

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

**(11) PI 0306989-3 B1**

**(22) Data de Depósito: 16/01/2003**  
**(45) Data da Concessão: 06/03/2012**  
**(RPI 2148)**



**(51) Int.Cl.:**  
C23C 30/00  
C23C 4/08

**(54) Título: CAMADA DE PROTEÇÃO CONTRA TEMPERATURAS ELEVADAS PARA UM COMPONENTE.**

**(30) Prioridade Unionista: 18/01/2002 DE 102 02 012.4**

**(73) Titular(es): Alstom Technology Ltd.**

**(72) Inventor(es): Christoph Toennes, Dietrich Eckardt, Hans-Peter Bossmann, Klaus Erich Schneider**

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CAMADA DE PROTEÇÃO CONTRA TEMPERATURAS ELEVADAS PARA UM COMPONENTE".**

**Campo da Invenção**

5 A presente invenção refere-se a uma camada de proteção contra temperaturas elevadas.

**Discussão do Antecedente**

10 Camadas de proteção contra temperaturas elevadas deste tipo são usadas, em particular, onde o material de base de componentes feitos de aços e/ou ligas resistentes ao calor usadas em temperaturas acima de 600°C deve ser protegido.

15 Estas camadas de proteção contra temperaturas elevadas se destinam a diminuir ou a suprimir por completo a ação da corrosão a temperatura elevada, em particular, provocada pelo enxofre, pelos resíduos de óleo, pelo oxigênio, pelos metais alcalinos-terrosos e pelo vanádio. As camadas de proteção contra temperaturas elevadas deste tipo são formadas de tal maneira que elas possam ser aplicadas diretamente ao material de base do componente que deve ser protegido.

20 As camadas de proteção contra temperaturas elevadas são de particular importância para componentes de turbinas a gás. Elas são aplicadas, em particular, a lâminas de rotor e a palhetas de guia e a segmentos de acúmulo de calor de turbinas a gás.

25 É preferível usar um material austenítico com base em níquel, cobalto ou ferro para produzir estes componentes. Em particular, as superligas de níquel são usadas como o material de base na produção de componentes de turbina a gás.

30 Até agora, tem sido comum prover componentes destinados a turbinas a gás com camadas de proteção que são formadas por ligas, cujos componentes principais são o níquel, o cromo, o alumínio e o ítrio. As camadas de proteção contra temperaturas elevadas deste tipo apresentam uma matriz na qual é embutida uma fase contendo alumínio.

A maioria dos revestimentos usados para aplicações de alta

temperatura se origina das famílias de NiCrAly, CoCrAly ou NiCoCrAly. As camadas diferem em virtude da concentração dos "membros de família" níquel, cobalto, cromo, alumínio e ítrio, e em virtude de elementos adicionais que são acrescentados. A composição da camada é o fator crucial na determinação do desempenho em temperaturas elevadas em uma atmosfera oxidante e/ou corrosiva, no caso de mudanças de temperatura e sob carregamento mecânico. Além disso, a composição da camada determina os custos de materiais e os custos de produção. Muitas camadas conhecidas apresentam propriedades excelentes apenas para alguns dos aspectos. Embora no uso difundido em todo o mundo, tanto a resistência à corrosão como os custos são adversamente afetados pela adição de cobalto, como determinaram nossas investigações.

Os documentos JP-A-53 085736, US-A-3.620.693, US-A-4.477.538, US-A-4.537.744, US-A-3.754.903, US-A-4.013.424, US-A-15 4.022.587 e US-A-4.743.514 descreveram inúmeras ligas que pertencem à "família NiCrAly isenta de cobalto". A modelagem termodinâmica da composição de fase destas ligas para a faixa de temperatura de 800°C a 1050°C mostrou que as composições específicas ocasionaram microestruturas com fases indesejáveis ou transições de fase termicamente ativadas, especificamente  $\sigma$ - e/ou  $\beta$ -NiAl, em proporções desvantajosamente altas em volume.

#### Sumário da Invenção

A partir da técnica anterior mencionada na introdução, a invenção se baseia no objetivo de prover uma camada de proteção contra temperaturas elevadas que seja econômica, resistente à oxidação, resistente à corrosão e capaz de suportar mudanças de temperatura.

Este objetivo é alcançado pela composição da camada de proteção contra temperaturas elevadas da presente invenção.

A composição da invenção desta liga inclui (% em peso) de 23 a 27% de cromo, de 4 a 7% de alumínio, de 0,1 a 3% de silício, de 0,1 a 3% de tântalo, de 0,2 a 2% de ítrio, de 0,001 a 0,01% de boro, de 0,001 a 0,01% de magnésio e de 0,001 a 0,01% de cálcio. Todos os detalhes de peso se baseiam no peso total da liga correspondente. O restante da liga consiste

em níquel e impurezas inevitáveis. É preferível que o teor de Al esteja em uma faixa de maior do que 5% até 6% em peso.

A camada de proteção, de acordo com a invenção, é uma liga de NiCrAly. Sua resistência à oxidação e à corrosão é significativamente aperfeiçoada comparada às camadas de proteção contra temperaturas elevadas conhecidas. Com a camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com a invenção, pode ser concluído que, em altas temperaturas (acima de 800°C, dependendo da forma específica), ela inclui fases  $\gamma$  e  $\gamma'$  contendo alumínio em uma proporção em volume de pelo menos 50%, permitindo a formação de uma camada de proteção que contém óxido de alumínio, e, em temperaturas baixa e média (abaixo de 900°C, dependendo da forma específica), ela inclui mais de 5% de fases  $\alpha$ -Cr contendo cromo (indicadas na Figura 1 como BCC), permitindo a formação de uma camada de proteção que contém óxido de cromo.

Se forem acrescentados silício e boro à liga que forma a camada de proteção contra temperaturas elevadas, a ligação da camada de cobertura, que contém óxido de alumínio, em altas temperaturas será aperfeiçoada, o que aumenta significativamente a proteção da camada de proteção contra temperaturas elevadas e o componente abaixo desta. A adição de magnésio e cálcio, em particular, liga as impurezas que se encontram naturalmente presentes durante a produção, aumentando assim a resistência à corrosão nas temperaturas abaixo de 850 - 950°C. A relação quantitativa de cromo versus alumínio é restrita a 3,6 a 6,5, a fim de impedir a formação de fases  $\beta$  quebradiças. A relação quantitativa de níquel versus cromo é limitada de 2,3 a 3,0, a fim de impedir fases  $\alpha$  quebradiças, o que aperfeiçoa a capacidade de suportar mudanças de temperatura. A ligação segura e estável da camada de proteção e de sua camada de cobertura, no caso de frequentes mudanças de temperatura, é alcançada pelo teor de ítrio que é especificamente estipulado para a liga.

A composição selecionada aqui inclui pouca, talvez nenhum fase  $\sigma$  e/ou fase  $\beta$ -NiAl em volume (Figura 1), e benefícios consequentemente significativos devem ser esperados no caso de cargas de temperatu-

ra flutuantes. A liga de comparação da Figura 2 mostra uma composição similar com relação a alguns elementos, mas, por conta das diferenças nos outros elementos, apresenta uma microestrutura muito diferente, que nossa experiência mostrou que não será suficientemente capaz de suportar mudanças de temperatura, quando usada em uma turbina e, além disso, não poderá ser usada por causa da fusão incipiente em temperaturas acima de 900°C.

A impureza de enxofre inerente relacionado à produção, que se encontra tipicamente presente em concentrações de menos de 10 ppm, mas, em alguns casos, pode perfazer até 50 ppm, ocasiona uma resistência reduzida à oxidação e à corrosão. De acordo com a invenção, os microelementos de Mg e Ca, que absorvem enxofre, são acrescentados durante a produção do revestimento.

A liga é aplicada diretamente ao material de base do componente ou a uma camada intermediária que apresenta uma terceira composição. Dependendo dos processos de revestimento usados, as espessuras da camada variam entre 0,03 mm e 1,5 mm.

#### Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é explicada com referência aos desenhos anexos, nos quais:

A Figura 1 mostra o equilíbrio de fase (fração molar  $\Phi$  [%] versus temperatura [°C]), de acordo com a composição indicada aqui.

A Figura 2 mostra o equilíbrio de fase (fração molar  $\Phi$  [%] versus temperatura [°C]), de acordo com a composição fornecida em US-A-4.973.445.

Apenas são ilustrados aqueles elementos que são pertinentes à invenção.

#### Modos de Se Executar a Invenção

A invenção é explicada em maiores detalhes com base em uma concretização exemplificativa, que descreve a produção de um componente de turbina a gás revestido ou outro componente de uma turbomáquina térmica. O componente de turbina a gás a ser revestido é feito de um material

austenítico, em particular, uma superliga de níquel. Antes do componente ser revestido, ele é primeiramente limpo quimicamente e depois tornado áspero com o uso de um processo por jato abrasivo. O componente é revestido sob um vácuo, sob gás de blindagem ou no ar por meio de processos de 5 borrifação térmica (LPPS-Low Pressure Plasma Spraying, VPS-Vacuum Plasma Spraying, APS-Atmospheric Plasma Spraying), borrifação de alta velocidade (HVOF-High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying), processos eletroquímicos, deposição física/química de vapor (PVD-Physical Vapor Deposition, CVD-Chemical Vapor Deposition) ou outro processo de revestimen-10 to que seja conhecido da técnica anterior.

Uma liga de NiCrAly que, de acordo com a invenção, inclui (% em peso) de 23 a 27% em peso de cromo, de 4 a 7% em peso de alumínio, de 0,1 a 3% em peso de silício, de 0,1 a 3% em peso de tântalo, de 0,2 a 2% em peso de ítrio, de 0,001 a 0,01% em peso de boro, de 0,001 a 0,01% 15 em peso de magnésio e de 0,001 a 0,01% em peso de cálcio, é usada para o revestimento. O restante da liga consiste em níquel e impurezas inevitáveis. É preferível que o teor de Al esteja em uma faixa de mais de 5 até 6% em peso. Todos os detalhes de peso se baseiam no peso total da liga usada.

20 A liga, de acordo com a invenção, apresenta uma resistência significativamente aperfeiçoada à oxidação e à corrosão comparada às camadas de proteção contra temperaturas elevadas conhecidas. Com a camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com a invenção, pode ser concluído que, em altas temperaturas (acima de 800°C, dependen-25 do da concretização específica), ela inclui pelo menos 50% em volume de fases  $\gamma$  e  $\gamma'$  contendo alumínio, permitindo a formação de uma camada de proteção que contém óxido de alumínio, enquanto que, em temperaturas baixa e média (abaixo de 900°C, dependendo da concretização específica), ela inclui mais de 5% de fases  $\alpha$ -Cr contendo cromo, permitindo a formação 30 de uma camada de proteção que contém óxido de cromo.

Conforme pode ser visto a partir da Figura 1, a composição selecionada aqui inclui pouca, talvez nenhuma fase  $\sigma$  e/ou fase  $\beta$ -NiAl ou fases

de boreto (indicadas por M2B\_ORTH na Figura 1) em volume, e vantagens consequentemente significativas devem ser esperadas no caso de carregamento de temperatura flutuante. A liga de comparação (Figura 2) apresenta uma composição similar em relação a alguns elementos, mas, por causa das 5 diferenças em outros elementos, apresenta, contudo, uma microestrutura muito diferente, que nossa experiência mostrou que não terá capacidade suficiente para suportar mudanças de temperatura para uso em uma turbina e, além disso, não poderá ser usada por causa da fusão incipiente acima de 900°C.

10 Para aperfeiçoar a ligação da camada de cobertura, que contém óxido de alumínio, em alta temperatura, são acrescentados silício e boro à liga do material de base que forma a camada de proteção contra temperaturas elevadas. Isto aumenta a proteção da camada de proteção contra temperaturas elevadas e do componente abaixo da mesma de modo significativo.

15 A impureza de enxofre inerente relacionada à produção, que se encontra tipicamente presente em uma concentração de menos de 10 ppm, mas, em alguns casos, pode alcançar 50 ppm, ocasiona uma resistência reduzida à oxidação e à corrosão. De acordo com a invenção, os microelementos de Mg e Ca, que absorvem o enxofre, são ligados durante a produção do revestimento, aumentando assim a resistência à corrosão na faixa de 20 temperatura abaixo de 850 a 950°C.

25 A relação quantitativa de cromo versus alumínio é restrita de 3,6 a 6,5, a fim de impedir a formação de fases  $\beta$  quebradiças. A relação quantitativa de níquel versus cromo é restrita a 2,3 a 3,0, a fim de impedir a formação de fases  $\sigma$  quebradiças, isto aperfeiçoando a capacidade de suportar temperaturas flutuantes.

30 A ligação segura e estável da camada de proteção e de sua camada de cobertura, no caso de frequentes mudanças de temperatura, é alcançada por meio do teor de ítrio, que é especificamente estipulado para a liga.

O material que forma a liga se apresenta na forma de pó para os processos de borrifação térmica, apresentando, preferivelmente, um tama-

nho de grão de 5 a 90  $\mu\text{m}$ . Para os outros processos mencionados acima, a liga é produzida como um alvo ou como uma suspensão. A liga é aplicada diretamente ao material de base do componente ou a uma camada intermédia que consiste em uma terceira composição. Dependendo dos processos de revestimento, as espessuras de camada variam entre 0,03 mm a 1,5 mm. Depois que a liga tenha sido aplicada, o componente é submetido a um tratamento térmico. Isto acontece em uma temperatura de 1000 a 1200°C por aproximadamente 10 minutos a 24 horas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Camada de proteção contra temperaturas elevadas para um componente, caracterizada pelo fato de conter (% em peso) de 23 a 27% de Cr, de 4 a 7% de Al, de 0,1 a 3% de Si, de 0,1 a 3% de Ta, de 0,2 a 2% de Y, de 0,001 a 0,01% de B, de 0,001 a 0,01% de Mg e de 0,001 a 0,01% de Ca, restante de Ni e impurezas inevitáveis.  
5
2. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato da camada de proteção conter (% em peso) mais do que 5% até 6% de Al.  
10
3. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato da relação quantitativa de Cr versus Al estar em uma faixa de 3,6 a 6,5.  
15
4. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato da relação quantitativa de Ni versus Cr estar em uma faixa de 2,3 a 3,0.  
15
5. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato da soma das proporções em volume das duas fases  $\gamma$  (gama) e  $\gamma'$  (gama linha) na faixa de temperatura de 800°C a 1050°C perfazer mais de 50%.  
20
6. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato da proporção em volume das fases  $\alpha$ -Cr na faixa de temperatura de 800°C a 900°C ser mais de 5%.  
25
7. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato do revestimento ser produzido sob um vácuo, sob gás de blindagem ou no ar por meio de processos de borrifação térmica (LPPS-Low Pressure Plasma Spraying, VPS-Vacuum Plasma Spraying, APS-Atmospheric Plasma Spraying), borrifação de alta velocidade (HVOF-High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying), deposição eletroquímica, deposição física/química de vapor (PVD-Physical Vapor Deposition, CVD-Chemical Vapor Deposition) ou outro processo de revestimento que seja conhecido da técnica anterior.  
30

8. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de ser um revestimento para componentes de turbomáquinas térmicas.
9. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato da espessura de camada dentre 0,03 mm e 1,5 mm ser aplicada diretamente ao material de base do componente ou a uma camada intermediária.
10. Camada de proteção contra temperaturas elevadas, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato do revestimento ser usado como uma camada de ligação abaixo de um revestimento de barreira térmico.

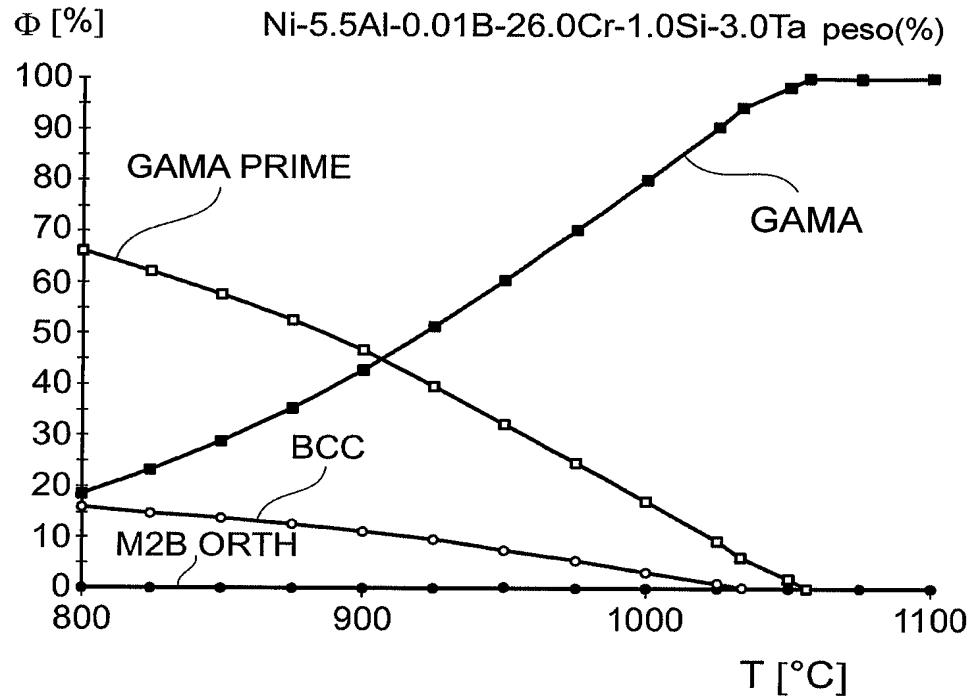


Fig. 1

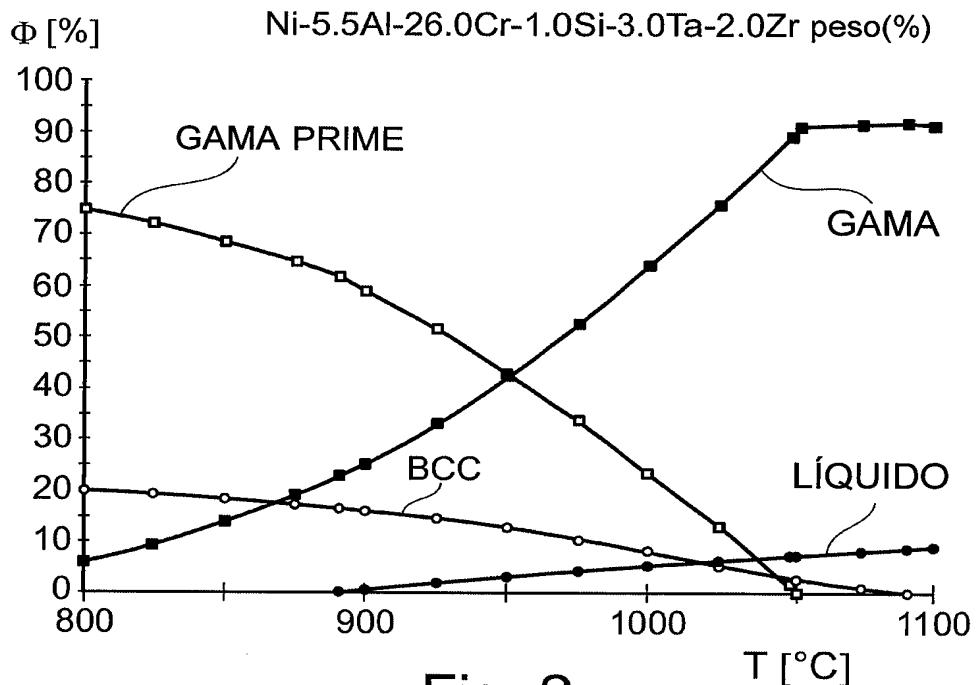


Fig. 2

## RESUMO

Patente de Invenção: "**CAMADA DE PROTEÇÃO CONTRA TEMPERATURAS ELEVADAS PARA UM COMPONENTE**".

A presente invenção refere-se a uma camada de proteção contra 5 temperaturas elevadas que contém (% em peso) de 23 a 27% de Cr, de 4 a 7% de Al, de 0,1 a 3% de Si, de 0,1 a 3% de Ta, de 0,2 a 2% de Y, de 0,001 a 0,01% de B, de 0,001 a 0,01% de Mg e de 0,001 a 0,01% de Ca, restante 10 de Ni e impurezas inevitáveis. É preferível que o teor de Al esteja em uma faixa de mais de 5 até 6% em peso. A resistência contra oxidação e corrosão da camada de proteção da presente invenção é显著mente melhorada em comparação às camadas de proteção contra temperaturas elevadas conhecidas.