor de capa total presenta valores entre 20 y 1000 μm , preferiblemente valores de al menos 100 μm .

65 Para la producción de una capa de aislamiento térmico de acuerdo con el método de acuerdo con la invención es adecuado un material de cerámica de óxido o un material que contiene componentes de cerámica de óxido, donde el material de cerámica de óxido es particularmente un óxido de circonio estabilizado completamente o parcialmente con itrio, cerio u otras tierras raras. La sustancia usada como estabilizante se añade a la aleación en forma de un óxido

ES 2 316 727 T3

de las tierras raras, a modo de ejemplo, itrio Y, cerio o escandio, al óxido de circonio, donde para el ejemplo de Y, el óxido forma una cantidad del 5 al 20% en peso.

5 Para que el chorro de polvo se transforme por el plasma de desfocalización en una nube de vapor y partículas, de la que se obtiene una capa con la microestructura pretendida, el material de partida en forma de polvo tiene que tener un grano muy fino. La distribución de tamaño de las partículas de polvo se determina mediante un método de dispersión de láser. Para esta distribución de tamaños se tiene que aplicar que se sitúe en una gran parte en el intervalo entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 30 y 25 μm . Para la producción de las partículas de polvo se pueden usar diferentes métodos: a modo de ejemplo, secado por pulverización o una combinación de fusión y ruptura y/o molienda posterior de la colada endurecida.

10 En la capa representada en la Figura 1, que muestra una microestructura en forma de columna bien configurada, se han usado para los parámetros del proceso los siguientes valores: presión de proceso = 150 Pa; gas de proceso: Ar, 35 SLPM y He, 60 SLPM; transporte de polvo: velocidad de transporte = 20 g/min; distancia de proyección = 900 mm.

15 Después de un aumento de la velocidad de transporte a 40-50 g/min y sin que se hayan modificado los demás parámetros, se obtiene la capa 1' representada en la Figura 2. La microestructura todavía está configurada en principio con forma de columna; sin embargo, ya no es adecuada para el uso como capa de aislamiento térmico con la máxima resistencia con respecto a esfuerzo de cambio térmico.

20 Después de un aumento adicional de la velocidad de transporte hasta valores superiores a 60 g/min -véase la capa 1'' en la Figura 3-, la microestructura en forma de columna ha desaparecido completamente. También un aumento de la presión del proceso o del flujo de gas conduce a una desaparición de la microestructura con forma de columna. De forma interesante se obtiene una superficie perfilada con elevaciones muy marcadas, donde las mismas se han formado sobre elevaciones del sustrato 2. También en las capas 1, 1' de las Figuras 1 y 2 se observa que existe una relación similar entre la microestructura anisótropa y el perfil de superficie del sustrato 2: los corpúsculos alargados 10 parten preferiblemente de elevaciones del sustrato 2.

25 El sistema de capas termoaislante representado esquemáticamente en la Figura 4 se aplica mediante procesos de película delgada LPPS sobre un cuerpo base 3. Este sistema de capas consiste en una capa de bloqueo 3a, una capa de protección contra corrosión por gas caliente 4, una capa de aislamiento térmico 1 aplicada de acuerdo con la invención de base cerámica y una capa de cubrición 5, que, como una capa de nivelado, mejora la resistencia a erosión. Entre la capa de protección contra corrosión por gas caliente 4 y la capa de aislamiento térmico 1 se puede proporcionar -no representada- adicionalmente una capa de protección basada en óxido.

30 La capa base que consiste en la capa de bloqueo 3a y la capa de protección contra corrosión por gas caliente 4 tiene un grosor de capa, cuyo valor se sitúa entre 10 y 300 μm , preferiblemente entre 25 y 150 μm . Para la capa de bloqueo 3a se deposita, a modo de ejemplo, una aleación de NiAl o NiCr sobre el cuerpo base 3, que puede consistir en una aleación base de Ni o Co. La capa de protección contra corrosión por gas caliente 4 consiste particularmente al menos parcialmente en un aluminuro de metal, una aleación de MeCrAlY, donde Me se refiere a uno de los metales Fe, Co o Ni o en un material de cerámica de óxido. Presenta preferiblemente una estructura densa, en forma de columna o equiaxial. La capa base 3a, 4 forma el sustrato de la capa de aislamiento térmico 1, que se produce de acuerdo con la invención y presenta, por tanto, una microestructura en forma de columna. La capa de nivelado 5, cuyo grosor de capa presenta un valor entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 10 y 30 μm , consiste particularmente al menos parcialmente en el mismo material o uno similar que la capa de aislamiento térmico. Las subcapas del sistema de capas se aplican preferiblemente todas por procesos de película delgada LPPS en un único ciclo de trabajo sin interrupción. Después de la aplicación se puede tratar térmicamente el sistema de capas como una totalidad.

35 En el método de acuerdo con la invención se puede usar también una fuente de calor adicional para realizar la aplicación del material de recubrimiento dentro de un intervalo de temperaturas predeterminado. La temperatura se predefine en un intervalo entre 300 y 900°C, preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 450-750°C. Como fuente de calor adicional se puede usar, a modo de ejemplo, una lámpara de infrarrojos o un chorro de plasma. Un suministro de calor de la fuente de calor y la temperatura en el sustrato que se tiene que recubrir se controla o regula independientemente de los parámetros del proceso que ya se han mencionado anteriormente. El control de la temperatura se realiza con métodos de medición habituales (usando sensores de IR, detectores térmicos, etc.).

40 El método de acuerdo con la invención se puede usar para recubrir piezas, que se exponen a elevadas temperaturas de proceso, con un sistema de capas termoaislante. Tales piezas son, a modo de ejemplo, componentes de una turbina de gas estacionaria o de un mecanismo de propulsión de aviones: de hecho, álabes de turbinas, particularmente álabes directores o de rodete, o incluso componentes que se pueden someter a gas caliente, por ejemplo, un blindaje térmico.

45 Con el método de acuerdo con la invención también se puede producir una estructura de soporte porosa para sustancias catalíticamente activas, que se puede usar en un catalizador heterogéneo.

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un sistema de capas termoaislante (3a, 4, 1, 5) sobre un sustrato metálico (2) o cuerpo base (3), en el que el sistema de capas comprende al menos una capa de aislamiento térmico (1) estructurada de forma anisótropa, que presenta corpúsculos alargados (10),

caracterizado porque

la capa de aislamiento térmico (1) se aplica por un método de película delgada LPPS, en el que se aplica por pulverización un material de recubrimiento en forma de un chorro de polvo sobre una superficie de un sustrato metálico (2), donde el material de recubrimiento contiene componentes de cerámica de óxido y que, con una presión de proceso baja, que comprende entre 50 y 2000 Pa, particularmente entre 100 y 800 Pa, se inyecta mediante un gas de transporte en un plasma que desfocaliza el chorro de polvo y en ese lugar se funde parcialmente o completamente y se genera un plasma con una entalpía específica lo suficientemente alta, donde el gas de proceso para la generación del plasma es una mezcla de gases inertes con un flujo de gas total en el intervalo de 30 a 150 SPLM y la entalpía específica del plasma se genera por emisión de una potencia eficaz, que se sitúa en el intervalo de 40 a 80 kW y se tiene que determinar empíricamente, de tal forma que una parte sustancial, que comprende al menos el 5% en peso del material de recubrimiento, se transforma a la fase vapor y sobre el sustrato (2) se genera una capa de aislamiento térmico (1) estructurada de forma anisótropa, donde en esta capa de aislamiento térmico (1), corpúsculos alargados (10), que forman una microestructura anisótropa, están orientados esencialmente de forma vertical con respecto a la superficie del sustrato y zonas de transición (11, 12) de poco material delimitan los corpúsculos entre sí.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla que se tiene que usar para el gas de proceso consiste en gases inertes de argón y helio, donde la proporción de volumen de Ar a He comprende preferiblemente de 2:1 a 1:4.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la velocidad de transporte de polvo del material de recubrimiento comprende entre 5 y 60 g/min, particularmente entre 10 y 40 g/min.

4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la capa de aislamiento térmico (1) se usa en una turbina de gas y cuyo grosor de capa presenta valores entre 20 y 1000 μm , preferiblemente valores de al menos 100 μm y por que durante la producción, la capa se construye a partir de una pluralidad de estratos.

5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el sustrato (2), durante la aplicación de material, se mueve con movimientos de giro o de oscilación con respecto a una nube del chorro de polvo desfocalizado.

6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque un componente de cerámica de óxido del material de recubrimiento es un óxido de circonio estabilizado completamente o parcialmente con itrio, cerio u otras tierras raras y la sustancia usada como estabilizante se añade a la aleación en forma de un óxido de las tierras raras mencionadas al óxido de circonio.

7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado** porque para el material de recubrimiento con forma de polvo se determina la distribución de tamaño de las partículas de polvo mediante un método de dispersión de láser y por que esta distribución de tamaño se sitúa en una parte considerable en el intervalo entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 3 y 25 μm , donde para la producción de las partículas de polvo se usan como métodos particularmente el secado por pulverización o una combinación de fusión y ruptura y/o molienda posterior.

8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se usa una fuente térmica adicional, para poder realizar la aplicación del material de recubrimiento dentro de un intervalo de temperatura predefinido, donde una entrada de calor de la fuente de calor y la temperatura en el sustrato que se tiene que recubrir se controlan o regulan independientemente de los parámetros de proceso que se han mencionado anteriormente.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque el sistema de capas termoaislante (3a, 4, 1, 5), además de la capa de aislamiento térmico (1), comprende una capa base (3a, 4) entre un cuerpo base (3) y la capa de aislamiento térmico (1) y/o una capa de cubrición (5) sobre la capa de aislamiento térmico (1), donde

a) la capa base comprende una capa de protección contra corrosión por gas caliente (4), cuyo grosor de capa presenta un valor entre 10 y 300 μm , preferiblemente entre 25 y 150 μm método, y que consiste al menos parcialmente en un aluminuro de metal, una aleación de MeCrAlY, donde Me se refiere a uno de los metales Fe, Co o Ni, o un material de cerámica de óxido y una estructura densa, en forma de columna o equiaxial,

b) la capa de cubrición es una capa de nivelado, cuyo grosor de capa presenta un valor entre 1 y 50 μm , preferiblemente entre 10 y 30 μm método, y que consiste al menos parcialmente en el mismo material o uno similar que la capa de aislamiento térmico y

ES 2 316 727 T3

c) las subcapas del sistema de capas se aplican todas por procesos de película delgada LPPS en un único ciclo de trabajo.

5 10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el sustrato (2) o el cuerpo base (3) consiste en una aleación base de Ni o Co.

11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el sistema de capas termoaislante, después de la realización del proceso de recubrimiento, se somete a un tratamiento térmico.

10 12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el sustrato es un álabe de turbina de una turbina de gas estacionaria o de un mecanismo de propulsión de aviones, particularmente un álabe director o de rodetes, o un componente que se puede someter a gas caliente, a modo de ejemplo, un blindaje térmico.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

