

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

(21) **PI0618196-1 A2**

(22) Data de Depósito: 31/10/2006  
(43) Data da Publicação: 23/08/2011  
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*  
C09D 5/00 2006.01  
C23C 30/00 2006.01  
C23C 4/10 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS EM PÓ, ARTIGO DE METAL, CONJUNTO DE VEDAÇÃO ABRASIVO E FIO COM NÚCLEO FABRICADOS COM A MESMA**

(30) Prioridade Unionista: 02/11/2005 US 11/264,868

(73) Titular(es): H. C. Starck, INC., H.C. Starck GMBH

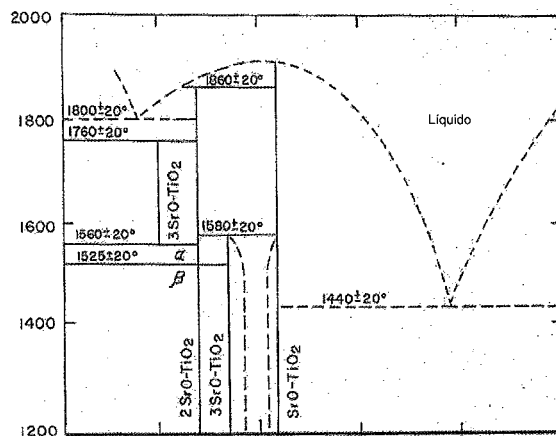
(72) Inventor(es): James B. Huddleston, Jean Mozolic, Raymond Zatorski

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006042400 de 31/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/120194 de 25/10/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS EM PÓ, ARTIGO DE METAL, CONJUNTO DE VEDAÇÃO ABRASIVO E FIO COM NÚCLEO FABRICADOS COM A MESMA. Revestimentos abrasivos são proporcionados. Os revestimentos compreendem SrTiO em combinação com uma cerâmica, tal como zircônia estabilizada com itria, ou SrTiO em combinação com MCrAlX, tal como Ni-CoCrAlY. Os revestimentos abrasivos são adequados para uso em ambientes de alta temperatura encontrados em motores de turbina a gás. São também proporcionados artigos de metal revestidos com tais revestimentos, e conjuntos abrasivos.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS EM PÓ, ARTIGO DE METAL, CONJUNTO DE VEDAÇÃO ABRASIVO E FIO COM NÚCLEO FABRICADOS COM A MESMA**".

5 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a óxidos de estrôncio titânio e seu uso em revestimentos. Especificamente, óxidos de estrôncio titânio podem ser usados em revestimentos de cerâmica ou de metal para proporcionar revestimentos abrasivos para motores de turbina a gás, turbocarregadores, compressores, turbinas a vapor de água e similares.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Materiais que esmerilham prontamente em um modo controlado são usados em várias aplicações, inclusive vedações abrasivas. O contato com a peça rotativa e uma vedação abrasiva fixa faz com que o material abrasivo seja erodido em uma configuração que intimamente corresponde e se conforma à peça em movimento na região de contato. Em outras palavras, a peça em movimento desgasta uma porção da vedação abrasiva de modo que a vedação tome a geometria que precisamente se ajusta à peça em movimento, ou seja, um vão de folga próximo. Isso forma eficazmente uma vedação que tem uma tolerância extremamente exata.

Em uma aplicação particular de vedações abrasivas é seu uso em turbina de vazão axial. O compressor rotativo ou rotor de uma turbina de fluxo axial consiste em uma pluralidade de palhetas fixadas a um eixo que é montado em um aro de reforço. Em operação, o eixo e as palhetas giram dentro do aro de reforço. A superfície interna do aro de reforço da turbina, tanto na seção do compressor como na seção de combustão "quente" do motor, é mais preferivelmente revestida com um material abrasivo. A colocação inicial da montagem de eixo e palhetas no aro de reforço é tal que as pontas das palhetas fiquem tão próximas quanto possível do revestimento abrasivo.

Como será apreciado por aquele versado na técnica, é importante reduzir o fluxo reverso em turbinas a gás de fluxo axial para maximizar a

eficácia da turbina. Isso é obtido por minimização da folga entre as pontas das palhetas e a parede interna do aro de reforço. Contudo, conforme as palhetas da turbina giram, elas se expandem um pouco devido à força centrífuga. As pontas das palhetas rotativas então contatam o material abrasivo e talham ranhuras precisamente definidas no revestimento sem contatar o próprio aro de reforço. Essas ranhuras proporcionam a exata folga necessária para fazer com que as palhetas girem em temperaturas elevadas e proporcionem assim uma vedação encaixada na medida para a turbina.

De modo que as palhetas da turbina talhem ranhuras no revestimento abrasivo, o material do qual o revestimento é formado deve esmerilhar com relativamente facilidade sem desgastar as pontas das palhetas. Isso requer um balanço cuidadoso dos materiais nos revestimentos. Nesse ambiente, um revestimento abrasivo deve exibir também boa resistência contra erosão de partícula e outra degradação em temperaturas elevadas.

Resistência à erosão é necessária para manter folgas uniformes durante toda a vida do motor ou as características de desempenho do motor são adversamente afetadas. Motores de turbina, comerciais, convencionais, têm mostrado um aumento de dois por cento do fluxo de ar em torno das pontas das palhetas em consequência da erosão de vedação depois de aproximadamente 3.000 vôos. Muito disso pode ser atribuído à erosão da vedação abrasiva e da ponta o aerofólio de palheta, e às interações de atrito entre as pontas da palheta e a vedação. Em aplicações em motores militares, onde velocidades de percurso de gás são relativamente altas, a resistência à erosão é de suma importância.

Existem várias vedações a ar usadas em uma seção de compressor de motor a gás ou de avião. Historicamente, o mais antigo é o "*felt-metal*" que compreende uma pluralidade de fibras metálicas. As desvantagens dessa vedação se devem ao fato que ela tem que ser soldada ao material de substrato e é altamente porosa. Vários outros revestimentos abrasivos têm sido propostos, incluindo estruturas metálicas celulares ou porosas; cerâmica rígida tais como  $ZrO_2$  e  $MgO$ ; uma matriz de metal de alumínio-silício com partículas de polímero embutidas; ou partículas de pó de nitreto

de boro hexagonais. A desvantagem desses últimos revestimentos é sua limitada capacidade de temperatura a 315°C para o revestimento de polímero e a 480°C para o revestimento de nitreto de boro hexagonal.

5           Materiais abrasivos usados em altas temperaturas na seção de  
compressor dos motores de turbina incluem revestimentos de Ni-  
CrAl/Bentonita e abrasivos tal como aquele descrito na Patente US nº  
5.434.210, que descreve um pó compósito para pulverização térmica que  
compreende três componentes, um de metal ou materiais de matriz de ce-  
râmica, um lubrificante sólido, e um polímero. Revestimentos, como pulveri-  
10   zados, típicos, compreendem uma matriz de liga de Co com partículas dis-  
persas de nitreto de boro hexagonal e polímero. O polímero é subsequente-  
mente queimado e a estrutura muito porosa final contém somente partículas  
de nitreto de boro hexagonais dispersadas por toda a matriz com base em  
Co. Os revestimentos preparados desse material têm capacidade de abra-  
15   são aceitável, porém baixa resistência à erosão.

          A busca por materiais para uso na seção de compressor da tur-  
bina é um resultado do problema de níveis de aquecimento muito altos con-  
forme os estágios se aproximam da câmara de combustão do motor. Tempe-  
raturas mais altas requerem materiais com temperaturas de serviço mais  
20   altas. Materiais que são sensíveis à oxidação em alta temperatura, tais como  
plásticos, grafite ou nitreto de boro hexagonal se tornam materiais fugitivos  
acima de suas temperaturas de serviço e deixam somente um esqueleto en-  
fraquecido que é suscetível à degradação por alta erosão e lascamento. Ou-  
tros materiais, tal como material contendo bentonita, podem alterar sua rigi-  
25   dez e se tornam abrasivos em altas temperaturas.

          Abrasivos usados na seção de combustão em alta temperatura  
da turbina foram desenvolvidos fazendo-se revestimentos de barreira térmica  
(TBC) porosos. Isso foi conseguido por incorporação de materiais degrada-  
veis à temperatura tais como polímeros de alta temperatura, e/ou ao uso  
30   de nitreto de boro hexagonal termopulverizado, ambos os quais proporcio-  
nam um revestimento poroso. O revestimento resultante é tanto termo-  
tratado para decompor o material degradável como ele é calcinado durante a

operação da turbina. O problema com esses materiais é que o revestimento poroso resultante carece de resistência mecânica, que faz com que os revestimentos falhem estruturalmente depois de períodos de ciclo térmico. Isso faz com que o revestimento fique inútil para o controle dimensional e perigo-  
 5 so para a integridade estrutural da seção de turbina devido à destruição do TBC. Permanece a necessidade por revestimentos abrasivos para uso em ambientes de alta temperatura, que proporcionam o nível desejado de resistência à erosão, capacidade de abrasão e estabilidade térmica.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 Em um aspecto, a presente invenção proporciona uma composição de revestimento em pó que compreende óxido de estrôncio titânio e uma cerâmica. Em um aspecto adicional, a presente invenção proporciona uma composição de revestimento em pó que compreende óxido de estrôncio titânio e um ou mais metais e/ou ligas de metal. Em aspectos adicionais, são  
 15 proporcionados artigos de metal tendo esses revestimentos. Em outros aspectos, é proporcionado um conjunto de vedação abrasiva, em que o conjunto compreende um substrato e um revestimento de vedação abrasivo depositado sobre o substrato por pulverização térmica. O revestimento de vedação abrasivo compreende i) óxido de estrôncio titânio e uma cerâmica ou ii)  
 20 óxido de estrôncio titânio e um metal e/ou liga de metal.

Esses e outros aspectos da presente invenção tornar-se-ão mais prontamente aparentes a partir dos seguintes desenhos, descrição detalhada, e reivindicações apensas.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

25 A invenção é ainda ilustrada pelos seguintes desenhos, nos quais:

A Figura 1 é um diagrama em fase para  $\text{SrO-TiO}_2$ ;

A Figura 2 é um micrografia de  $\text{SrTiO}$  como pulverizado e zircônia estabilizada com ítria; e

30 A Figura 3 é uma micrografia de  $\text{SrTiO}$  e  $\text{NiCrAlY}$  como pulverizados.

A Figura 4 é uma micrografia de  $\text{SrTiO}$  e  $\text{NiCr}$  como pulverizados.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Como usados aqui, incluindo os exemplos ou a menos que de outro modo expressamente especificados, todos os números podem ser lidos como se precedidos pela expressão "cerca de", mesmo que o termo não apareça expresso. Também, qualquer faixa numérica citada aqui tem o objetivo de incluir todas as sub-faixas subentendidas nelas. Como usado aqui, o termo "polímero" refere-se a oligômeros e ambos os homopolímeros e copolímeros.

Em um aspecto, a presente invenção proporciona uma composição de revestimento que compreende óxido de estrôncio titânio e uma cerâmica. As cerâmicas são bem conhecidas por seu uso como revestimentos de barreira térmica em ambientes de motores de turbina a gás. Como usado aqui, o termo "cerâmica abrasiva" se refere ao  $\text{SrTiO}$  em combinação com uma cerâmica.

O óxido de estrôncio titânio compreende de 25 a 60% em peso de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  e 75 a 40% em peso de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  e é disponível da Exotherm Corporation of Camden, NJ. Como usados aqui, os termos "óxido de estrôncio titânio" e "titanato de estrôncio", usados intercambiavelmente, se referem a esta mistura de óxidos, e serão denotados pela fórmula específica  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  ou pela fórmula mais geral  $\text{SrTiO}$ . Em uma modalidade, o  $\text{SrTiO}$  é um cristal misto que compreende os dois óxidos. Também, em uma modalidade preferida, o óxido de estrôncio titânio compreende 40 a 50% em peso de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  e 60 a 50% de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . O  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4/\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  usado nos revestimentos da presente invenção é acentuadamente estável em uma faixa ampla de temperaturas, como pode ser visto do diagrama mostrado na Figura 1. Assim, ambos o revestimento de cerâmica abrasivo e o revestimento de metal abrasivo da presente invenção (conforme definidos e descritos ainda abaixo) podem ser usados tanto em aplicações abrasivas de compressor como de turbina. Isso está em contraste com os revestimentos da técnica anterior, em que diferentes materiais são usados em aplicações de compressor e de turbina para acomodar os diferentes regimentos de temperatura de cada.

Como usado aqui, o termo "cerâmica" refere-se a materiais inor-

gânicos, não metálicos. Cerâmicas são tipicamente cristalinas por natureza e são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, tais como alumínio e oxigênio (alumina- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cálcio e oxigênio (cálcia –  $\text{CaO}$ ), e silício e nitrogênio (nitreto de silício- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Exemplos de cerâmicas adequadas incluem óxidos de alumínio e magnésio tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), carburetos tais como  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , carbureto de silício e carbureto de tungstênio, e nitretos tais como nitreto de boro (BN) e nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Outras cerâmicas adequadas incluem titânia, zircônia integral ou parcialmente estabilizada, óxidos de multicomponentes, incluindo titanatos, silicatos, fosfatos, espinélio, perovskitas, cerâmicas usináveis (por exemplo, Croning Macor®) e combinações destes.

Em uma modalidade, a cerâmica pode ser zircônia estabilizada. Métodos de formação de pós de  $\text{ZrO}_2$  estabilizado são conhecidos daqueles versados na técnica. Métodos adequados incluem métodos convencionais, tais como secagem por pulverização, secagem por pulverização e densificação, secagem por pulverização com sinterização e técnicas fundidas/moídas. Zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) pode ser estabilizada integral ou parcialmente com um óxido de um metal alcalino-terroso, tais como berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, rádio; óxidos de elementos de terras raras na série de lantanídeos da tabela periódica, incluindo, mas sem limitação, cério, európio, gadolínio, itérbio, e outros elementos desta série; e metais de transição dos grupos 3-12 da tabela periódica, tais como titânio, ítrio, tântalo, rênio, índio, nióbio e similares. As combinações de quaisquer desses óxidos podem ser também usados. Em uma modalidade, a zircônia é estabilizada com óxido de ítrio. A zircônia é preferivelmente estabilizada com ítria na faixa de cerca de 4 a 25% em peso, mais preferivelmente de cerca de 6 e 10% e mais preferivelmente de cerca de 7 a 8%.

Tipicamente, a composição de revestimento de cerâmica abrasivo compreende de 5 a 75% em peso de titanato de estrôncio e de 25 a 95% em peso de cerâmica, mais tipicamente de 40 a 60 % em peso de  $\text{SrTiO}$  e 40 a 60% de cerâmica, com base no peso da composição de revestimento.

Em uma modalidade, a composição de revestimento da presente invenção é preparada como um pó. Nessas modalidades, o titanato de estrôncio terá um tamanho de partícula de 1 a 120 micrometros, mais tipicamente um tamanho de partícula de 20 a 75 micrometros. Também, nessa  
5 modalidade, a cerâmica terá tipicamente um tamanho de partícula de 10 a 120 micrometros, mais tipicamente de 45 a 80 micrometros. Deve se tomar cuidado para assegurar que o tamanho de partícula na cerâmica hospedeira não seja muito diferente do tamanho de partícula do SrTiO, para proporcionar a compatibilidade de combinação, ponto de fusão e condutividade térmica  
10 desejados.

Em um aspecto adicional, a composição de revestimento da presente invenção compreende SrTiO e um ou mais metais e/ou ligas de metal. Como usados aqui, os termos "metal abrasivo" e "revestimento de metal abrasivo" se referem a SrTiO em combinação com um metal ou liga de metal.  
15 Um revestimento de metal abrasivo pode ser usado para proporcionar resistência às condições oxidantes encontradas durante as condições de serviço ou intensificar as propriedades adesivas do revestimento de barreira térmica. O SrTiO é como descrito acima com respeito aos revestimentos de cerâmica abrasivos.

20 Um exemplo de uma liga de metal adequada para uso em um revestimento de metal abrasivo da presente invenção é uma liga de metal de MCrAlX, em que M é níquel, cobalto, ou ferro (tanto sozinhos como em combinação), Cr é cromo, Al é alumínio, e X é lantânio, háfnio, zircônio, ítrio, tântalo, rênio ou silício. Se X é ítrio, o revestimento de ligação é referido como  
25 um revestimento de ligação de MCrAlX. Revestimentos de MCrAlX são bem conhecidos da técnica, e qualquer liga de MCrAlX pode ser usada no revestimento de ligação da presente invenção. Exemplos de revestimento de MCrAlX, tal como FeCrAlY, conforme descritos nas Patentes US nºs 3.528.861 e US 3.542.530; revestimentos compósitos nos quais uma camada de cromo  
30 é aplicada a um substrato antes da deposição de um revestimento de MCrAlY; e revestimento de deposição de NiCoCrAlY tendo ductilidade particularmente alta descritos na Patente US nº 3.754.903. Em uma modalidade, a

composição compreende SrTiO em combinação com NiCoCrAlY.

Outros exemplos de ligas metais adequadas incluem NiCr, níquel aluminídeo ou outras ligas com base em níquel, e materiais com base em cobre, tal como cobre espinoidal. Em uma modalidade, a composição

5 compreende SrTiO em combinação com NiCr.

A composição de metal abrasiva compreende 40 a 90% em peso de titanato de estrôncio e 10 a 60% em peso de metal e/ou liga de metal, com base no peso da composição de revestimento. Mais preferivelmente, a composição de metal abrasiva compreende de 70 a 80% em peso de titana-  
10 to de estrôncio e 25 a 30% em peso de metal ou liga de metal. O tamanho de partícula para o metal e/ou liga de metal está tipicamente entre 1 e 125 micrometros, mais tipicamente entre 45 e 110 micrometros. O revestimento de metal abrasivo pode ser aplicado sobre uma substância em uma espessura de entre cerca de 0,254 mm (10 mil) e cerca de 0,127 mm (500 mil).  
15 Preferivelmente, a espessura está entre cerca de 0,635 mm (25 mil) e cerca de 0,127 mm (50 mil).

A densidade do revestimento da invenção é próxima à da densidade teórica, e, preferivelmente, está acima de cerca de 90% da densidade teórica, próxima a 100% da densidade teórica. É importante que uma tolerância de 3 a 10% de porosidade seja incorporada ao revestimento para  
20 permitir que refugo abrasivo escape durante a ação abrasiva para evitar que o material se incruste na interface de vedação-palheta, que pode causar "aragem" do revestimento abrasivo com soldagem subsequente do material à ponta da palheta, ou "despedaçamento" do revestimento abrasivo. A densidade teórica dos materiais porosos é determinada pelos processos bem conhecidos da técnica, tal como porosimetria por mercúrio. A densidade teórica pode ser aproximada com exatidão por realização de uma análise visual comparativa com fotomicrografias padrão de revestimentos ou materiais de  
25 densidade conhecidas. A porosidade do revestimento pode ser facilmente determinada por avaliação microscópica de seções transversais dos revestimentos. A porosidade do revestimento pode ser facilmente determinada  
30 pela avaliação microscópica das seções transversais de revestimento. O

nível de porosidade desejado em uma aplicação de revestimento pode ser estabelecido por ajuste dos parâmetros de pulverização do processo de termopulverização, e pode ser ajustado para obter a quantidade desejada da capacidade abrasiva para se adequar a uma aplicação específica, tal como material da ponta da palheta (Ti, ou superliga com base em níquel, com ponta endurecida ou não, e similares).

As composições de revestimento da presente invenção podem ser aplicadas diretamente sobre um substrato, no caso de um revestimento de metal abrasivo, ou, alternativamente, sobre um revestimento de ligação, como no caso de cerâmica abrasiva. Como será entendido por aquele versado na técnica, as composições de revestimento da presente invenção podem ser usadas sozinhas ou em combinação umas com as outras ou com outros revestimentos de ligação adequados e/ou revestimentos de barreira térmica, conforme desejado.

As composições de revestimento da presente invenção são produzidas por misturamento mecânico do pó de  $\text{SrTiO}$  com os pós de metal ou os pós de cerâmica, em que os pós individuais têm os tamanhos de partícula descritos acima.

Para formar um conjunto de vedação abrasiva, de acordo com a presente invenção, os materiais de pó descritos acima são termopulverizados sobre um substrato, tal como um gabinete de compressor ou estator ou aro de reforço de turbina para formar um revestimento de vedação abrasivo.

Termopulverização envolve o amolecimento ou fusão de um material de componente de metal termofundível por aquecimento ou impulsão do material amolecido ou fundido em forma particulada contra uma superfície a ser revestida. As partículas revestidas golpeiam a superfície onde elas são resfriadas e ligadas às mesmas. Uma pistola de termopulverização convencional pode ser usada com a finalidade de tanto aquecer como impelir as partículas.

Uma pistola de termopulverização utiliza normalmente uma combustão ou plasma ou arco elétrico para produzir o calor para fundir as partículas em pó. Em uma pistola de termopulverização de combustão do

tipo em pó, o gás carreador que carrega e transporta o pó, é tipicamente um gás inerte tal como argônio. Em uma pistola de pulverização de plasma, o gás de plasma primário é, geralmente, argônio ou nitrogênio. Hidrogênio ou hélio é usualmente adicionado ao gás de plasma primário e o gás carreador é geralmente o mesmo que o gás de plasma primário. Outros métodos de termopulverização poderiam ser usados também. Uma boa descrição geral da termopulverização é proporcionada na Patente US nº 5.049.450. Técnicas de termopulverização adequadas incluem, mas sem limitação, pulverização à chama de plasma em atmosfera (APS) natural; pulverização de plasma em uma atmosfera controlada tal como um gás inerte, conhecido como Pulverização de Plasma em Atmosfera Controlada (CAPS), pulverização de plasma em vácuo parcial ou completo conhecido como Pulverização de Plasma a Vácuo (VPS). Processos de termopulverização de Combustão incluindo pulverização à chama por combustão convencional, pulverização a alta velocidade de oxicombustível (HVOF); e óxi-ar a alta velocidade (HVOF). Outros métodos de termopulverização incluem processos de termopulverização a arco elétrico. Um método preferido é pulverização de plasma usando atmosfera inerte tal gás argônio ou nitrogênio, com um gás secundário tal como hidrogênio ou hélio para aumentar a entalpia de gás do plasma.

A pulverização pode ser efetuada sobre qualquer superfície ou substrato tal como aço-carbono, alumínio e ligas de alumínio, cobre e ligas de cobre, níquel e ligas de níquel, ligas de cobalto, titânio e ligas de titânio. Embora o material de substrato normalmente compreenda metais, outros materiais podem ser usados incluindo, por exemplo, plásticos, cerâmicas de óxido e materiais compósitos reforçados com fibras. A superfície é normalmente limpa e asperizada para obtenção da ligação do revestimento. No caso de substratos de metal, a asperização da superfície pode ser obtida por jateamento abrasivo. É recomendado o preaquecimento da superfície do substrato para cerca de 250°-350°C para remover qualquer umidade da superfície, óleo, etc. e para melhor emparelhamento da entrada de calor da termopulverização subsequente. Contudo, superaquecimento do substrato pode causar emparelhamentos errôneos devido aos coeficientes de conduti-

vidade térmica do revestimento e substratos resultando em tensões térmicas e subsequente desligamento do revestimento.

Como serão entendidos por aquele versado na técnica, os parâmetros de pulverização de plasma que podem ser variados para ajustar a densidade do revestimento abrasivo incluem a vazão de pó e a corrente do plasma. Uma vazão de pó mais baixa e corrente do plasma mais alta resultarão em vedação de maior densidade porque as partículas de pó são aquecidas para uma temperatura mais alta.

As composições de revestimento da presente invenção, quando depositadas sobre substratos usados em um ambiente de motor de turbina a gás, proporcionarão revestimentos que sobreviverão em ambientes de temperaturas muito altas, tais como as de compressores, onde as temperaturas variam até 950°C, ou em turbina, onde as temperaturas podem variar até 1.200°-1.300°C. Tipicamente, o revestimento de SrTiO e cerâmica proporcionarão excelentes propriedades tais como resistência à erosão e baixa condutividade térmica, em temperaturas de até 1.300°C, enquanto os revestimentos com SrTiO e um metal e/ou liga de metal proporcionarão excelentes propriedades em temperaturas até 950°C. Os revestimentos da presente invenção auxiliarão a proteger as porções de metal da turbina devido à sua baixa condutividade térmica, resistência à erosão e estabilidade estrutural.

Em um aspecto adicional, as composições de revestimento da presente invenção podem ser aglomeradas por meio de atração eletrostática e/ou pelo uso de um aglutinante para aderência das partículas umas às outras. As partículas aglomeradas são algumas vezes desejáveis para transporte, armazenagem e processamento, incluindo termopulverização, dos materiais misturados, para impedir sedimentação e separação indesejável. Além disso, o tamanho de partícula desejado pode ser obtido por meio de aglomeração, por aglomeração de pó de dimensão submicrométrica à micrométrica.

Como usado aqui, o termo "aglutinante" significa qualquer substância que irá aglomerar os pós de cerâmica e de metal. Aglutinantes padrão são conhecidos da técnica, e incluem, por exemplo, lacas, aglutinantes com

base em água e aglutinantes com base em solvente. Exemplos de aglutinantes orgânicos específicos incluem, mas sem limitação, polímeros vinílicos tais como polivinila e copolímeros de vinila, por exemplo, poli(cloreto de vinila), poli(acetato de vinila), polivinil formal, polivinil butiral, poli(fluoreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno) e poli(fluoreto de vinilideno). Também incluído  
5 está poliestireno, inclusive resinas de poliparametilestireno, butadieno-estireno, estireno-acrilonitrila e de estireno anidrido maléico. Preferidos são poli(acetato de vinila) e poli(álcool vinílico);

Os aglutinantes usados na presente invenção não entram no  
10 revestimento pulverizado conforme eles são queimados durante a termopulverização. Assim, os aglutinantes usados na presente invenção não são materiais "fugitivos", conforme esse termo é conhecido da técnica, que são usados para criar porosidade.

As composições da presente invenção podem ser aglomeradas  
15 pelo uso da tecnologia de secagem por pulverização. Tipicamente, um aglutinante é adicionado a uma mistura das partículas em um solvente. Para misturas de cerâmica + cerâmica ou cerâmica + metal, os aglutinantes preferidos são PVA (poli(acetato de vinila)) ou PVOH (poli(álcool vinílico)), também chamado de PVA) e o solvente é água. A mistura é ou secada por aspersão  
20 ou a água é evaporada na medida em que vai sendo mecanicamente misturada. Isso remove o solvente, água, e por ajuste dos parâmetros, diferentes tamanhos de aglomerados podem ser feitos.

Alternativamente, aglomeração pode ser realizada como a seguir. Os pós de SrTiO e de cerâmica ou de metal são combinados juntos na razão  
25 desejada e colocados em um misturador, tal como um misturador Hobart equipado com um camisa aquecida em torno do vaso misturador e uma fonte de vácuo. Uma quantidade pesada de aglutinante orgânico, usualmente perfazendo 2 a 7% do pó combinado, é dissolvida em um solvente líquido adequado, usualmente água, álcool, nafta, ou outro solvente adequado, dependendo do aglutinante, tornando a solução em cerca de 10 a 40% de  
30 substância orgânica dissolvida, e adicionada à mistura de SrTiO/cerâmica ou metal por métodos padrão para obter uma mistura úmida. A mistura úmida é

aquecida, com agitação contínua, vácuo é aplicado à mistura. Aquecimento em uma temperatura entre 150°C e 350°C continua por tempo suficiente para remover o solvente, usualmente 130 minutos até uma hora e meia. O material é então deixado resfriar enquanto a agitação continua. A fonte de calor, vapor de água e óleo aquecido podem ser trocados por uma solução fria para auxiliar no resfriamento. Depois de cerca de 1 a 2 horas, quando a temperatura está entre 40°C e 80°C, ele pode ser resfriado em recipientes de secagem/cura e colocado em um forno para possibilitar a cura do aglutinante. O processo de cura é usualmente a 100°C a 150°C por 4 a 8 horas. O composto resultante é desaglomerado através de um granulador e peneirado para um tamanho apropriado para satisfazer as exigências de termoevaporação, usualmente de 20 a 150 micra.

Em um aspecto adicional, os revestimentos da presente invenção podem ser aplicados pelo uso de um fio com núcleo. O fio com núcleo é usualmente um tubo de metal delgado enchido com pó de metal ou de cerâmica. Essa técnica pode incorporar metais, cerâmicas ou outros pós dentro de um fio para aplicação de termopulverização ou solda. O plástico pode ser também usado como um aglutinante para conter pós de metal ou de cerâmica. Plástico contendo os pós é então extrudado como um fio, como é conhecido da técnica, e processados por termopulverização em uma pistola do tipo de combustão, por pulverização a arco, ou como o estoque de alimentação em uma pistola de plasma a arco convencional. Em uma modalidade, os pós de SrTiO e de cerâmica e/ou de pós de metal são combinados com um aglutinante de plástico e extrudado. SrTiO pode ser também usado sozinho com o aglutinante plástico.

Em uma modalidade, as pelotas do SrTiO e cerâmica ou metal/liga de metal podem ser usadas para preencher uma tubulação de alumínio. A tubulação é vergada para o tamanho desejado, e o fio resultante é usado como estoque de alimentação no método de termopulverização.

Em uma outra modalidade, o pó de SrTiO é encerrado em um tubo de metal de NiCr, MCrTAIY ou outra liga de níquel ou de cobalto; alternativamente, o pó de SrTiO e o pó de cerâmica ou de metal são misturados

juntos e encerrados em um tubo de metal.

Em uma modalidade preferida, SrTiO + pó de metal são colocados sobre uma tira de liga de níquel e a tira é conformada em um tubo por técnicas de conformação em cilindro. Os pós são os núcleos desse fio. Numerosas companhias realizam comercialmente essa fabricação. O fio é então processado por termopulverização em uma pistola do tipo de combustão, por pulverização a arco, ou como o estoque de alimentação em uma pistola de arco-plasma. As vantagens do fio com núcleo compreendem a capacidade de usar uma variedade expandida de dispositivos de termo-vaporização para aplicar o revestimento abrasivo e o uso de fio em vez de pó. Como usado aqui, o termo "fio com núcleo" refere-se a fios de metal, de liga de metal e de plástico usados para conter as composições de pó da presente invenção.

### EXEMPLOS

Os seguintes exemplos têm o objetivo de ilustrar a invenção e não devem, de modo algum, ser interpretados como limitativos da invenção.

#### Exemplo 1

Composições de SrTiO e zircônia estabilizada com ítria foram combinadas em razões variando de 7% a 75% de SrTiO e o restante sendo zircônia parcialmente estabilizada com ítria. Os pós foram misturados em um recipiente em uma máquina de moinho de bolas ou um misturador-V (máquinas disponíveis de múltiplas fontes) por 20 minutos e então depositados sobre um substrato (de aço liga 1018 ou aço inoxidável 316) usando técnicas de pulverização de plasma com os parâmetros estabelecidos na Tabela 1, abaixo. As amostras foram testadas em um equipamento abrasivo. Vários parâmetros de interação de palhetas foram usados. As palhetas eram de aço de alta velocidade, 0,32 cm de largura em uma rotação de roda de 20,32 cm de largura, em 4.000, 6.000 e 8.000 rpm com uma taxa de interação de 0,00254 cm/s (0,1 mil/s) e 0,0254 cm/s (10 mil/s) para cada ajuste de rpm. Dureza, resistência à ligação e outras propriedades para cada uma das combinações são apresentadas na Tabela 2 abaixo. As Figuras 2, 3 e 4 são micrografias das composições pulverizadas.

Tabela 1

Tabela de Parâmetros para Pulverização de SrTiO + ZY-7

|                                         |                                           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Material                                | Zircônia/7% de Ítria + SrTiO              |
| Iniciando a Pistola                     |                                           |
| Tipo de Pistola                         | Metco 3MB                                 |
| Bocal                                   | GH                                        |
| Orifício para Pó                        | Número 2                                  |
|                                         |                                           |
| Gases                                   |                                           |
| Primário                                | Argônio                                   |
| Pressão de Fornecimento (kPa)           | 1.034,21 (150)                            |
| Vazão (m <sup>3</sup> /h)               | 2,55 a 2,83 (90 a 100)                    |
|                                         |                                           |
| Secundário                              |                                           |
| Pressão de Fornecimento (kPa)           | 517,107 (75)                              |
| Vazão (m <sup>3</sup> /h), (Vide notas) | 0,425 (15)                                |
|                                         |                                           |
| Energia                                 |                                           |
| Amperagem (ampère)                      | 500                                       |
| Voltagem (volt), (Vide notas)           | 60                                        |
|                                         |                                           |
| Alimentação de Energia                  |                                           |
| Tipo de Alimentador                     | PlasmaTechnic Twin 10C,<br>Metco 3MP/4AMP |
| Gás do Alimentador de Energia           | Argônio                                   |
| Vazão do veículo (SLPM)                 | 5,5                                       |
| Vazão de Alimentação (kg/h)             | 2,72 (6)                                  |
| Jatos de Ar                             |                                           |
| Configuração                            | Nenhuma                                   |
| Pressão (Pa)                            |                                           |
| Distância da Pulverização (cm)          | 10,16 a 12,7 (4 a 5)                      |
|                                         |                                           |

Nota: a voltagem foi ajustada por variação do gás secundário.

Tabela 2

| Composição                   | Coeficiente de Expansão Térmica | Condutividade Térmica | Dureza da Superfície |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 50% de SrTiO + 50% de ZrY-7  | 11,3 ppm                        | 4,6 W/(m K)*          | Rc 25-35             |
| 75% de SrTiO + 25% de MCrAlY | 13,8 ppm                        | 5,8 W/(m K)*          | Rc 35-45             |
| 75% de SrTiO + 25% de NiCr   | 14,6 ppm                        | 6,1 W/(m K)*          | Rc 32-45             |

\* a 900 graus.

#### Teste de Condutividade Térmica

ASTM C1113 "Teste de fio quente" foi usado para determinar a condutividade térmica. Os resultados foram checados usando ASTM C117 "Placa Quente Protegida" em várias amostras.

#### Coeficiente de Expansão Térmica (CTE)

O coeficiente de expansão térmica foi determinado de acordo com ASTM E-228 Análise Dilatométrica Térmica (TDA) da temperatura ambiente até a temperatura operacional ou a 1.000°C.

#### Testes de Dureza

As durezas foram determinadas usando-se um dispositivo de teste de dureza superficial com um endentador de diamante. Essas durezas foram convertidas em valores de dureza mássica usando as tabelas fornecidas pelo fabricante Rockwell. A tabela está disponível de várias fontes, inclusive a internet e é chamada de "Tabela de Conversão de Dureza Equivalente".

O teste usado e o endentador de Cone de Diamante "N" na escala HR 15 N, que tem uma carga menor de 3 kgf e uma carga maior de 12 kgf para uma carga total de 15 kgf.

#### Exemplo 2

As composições de SrTiO e MCrAlY ou NiCr foram combinadas em razões variando de 5 a 50% de MCrAlY ou NiCr e o restante sendo SrTiO. Os pós foram misturados em um recipiente em uma máquina de moinho com bolas ou em um misturador-V por 20 minutos. As composições foram então depositadas sobre um substrato de aço brando (aço liga 1018 ou aço

- inoxidável 316) usando técnicas de pulverização de plasma com os parâmetros estabelecidos na Tabela 2 abaixo. As amostras foram testadas em um equipamento abrasivo. Foram usados vários parâmetros de interação de palhetas. A palheta de aço para alta velocidade (0,32 cm de largura) em uma
- 5 rotação de roda de 20,32 cm a 4.000, 6.000 e 8.000 rpm com um taxa de interação de 0,00254 cm/s e 0,0254 cm/s para cada ajuste de rpm. Dureza, resistência à ligação e outras propriedades para cada uma das combinações estão mostradas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

10 Tabela de Parâmetros para Pulverização de SrTiO + MCrAlY

|                                         |                                           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Material                                | SrTiO + MCrAlY                            |
| Iniciando a Pistola                     |                                           |
| Tipo de Pistola                         | Metco 3MB                                 |
| Bocal                                   | GH                                        |
| Orifício para Pó                        | Número 2                                  |
|                                         |                                           |
| Gases                                   |                                           |
| Primário                                | Argônio                                   |
| Pressão de Fornecimento (kPa)           | 1.034,21 (150)                            |
| Vazão (m <sup>3</sup> /h)               | 2,265 (80)                                |
|                                         |                                           |
| Secundário                              |                                           |
| Pressão de Fornecimento (kPa)           | 517,107 (75)                              |
| Vazão (m <sup>3</sup> /h), (Vide notas) | 0,283 a 0,425 (10 a 15)                   |
|                                         |                                           |
| Energia                                 |                                           |
| Amperagem (ampère)                      | 500                                       |
| Voltagem (volt), (Vide notas)           | 65                                        |
|                                         |                                           |
| Alimentação de Energia                  |                                           |
| Tipo de Alimentador                     | PlasmaTechnic Twin 10C,<br>Metco 3MP/4AMP |
| Gás do Alimentador de Energia           | Argônio                                   |
| Vazão do veículo (SLPM)                 | 5,0                                       |
| Vazão de Alimentação (kg/h)             | 2,72 (6)                                  |

Tabela 3 - continuação

|                                |                |
|--------------------------------|----------------|
| Material                       | SrTiO + MCrAlY |
| Jatos de Ar                    |                |
| Configuração                   | Nenhuma        |
| Pressão (Pa)                   |                |
|                                |                |
| Distância da Pulverização (cm) | 10,16          |
|                                |                |

Nota: a voltagem pode ser também usada com misturas mecânicas de 75% de SrTiO + 25% de NiCr.

- Embora modalidades particulares desta invenção tenham sido
- 5 descritas acima com fins de ilustração, será evidente para aqueles versados na técnica que numerosas variações dos detalhes da presente invenção podem ser feitas sem se desviar da invenção conforme definida nas reivindicações apenas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento em pó, caracterizada pelo fato de que compreende óxido de estrôncio titânio e uma cerâmica.
2. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio compreende 25 a 60% em peso de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  e 75 a 40% em peso de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .
3. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio é um cristal.
4. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio tem um tamanho de partícula de 1 a 120 micrometros.
5. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio tem um tamanho de partícula de 10 a 120 micrometros.
6. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio e/ou partículas de cerâmica são aglomerações de pó de tamanho sub-micrométrico a micrométrico.
7. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição compreende de 5 a 75% em peso de óxido de estrôncio titânio e 25 a 95% em peso de cerâmica, com base no peso da composição de revestimento.
8. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a cerâmica é zircônia estabilizada.
9. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que a zircônia é estabilizada com um composto selecionado do grupo que consiste em ítria, céria, cálcia, magnésia e misturas destas.
10. Composição de revestimento em pó, caracterizada pelo fato de que compreende óxido de estrôncio titânio e um ou mais metais e/ou ligas de metal.
11. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivin-

dicação 10, caracterizada pelo fato de que óxido de estrôncio titânio compreende 25 a 60% em peso de  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  e 75 a 40% em peso de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

12. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o óxido de estrôncio titânio tem um tamanho de partícula de 15 a 120 micrometros.

13. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o tamanho de partícula de metal e/ou liga de metal é de 1 a 125 micrometros.

14. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que as partículas de óxido de estrôncio titânio e/ou de metal/liga de metal são aglomerações de pó de tamanho submicrométrico a micrométrico.

15. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a composição compreende de 40 a 90% em peso de óxido de estrôncio titânio e 10 a 60% em peso de metal e/ou liga de metal, com base no peso da composição de revestimento.

16. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a composição compreende uma liga de metal e a liga de metal é NiCr.

17. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a composição compreende uma liga de metal e a liga de metal é MCrAlX.

18. Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que MCrAlX é NiCoCrAlY.

19. Artigo de metal caracterizado pelo fato de que tem o revestimento conforme definido na reivindicação 1.

20. Artigo de metal caracterizado pelo fato de que tem o revestimento como definido na reivindicação 10.

21. Conjunto de vedação abrasivo caracterizado pelo fato de que que compreende:

um substrato; e

um revestimento de vedação abrasivo depositado sobre o subs-

trato por termopulverização, o revestimento de vedação abrasivo compreendendo i) óxido de estrôncio titânio e uma cerâmica ou ii) óxido de estrôncio e titânio e um metal e/ou liga de metal.

5                   22. Conjunto de vedação abrasivo, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o conjunto está localizado na seção de compressor e/ou seção de turbina de um motor de turbina a gás.

                  23. Fio com núcleo caracterizado pelo fato de que contém a composição de revestimento de revestimento em pó como definida na reivindicação 1.

10                   24. Fio com núcleo caracterizado pelo fato de que contém a composição de revestimento de revestimento em pó como definida na reivindicação 10.

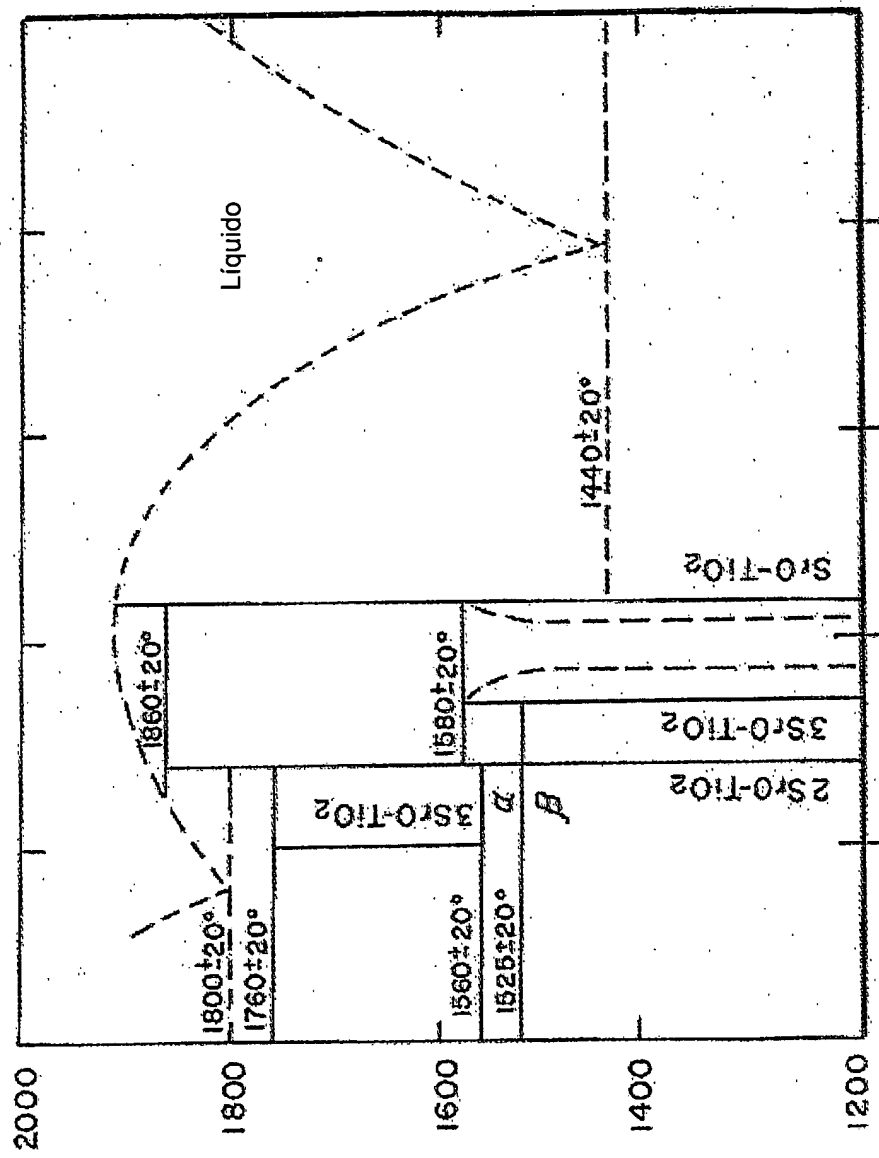


Fig.1

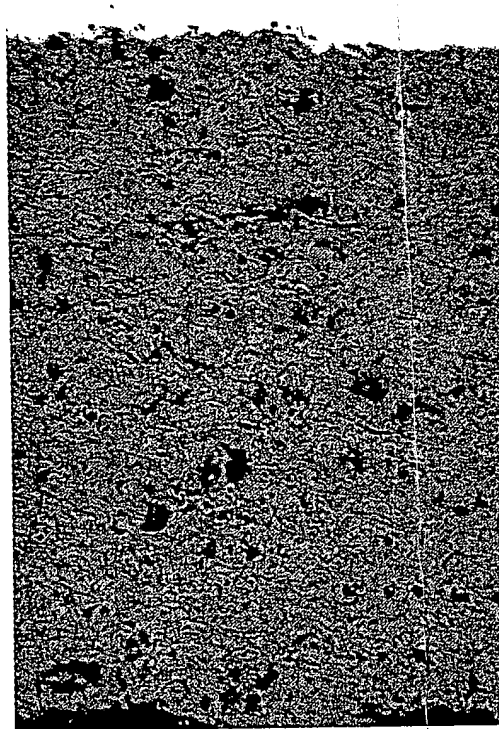


Fig.2

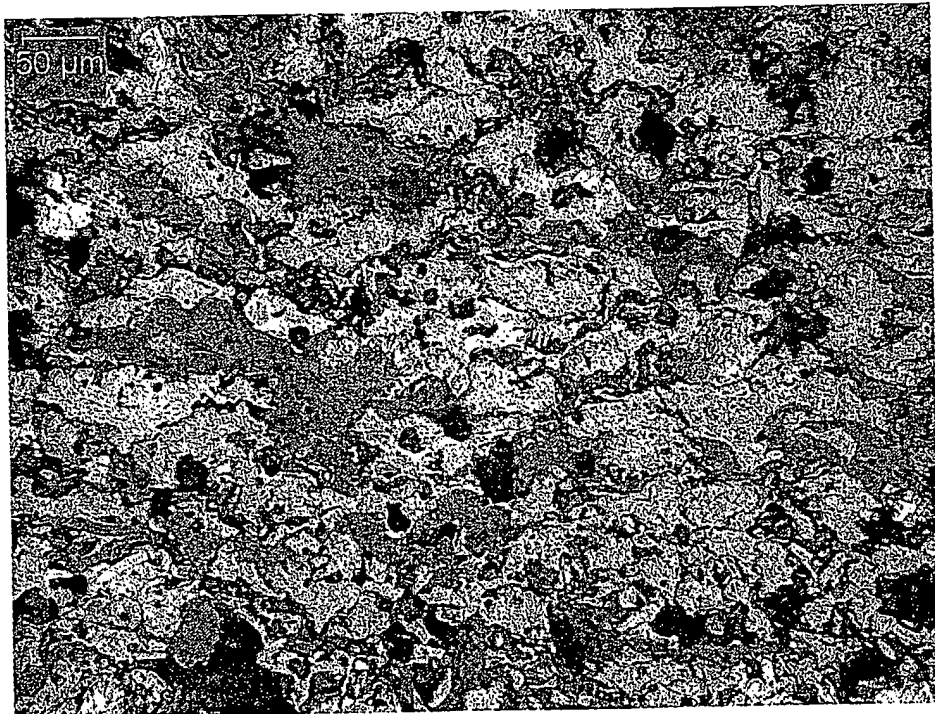


Fig.3

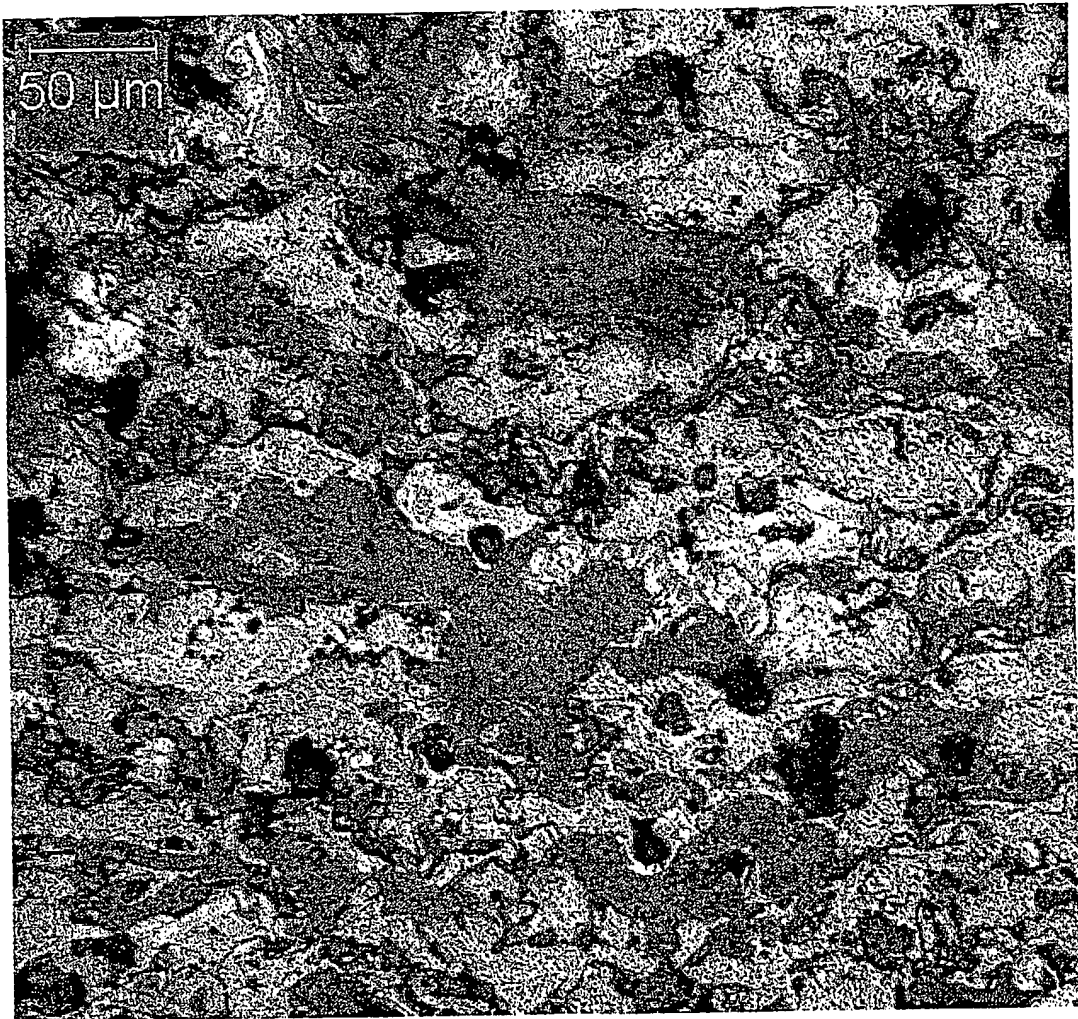


Fig.4

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS EM PÓ, ARTIGO DE METAL, CONJUNTO DE VEDAÇÃO ABRASIVO E FIO COM NÚCLEO FABRICADOS COM A MESMA**".

- 5            Revestimentos abrasivos são proporcionados. Os revestimentos compreendem SrTiO em combinação com uma cerâmica, tal como zircônia estabilizada com ítria, ou SrTiO em combinação com MCrAlX, tal como Ni-CoCrAlY. Os revestimentos abrasivos são adequados para uso em ambientes de alta temperatura encontrados em motores de turbina a gás. São tam-
- 10    bém proporcionados artigos de metal revestidos com tais revestimentos, e conjuntos abrasivos.