

(11) Número de Publicação: **PT 2252562 T**

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(51) Classificação Internacional:

C01B 31/34 (2016.01) C01B 31/36 (2016.01)
C04B 35/56 (2016.01) C04B 35/565 (2016.01)
C23C 4/10 (2016.01) F16J 9/26 (2016.01)
C01B 31/30 (2016.01) C23C 4/129 (2016.01)

(22) Data de pedido: **2009.01.20**

(30) Prioridade(s): **2008.03.18 DE**
102008014800

(43) Data de publicação do pedido: **2010.11.24**

(45) Data e BPI da concessão: **2016.09.14**
218/2016

(73) Titular(es):

FEDERAL-MOGUL BURSCHEID GMBH
BÜRGERMEISTER-SCHMIDT-STRASSE 17
51399 BURSCHEID

DE

(72) Inventor(es):

MICHAEL ZINNABOLD
MARC-MANUEL MATZ
MARCUS KENNEDY

DE

DE

DE

(74) Mandatário:

VASCO STILLWELL DE ANDRADE
RUA CASTILHO, 165 1070-050 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO

(57) Resumo:

UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO, QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO, COMPREENDE A PRODUÇÃO DE UM OBJETO POR MEIO DE UM PROCESSO DE PROJEÇÃO TÉRMICA, SENDO QUE A CORRENTE GASOSA ATRÁS DA CÂMARA DE COMBUSTÃO É ALIMENTADA COM PELO MENOS UM PRECURSOR COM AUXÍLIO DE UM GÁS DE SUPORTE, QUE EM CONTRACORRENTE REAGE PARA FORMAR UM CARBONETO OU NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO SÃO ALIMENTADAS ATRAVÉS DE UM GERADOR DE NANOPARTÍCULAS EXTERNO TERMICAMENTE SOLICITADO. ESSE PERMITE A PRODUÇÃO DE UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO, TAL COMO, POR EXEMPLO, DE UM COMPONENTE PARA UM MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA, POR EXEMPLO, DE UM ANEL DE PISTÃO. O PROCESSO É EFETUADO POR MEIO DE UM DISPOSITIVO DE PROJEÇÃO TÉRMICA, QUE ATRÁS DA CÂMARA DE COMBUSTÃO, ALÉM DE PELO MENOS UMA TUBULAÇÃO PARA A ALIMENTAÇÃO DE UM PÓ DE PULVERIZAÇÃO TÉRMICA, COMPREENDE ALÉM DISSO, PELO MENOS UMA TUBULAÇÃO PARA A ALIMENTAÇÃO DE UM PRECURSOR POR MEIO DE UM GÁS DE SUPORTE.

RESUMO

**PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM OBJETO
ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE
CARBONETO**

Um processo para a produção de um objeto endurecido por dispersão, que contém nanopartículas de carboneto, compreende a produção de um objeto por meio de um processo de projeção térmica, sendo que a corrente gasosa atrás da câmara de combustão é alimentada com pelo menos um precursor com auxílio de um gás de suporte, que em contracorrente reage para formar um carboneto ou nanopartículas de carboneto são alimentadas através de um gerador de nanopartículas externo termicamente solicitado. Esse permite a produção de um objeto endurecido por dispersão, tal como, por exemplo, de um componente para um motor de combustão interna, por exemplo, de um anel de pistão. O processo é efetuado por meio de um dispositivo de projeção térmica, que atrás da câmara de combustão, além de pelo menos uma tubulação para a alimentação de um pó de pulverização térmica, compreende além disso, pelo menos uma tubulação para a alimentação de um precursor por meio de um gás de suporte.

DESCRIÇÃO

PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A PRODUÇÃO DE UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO

A presente invenção refere-se a um processo e um dispositivo para a produção de um objeto endurecido por dispersão, que contém nanopartículas de carboneto, tal como, por exemplo, um componente para um motor de combustão interna, preferencialmente um anel de pistão.

No caso de anéis de pistão, tais como, por exemplo, daqueles de pistões de motores de combustão interna, deve ser assegurada uma alta resistência ao desgaste, visto que, por outro lado, isto é, no caso de uma baixa resistência ao desgaste, a camada torna-se mais fina. Com isso, a espessura da parede do anel de pistão diminui, o efeito de vedação piora, os vazamentos de gás e o consumo de óleo aumentam e o desempenho do motor pode piorar. Através de um anel de pistão abrasivo, a fenda entre a parede do cilindro e o anel de pistão torna-se cada vez maior, de modo que os gases de combustão podem escapar do anel de pistão ao passar mais facilmente (é o chamado blow-by), o que reduz a eficiência do motor. Através de uma fenda aumentada, a película de óleo não separada remanescente na câmara de combustão torna-se, além disso, mais espessa, de modo que mais óleo por unidade de tempo pode perder-se, portanto, o consumo de óleo aumenta.

Na área da pulverização térmica de anéis de pistão são usados hoje em dia, preferencialmente, materiais à base de molibdénio por meio do processo de injeção de plasma. No entanto, esses têm uma taxa de desgaste muito elevada em motores de alta capacidade de carga.

A tecnologia de projeção térmica de alta velocidade (HVOF) oferece a possibilidade de separar partículas com

uma baixa ação térmica e com uma alta energia cinética num substrato, de tal modo que são produzidas camadas espessas com uma alta estabilidade à aderência. Para assegurar, além disso, uma melhor resistência ao desgaste com maiores cargas, utilizaram-se nos últimos tempos partículas de carbonetos de metal, tais como, por exemplo, WC ou Cr_3C_2 , que não podem ser pulverizados através do processo de projeção térmica por plasma, visto que esses se decompõem a temperaturas de plasma muito elevadas de até 20.000 °C ou formam fases muito frágeis, tais como, por exemplo, W_2C . Essas partículas oferecem, de facto, uma maior resistência ao desgaste, mas têm desvantagens devido às suas diferentes propriedades físicas em relação ao substrato, tais como coeficientes de dilatação térmica mais baixos e menor condutibilidade térmica, bem como diferentes propriedades mecânicas, tais como ductilidade mais baixa, isto é, maior fragilidade e menor tenacidade à rutura. Essas desvantagens têm efeito no funcionamento do motor, em particular, na área da fricção mista ou da lubrificação deficiente. Durante esses estados, a energia térmica induzida adicionalmente durante a fricção leva a um processo de relaxação, no qual a camada do anel de pistão, devido aos coeficientes de dilatação térmica muito divergentes, não pode seguir a extensão do substrato e, consequentemente, forma-se uma rede de fissuras na superfície de apoio. Esse efeito leva, por fim, à falha com carga repetida. Ademais, os carbonetos de metal são geralmente introduzidos numa matriz metálica, tal como, por exemplo, numa liga de niCr, onde ocorre apenas uma humidificação da superfície da liga, mas não uma fixação metalúrgica com grampo. Com isso, a aderência dos carbonetos de metal, tais como WC ou Cr_3C_2 que, como áreas de material duro, fornecem uma alta resistência ao desgaste, é limitada.

Para aumentar a estabilidade de um material é possível efetuar, entre outros, um chamado endurecimento

por dispersão. As partículas presentes, nesse caso, formam barreiras para movimentos de deslocamento dentro do material com esforço mecânico. Os deslocamentos que se formam e os presentes no esforço não podem cortar através das partículas, mas sim, esses devem abobadar-se entre as partículas. Formam-se anéis de deslocamento que, por sua vez, devem ser evitados. Na exclusão é necessária uma entrada de energia maior do que no corte. A tensão de escoamento para a migração do deslocamento aumenta com a distância decrescente das partículas e tamanho decrescente das partículas. Em consequência disso, a estabilidade do material também aumenta.

Um endurecimento por dispersão seria possível através da introdução de carbonetos na forma de nanopartículas. O termo "nanopartícula" refere-se, aqui, a partículas com um tamanho de 1 a 200 nm. Contudo, a produção de camadas de projeção térmica nanocrystalinas só foi efetuada, até agora, por meio de nanopartículas aglomeradas. Tais aglomerados de nanopartículas podem atingir um diâmetro de 0,1 a 100 µm. Apenas a partir de tamanhos de partículas maiores de 1 a 2 µm, o transporte de partículas torna-se possível em condições de pressão normal. Com base no facto, de que as nanopartículas devem receber, para um transporte dirigido, uma contribuição de energia mínima numa corrente gasosa através do impacto com as moléculas de gás e que a energia máxima a ser absorvida diminui com o tamanho das partículas que se tornam menores, as nanopartículas podem ser dirigidas para serem transportadas apenas até um tamanho mínimo. Isso seria possível apenas através de menores pressões de processo ou através de uma carga elétrica das partículas. Em particular, no caso de tamanhos de partículas inferiores a 8000 nm, as partículas comportam-se como moléculas de gás. Uma camada de HVOF nanocrystalina, por conseguinte, pode ser produzida até agora apenas quando há pós nanocrystalinos aglomerados à

disposição. Um aumento das partículas já deveria ser efetuado, por conseguinte, no pó. Isso leva a que o revestimento resultante contenha micropartículas e aglomerados de nanopartículas, contudo, não nanopartículas finamente dispersas distribuídas de forma discreta. Revestimentos, que contêm aglomerados de nanopartículas são descritos, por exemplo, nos documentos N°s DE 10 2007 018 859 A1, DE 100 57 953 A1, US 5,939,146 A, US 6,723,387 B1 e no US 2004/0131865 A1.

O documento N° DE10057953A1 a projeção de um nanopó misto por meio de HVOF. O nanopó misto é produzido ao misturar pó de Al2O3 e SiC nanométrico. Esse pó pode ser aglomerado.

O documento DE1679088A2 mostra a produção de aglomerados a partir de nanopartículas com um tamanho na faixa micrométrica. Esses aglomerados são usados para HVOF. Essas nanopartículas podem ser um material de carboneto. Os aglomerados são produzidos através de secagem por aspersão.

Por conseguinte, o objetivo propõe-se a disponibilizar um processo que possibilite a produção de um objeto endurecido por dispersão, em particular, um anel de pistão, que contenha nanopartículas discretas de carboneto.

Esse objetivo é resolvido, de acordo com a invenção, por um processo que compreende a produção de um objeto por meio de um processo de projeção térmica, em que pelo menos um precursor de nanopartículas de carboneto é alimentado à corrente de gás atrás da câmara de combustão com auxílio de um gás de suporte, que reage na corrente gasosa, para formar um carboneto. De acordo com a invenção, portanto, uma fixação por dispersão é efetuada por meio de nanopartículas da fase gasosa, sendo que as nanopartículas são inicialmente produzidas na fase gasosa e, em seguida, coagulam com partículas microcristalinas de um pó de pulverização e, em consequência disso, o transporte ulterior dos aglomerados de micro-nanopartículas com os

parâmetros convencionais é assegurado. No caso do gás de suporte, trata-se preferencialmente de um gás quimicamente inerte. Gases quimicamente inertes compreendem, por exemplo, gases nobres ou nitrogénio. Preferencialmente utiliza-se o nitrogénio.

Como precursor de nanopartículas de carboneto utiliza-se preferencialmente um halogeneto de metal de transição. Os cloretos de metais de transição baratos são particularmente preferidos, tais como o WCl_6 . Também podem ser utilizados elementos, tais como Si, V, W ou titânio, que evaporam num reator externo e numa atmosfera que contém carbono reagem para carbonetos correspondentes.

A energia térmica dentro do dispositivo de projeção térmica ou de um gerador de nanopartículas externo solicitado termicamente (por exemplo, um forno tubular) é aproveitada para decompor especificamente o material do precursor ou o material de partida e, dessa maneira, obter o material desejado como nanopartículas na fase gasosa. Como processo de projeção térmica prefere-se a projeção térmica de alta velocidade (HFOV). A utilização de um gerador de nanopartículas externo possibilita a produção de sistemas de camada reforçados com nanopartículas e, com isso, componentes, tais como, por exemplo, um anel de pistão.

Uma reação química do precursor de nanopartículas de carboneto também pode ser efetuada com um outro gás. Aqui, pode tratar-se de um gás de combustão ou de um gás, que é misturado ao gás de suporte. Como fonte de carbono oferece-se um hidrocarboneto gasoso, tal como, por exemplo, metano. Como redutor pode ser acrescentado, por exemplo, hidrogénio. Uma reação exemplar é mostrada na fórmula 1.



Mas num reator externo também podem ser evaporados metais, por exemplo, volfrâmio, titânio ou vanádio, por meio de um arco voltaico entre dois elétrodos de carbono,

com o que resultaria WC.

No caso do objeto, que é produzido através do processo, trata-se preferencialmente de um componente para um motor de combustão interna, de modo particularmente preferido, de um anel de pistão.

Finalmente, a presente invenção refere-se também a um dispositivo para executar o processo de acordo com a invenção. No caso desse, trata-se de um dispositivo de projeção térmica, que atrás da câmara de combustão, além de pelo menos uma tubulação para alimentar um pó de pulverização térmica, compreende, além disso, pelo menos uma tubulação para alimentar um precursor de nanopartículas de carboneto ou nanopartículas que foram produzidas por meio de um reator externo, por meio de um gás de suporte. A tubulação para alimentar um precursor de nanopartículas de carboneto por meio de um gás de suporte consiste preferencialmente em grafite, que pode resistir às altas temperaturas do jato de projeção térmica. Trata-se, em particular, no caso do dispositivo, de um dispositivo para a projeção térmica de alta velocidade (HVOF).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática para a produção de camadas reforçadas com nanopartículas por meio de projeção térmica e com um gerador de nanopartículas externo. A produção dos sistemas de camadas reforçadas com nanopartículas por meio de projeção de HVOF é possível, por exemplo, através do fornecimento de nanopartículas num reator externo (1), no qual um material é evaporado de forma controlada (compare a Figura 1). As nanopartículas resultantes nesse caso são sinterizadas num segundo forno (2) para o ajuste específico da forma da partícula na corrente gasosa e aglomeradas com as micropartículas na corrente gasosa pouco antes de serem introduzidas na pistola de pulverização (4). A tubulação, na qual as nanopartículas podem ser transportadas através de um gás de suporte pode ser ligada simplesmente com a tubulação, na

qual as micropartículas são transportadas, por exemplo, por meio de uma peça em T. (3) designa um transportador de pó. O substrato obtido é designado com (5).

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- DE 102007018859 A1 [0006]
- DE 10057953 A1 [0006] [0007]
- US 5939146 A [0006]
- US 6723387 B1 [0006]
- US 20040131865 A1 [0006]
- DE 1679088 A2 [0008]

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um objeto endurecido por dispersão, em particular, de um anel de pistão, que contém nanopartículas de carboneto com um tamanho na faixa de 1 a 200 nm, que compreende a produção do objeto por meio de um processo de projeção térmica, **caracterizado por** o processo de projeção térmica compreender:

(i) alimentação de pelo menos um precursor de nanopartículas de carboneto ou nanopartículas produzidas externamente na corrente gasosa atrás da câmara de combustão com auxílio de um gás de suporte, sendo que pelo menos um precursor de nanopartículas de carboneto ou as nanopartículas produzidas externamente reagem na corrente gasosa para formar um carboneto ou já são alimentadas como carboneto e
(ii) coagulação das nanopartículas de carboneto com partículas microcristalinas de um pó de pulverização na corrente gasosa, antes das nanopartículas de carboneto e o pó de pulverização serem transferidos para uma pistola de pulverização.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por**, no caso do precursor de nanopartículas de carboneto, se tratar de um halogeneto de metal de transição.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por**, no caso do precursor de nanopartículas de carboneto, se tratar de um cloreto de metal de transição.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por**, no caso do precursor de nanopartículas de carboneto, se tratar de WCl_6 .

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** as nanopartículas de carboneto, produzidas a partir de um reator externo acionado termicamente, serem introduzidas na câmara de pulverização.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** as nanopartículas de carboneto, produzidas a partir de um reator externo acionado termicamente, consistirem em SiC, TiC, WC ou VC.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por**, no caso do processo de projeção térmica, se tratar de projeção térmica de alta velocidade (HVOF).

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** o gás de suporte conter um hidrocarboneto, em particular, metano.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** o gás de suporte conter hidrogénio.

10. Uso, conforme definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado por** ser para a produção de um objeto endurecido por dispersão, que contém nanopartículas de carboneto.

11. Uso, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado por**, no caso do objeto endurecido por dispersão, se tratar de um componente para um motor de combustão interna.

12. Uso, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado por**, no caso do objeto endurecido por dispersão, se tratar de um anel de pistão.

13. Dispositivo para a execução de um processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** se tratar de um dispositivo de projeção térmica, que atrás da câmara de combustão, além de pelo menos uma tubulação para alimentar um pó de pulverização térmica com partículas microcristalinas, compreender, além disso, pelo menos uma tubulação para alimentar um precursor de nanopartículas de carboneto ou nanopartículas produzidas externamente, por meio de um gás de suporte.

14. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado por** esse consistir pelo menos em uma tubulação para alimentar um precursor de nanopartículas de carboneto por meio de um gás de suporte de grafite.

15. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 ou 14, **caracterizado por** se tratar de um dispositivo para a projeção térmica de alta velocidade (HVOF) .

Figura 1

