



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0909046-0 B1



(22) Data do Depósito: 13/03/2009

(45) Data de Concessão: 01/10/2019

(54) Título: PROCESSO PARA FORMAR SOBRE A SUPERFÍCIE DE UMA PEÇA METÁLICA UM REVESTIMENTO PROTETOR CONTENDO ALUMÍNIO E ZIRCÔNIO

(51) Int.Cl.: C23C 10/14.

(30) Prioridade Unionista: 14/03/2008 FR 08/01422.

(73) Titular(es): SNECMA.

(72) Inventor(es): JÉRÔME BROSSIER; YANNICK CADORET; JUSTINE MENUHEY; ANNIE PASQUET.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009053009 de 13/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/112581 de 17/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/09/2010

(57) Resumo: PROCESSO PARA FORMAR SOBRE A SUPERFÍCIE DE UMA PEÇA METÁLICA UM REVESTIMENTO PROTETOR CONTENDO ALUMÍNIO E ZIRCÔNIO A presente invenção se refere a um processo para formar, sobre a superfície de uma peça metálica, um revestimento protetor contendo alumínio e zircônio, no qual se põe em contato a dita peça e um cimento em liga de alumínio, a uma temperatura de tratamento, com uma atmosfera contendo um gás ativo que reage com o cimento para formar um halogeneto de alumínio gasoso, o qual se decompõe em contato com a peça depositando alumínio metálico sobre ela, o gás ativo contendo $ZrOCl_2$ que se decompõe em contato com a peça depositando sobre ela o Zr metálico, e sendo formado por vaporização de grânulos de $ZrOCl_2$ sólido a temperatura ambiente. O processo é caracterizado pelo fato de que se aquece progressivamente e em conjunto a peça, o cimento e os grânulos de $ZrOCl_2$ em um recinto desde a temperatura ambiente até a temperatura de tratamento com um patamar a $400^{\circ}C \pm 200^{\circ}C$.

“PROCESSO PARA FORMAR SOBRE A SUPERFÍCIE DE UMA PEÇA METÁLICA UM REVESTIMENTO PROTETOR CONTENDO ALUMÍNIO E ZIRCÔNIO”

[0001] A presente invenção trata do depósito de um revestimento protetor à base de alumínio sobre uma peça metálica. Ela visa mais particularmente a aplicação de um tal revestimento sobre peças de turbomáquina, notadamente de motor de turbina a gás.

[0002] Um motor de turbina a gás, tal como utilizado para a propulsão no domínio aeronáutico compreende uma entrada de ar atmosférico que se comunica com um ou vários compressores, dentre os quais um ventilador geralmente, acionados em rotação em torno de um mesmo eixo. O fluxo primário deste ar depois de ter sido comprimido, alimenta uma câmara de combustão disposta anularmente em torno deste eixo e é misturado a um combustível para fornecer gases quentes a jusante de uma ou várias turbinas através das quais estes últimos são expandidos, os rotores de turbina acionando os rotores de compressão. Os motores funcionam a uma temperatura dos gases motores na entrada de turbina que se busca ser tão elevada que possível porque os desempenhos são associados a ela. Com esta finalidade os materiais são selecionados para resistir a estas condições de funcionamento e as paredes das peças varridas pelos gases quentes, tais como os distribuidores ou as aletas móveis da turbina, são providas de meios de resfriamento. Além disso, em razão de sua constituição metálica em superliga à base de níquel ou de cobalto, é necessário também de proteger estas últimas de erosão e da corrosão geradas pelos constituintes dos gases motores a estas temperaturas.

[0003] Um meio conhecido para assegurar a proteção destas peças é depositar um revestimento à base de alumínio sobre as superfícies suscetíveis de agressão pelos gases. O alumínio se fixa ao substrato por inter-difusão metálica e forma uma camada protetora de óxido na superfície. A espessura do revestimento é da ordem de algumas dezenas de microns.

[0004] A presente invenção se refere à técnica, em si conhecida, de depósito do alumínio em fase vapor ou ainda designada aluminização por depósito em fase

vapor. De acordo com o processo, dispõe-se as peças a tratar em um recinto semiestanque no qual a atmosfera é constituída de uma mistura de um gás inerte ou redutor, por exemplo argônio ou hidrogênio, e de um gás ativo compreendendo um halogeneto de alumínio. Na temperatura de reação, entre 900°C e 1150°C, o halogeneto se decompõe na superfície da peça em halogênio gasoso e em alumínio que difunde no metal.

[0005] Produz-se o halogeneto dispondo no recinto com as peças a tratar, um cimento doador de alumínio metálico ou de liga metálica de alumínio com um ou vários dos constituintes metálicos, notadamente o cromo, o material que forma as peças a proteger, em presença de grânulos de um composto de halogênio, cloro ou fluor, que formam o ativador. Faz-se circular o gás inerte sobre o ativador a uma temperatura permitindo a sublimação do halogênio que é arrastado sobre o doador e com o qual ele reage para produzir o halogeneto metálico que, a esta temperatura, está sob forma de vapor.

[0006] O ativador devendo ser gasoso na temperatura do revestimento e não produzir de poluentes, escolhe-se geralmente produtos tais como o cloreto de amônio, o fluoreto de amônio ou o bifluoreto de amônio. Em presença de hidrogênio ou sob gás neutro e a temperatura elevada, estas moléculas se decompõem em amoníaco e em halogênio. A temperatura de vaporização depende da natureza do sal halogenado escolhido. Por exemplo, ela é de 340°C para o cloreto de amônio. O ativador só é utilizado para transportar com toda segurança um ácido halogenado no reator onde o depósito deve ser efetuado, ou sejam, a caixa semi-estanque. O cátion ligado a este halogênio (aqui o amônio) é por via de consequência inútil.

[0007] O halogeneto se decompõe em seguida em contato com o substrato metálico a revestir permitindo o depósito do alumínio. No curso da aluminização, instaura-se um procedimento cíclico de depósito de alumínio que prossegue continuamente até que a atividade em alumínio da superfície do substrato se torne igual àquela imposta pelo cimento. O halogênio gasoso é reformado. O revestimento obtido serve eventualmente de camada intermediária entre o substrato metálico e uma barreira de proteção térmica deste substrato sobre o qual vem-se aplicá-lo. O

revestimento permite melhorar tanto a resistência da barreira térmica sobre o substrato quanto a capacidade deste último de conservar características de uso em caso de degradação da barreira térmica.

[0008] Além disso, conhece-se o efeito favorável do zircônio sobre a aderência de uma camada de óxido sobre um substrato metálico, quer esta camada seja formada por exposição ao ar a alta temperatura ou por depósito de uma barreira térmica.

[0009] Na patente FR 2853329, descreve-se um processo de aluminização em fase vapor modificado de maneira a permitir a co-deposição do alumínio e do zircônio. O halogeneto de amônio do processo APVS clássico é substituído pelo menos em parte por um composto de zircônio de que se deseja ver a presença no depósito no estado de traços.

[0010] Dentre os sais de zircônio suscetíveis de desempenhar o papel de um ativador, são citados não limitativamente, o cloreto de zircônio ZrCl_4 , o oxicloreto de zircônio ZrOCl_2 e o fluorzirconato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Todos estes sais são gasosos além de 250°C . O oxicloreto de zircônio é o ativador preferido.

[0011] O princípio do depósito permanece idêntico àquele do processo APVS. Dispõe-se o cimento à base de alumínio ou de liga de alumínio e notadamente de cromo, sob forma de grãos de diâmetro compreendido entre 1 μm e alguns μm em uma caixa semi-estanque apropriada. As peças a revestir são dispostas de modo a ser postas em contato com o halogeneto de alumínio gasoso formado. O ativador de halogeneto de amônio é substituído no todo ou em parte pelo oxicloreto de zircônio. Aquece-se o recinto no qual a caixa é colocada até a temperatura do tratamento APVS. Além de uma certa temperatura, o ativador se evapora e forma um vapor rico em cloreto de zircônio. Este último se decompõe na superfície do substrato em superliga de níquel ou cobalto para formar zircônio no estado metálico por um lado e um ácido halogenado disponível para formar no cimento doador um halogeneto de alumínio por outro lado. O zircônio depositado na superfície do substrato difunde em seguida no revestimento de $\beta\text{-NiAl}$ em curso de formação para dar um intermetálico enriquecido entre 300 e 1000 ppm (partes por milhão) de zircônio em

média no depósito.

[0012] A invenção visa um processo melhorado de aluminização por depósito em fase vapor deste tipo com co-deposição de zircônio, permitindo notadamente de pilotar a concentração em Zr no depósito.

[0013] O processo da invenção para formar sobre a superfície de uma peça metálica um revestimento protetor contendo alumínio e zircônio, compreende a colocação em contato da dita peça e de um cimento em liga de alumínio, a uma temperatura de tratamento, com uma atmosfera contendo um gás ativo que,

por um lado, reage com o cimento para formar um halogeneto de alumínio gasoso, o qual se decompõe em contato com a peça depositando alumínio metálico sobre ela,

por outro lado contém ZrOCl_2 que se decompõe em contato com a peça depositando o metal zircônio metálico sobre ela, e é formado por vaporização de grânulos de ZrOCl_2 sólido a temperatura ambiente.

[0014] O processo se caracteriza pelo fato de que se aquece progressivamente e em conjunto a peça, o cimento e os grânulos de ZrOCl_2 em um recinto desde a temperatura ambiente até a temperatura de tratamento com um patamar a $400^\circ\text{C} \pm 200^\circ\text{C}$ ou mais particularmente $500 \pm 100^\circ\text{C}$.

[0015] De preferência, a duração do patamar de aquecimento é 5 a 30 minutos, aquece-se progressivamente a uma velocidade de elevação em temperatura compreendida entre 4 e 20°C por minuto.

[0016] A vantagem do processo da invenção é de monitorar a quantidade de zircônio depositado. O patamar permite por um lado uma boa homogeneização da atmosfera em zircônio com reações químicas completas, por outro lado a elevação rápida de temperatura após a decomposição permite o depósito simultâneo de alumínio e de zircônio.

[0017] De acordo com uma variante, adiciona-se um halogênio ou um halogeneto de amônio no recinto: NH_4Cl , NH_4F e NH_4F , HF. Neste caso, é preciso se assegurar que a relação $\text{ZrOCl}_2/\text{NH}_4\text{F}$ por exemplo esteja em um valor de 1 a 20.

[0018] A peça contém pelo menos níquel que se combina com I alumínio para

formar no revestimento um composto intermetálico NiAl no qual o alumínio é parcialmente substituído pelo zircônio. Mais particularmente a peça é em superliga à base de níquel ou de cobalto.

[0019] De preferência o cimento em liga de alumínio compreende cromo. A liga compreende ainda de preferência de 20% a 30% de alumínio

[0020] A atmosfera é formada, além do gás ativo, de um gás inerte ou redutor tal como o argônio ou o hidrogênio e a temperatura de tratamento fica compreendida entre 950 e 1200°C e de preferência de cerca de 1080°C.

[0021] O processo é particularmente vantajoso no caso onde se forma uma sob camada aluminizada de uma barreira térmica tal como aquela formada de acordo com a técnica apresentada por exemplo na patente EP 1473378

[0022] O alumínio na interface da barreira térmica se combina com o oxigênio para formar alumina que, quando a camada é muito espessa, fragiliza a aderência da barreira térmica à sub-camada. O zircônio na sub-camada na interface metal óxido retarda o crescimento da camada de alumina e favorece assim a aderência da camada cerâmica.

[0023] Outras características e vantagens vão ressaltar da descrição que se segue com referência às figuras anexas.

[0024] A figura 1 é um gráfico representando a evolução em temperatura de um processo de acordo com A invenção.

[0025] As figuras 2 e 3 são dois gráficos representando dois exemplos de evolução da taxa de zircônio em função da espessura da camada aluminizada.

[0026] Como foi relatado acima o processo se aplica vantajosamente ao tratamento das pás móveis de uma turbina ou às aletas do distribuidor.

[0027] Dispõe-se, com as peças a tratar, um cimento doador de alumínio constituído de um liga cromo-alumínio em uma caixa, por sua vez colocada em um recinto fechado de maneira a poder trabalhar sob atmosfera controlada. Utiliza-se um cimento com 30% de alumínio. Outros teores de alumínio permitem a obtenção de revestimentos de diferentes estruturas e de diferentes espessuras.

[0028] Dispõe-se igualmente o oxicloreto de zircônio formando o ativador, que é

sólido à temperatura ambiente, em proporção em relação ao cimento de alguns por cento, mais precisamente entre 0,1 e 5%.

[0029] O recinto é em seguida purgado antes da introdução do gás constituindo a atmosfera inicial, argônio ou hidrogênio.

[0030] O ciclo de tratamento compreende, como se pode ver no gráfico anexo, uma primeira etapa de aquecimento. A elevação em temperatura é progressiva. Conforme a invenção, a velocidade de elevação em temperatura fica compreendida entre 4 e 20°C por minuto. Quando a temperatura atinge cerca de 500°C, mantém-se esta última constante por uma duração compreendida entre 5 e 30 minutos de maneira a assegurar a vaporização dos grânulos de oxicloreto de zircônio. A elevação em temperatura após a decomposição é determinada de maneira a assegurar o depósito de zircônio com aquele do alumínio.

[0031] Quando o recinto tiver atingido a temperatura de tratamento de aluminização, compreendida entre 1080°C e 1180°C, mantém-se esta última durante 4 a 16 horas de modo a permitir o depósito do alumínio e sua difusão na peça. Ao mesmo tempo produz-se o depósito do zircônio de maneira a formar uma camada superficial. O zircônio é concentrado na primeira camada.

[0032] Representou-se nas 2 e 3 dois exemplos de concentrações de Zr, dados em ppm, em função da espessura, dada em µm, desde a superfície da peça tratada de acordo com a invenção. A evolução da taxa é função de parâmetros tais como a quantidade de ativador, a atmosfera, a temperatura de patamar, e da velocidade de elevação em temperatura. Observa-se nos dois casos, um pico de concentração em zircônio que pode se situar em diferentes locais na espessura da camada aluminizada em função dos parâmetros acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para formar sobre a superfície de uma peça metálica um revestimento protetor contendo alumínio e zircônio, compreendendo:

colocar a peça, um cimento feito de liga de alumínio, e grânulos de ZrOCl_2 em um recinto;

aplicar uma temperatura de tratamento no recinto para formar uma atmosfera contendo um gás ativo que reage com o cimento para formar um halogeneto de alumínio gasoso, o qual se decompõe em contato com a peça depositando alumínio metálico sobre ela, o gás ativo contendo ZrOCl_2 que se decompõe em contato com a peça depositando Zr metálico sobre ela, e sendo formado por vaporização dos grânulos de ZrOCl_2 sólidos na temperatura ambiente,

caracterizado pelo fato de que, durante o tratamento, se aquece, progressivamente e em conjunto, a peça, o cimento e os grânulos de ZrOCl_2 no recinto, desde a temperatura ambiente até uma temperatura com um patamar a $400^\circ\text{C} \pm 200^\circ\text{C}$, o patamar de aquecimento durando de 5 a 30 minutos durante o qual os grânulos vaporizados de ZrOCl_2 são distribuídos na atmosfera; e

em que uma concentração de Zr depositado sobre a peça metálica é monitorada pelo ajuste da quantidade do ZrOCl_2 relativa ao cimento doador colocado no recinto de deposição, pelo ajuste da atmosfera do recinto, e pelo menos um parâmetro selecionado do grupo consistindo de ajuste da temperatura do patamar e ajuste de uma velocidade de aquecimento do recinto do patamar à temperatura de tratamento de aluminização.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o patamar está a uma temperatura de $500^\circ\text{C} \pm 100^\circ\text{C}$.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se aquece progressivamente a uma velocidade de elevação em temperatura compreendida entre 4°C e 20°C por minuto.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que se aquece progressivamente a uma velocidade de elevação em temperatura compreendida entre 4°C e 20°C por minuto.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás ativo contém ainda pelo menos um halogeneto de amônio.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a relação de ZrOCl_2 para o halogeneto de amônio é superior a 1/1 e é inferior a 20/1.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a peça contém pelo menos níquel que se combina com alumínio para formar no revestimento um composto intermetálico NiAl no qual o alumínio é parcialmente substituído por zircônio.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a peça é em superliga à base de níquel ou de cobalto.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o gás ativo contém pelo menos um halogênio.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a liga de alumínio contém cromo.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a atmosfera é formada, além do gás ativo, de um gás inerte ou redutor.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o gás inerte é argônio e o gás redutor é hidrogênio.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita temperatura de tratamento fica compreendida entre 950 e 1200°C, ou é de 1080°C.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de Zr é inferior a 1200 ppm.

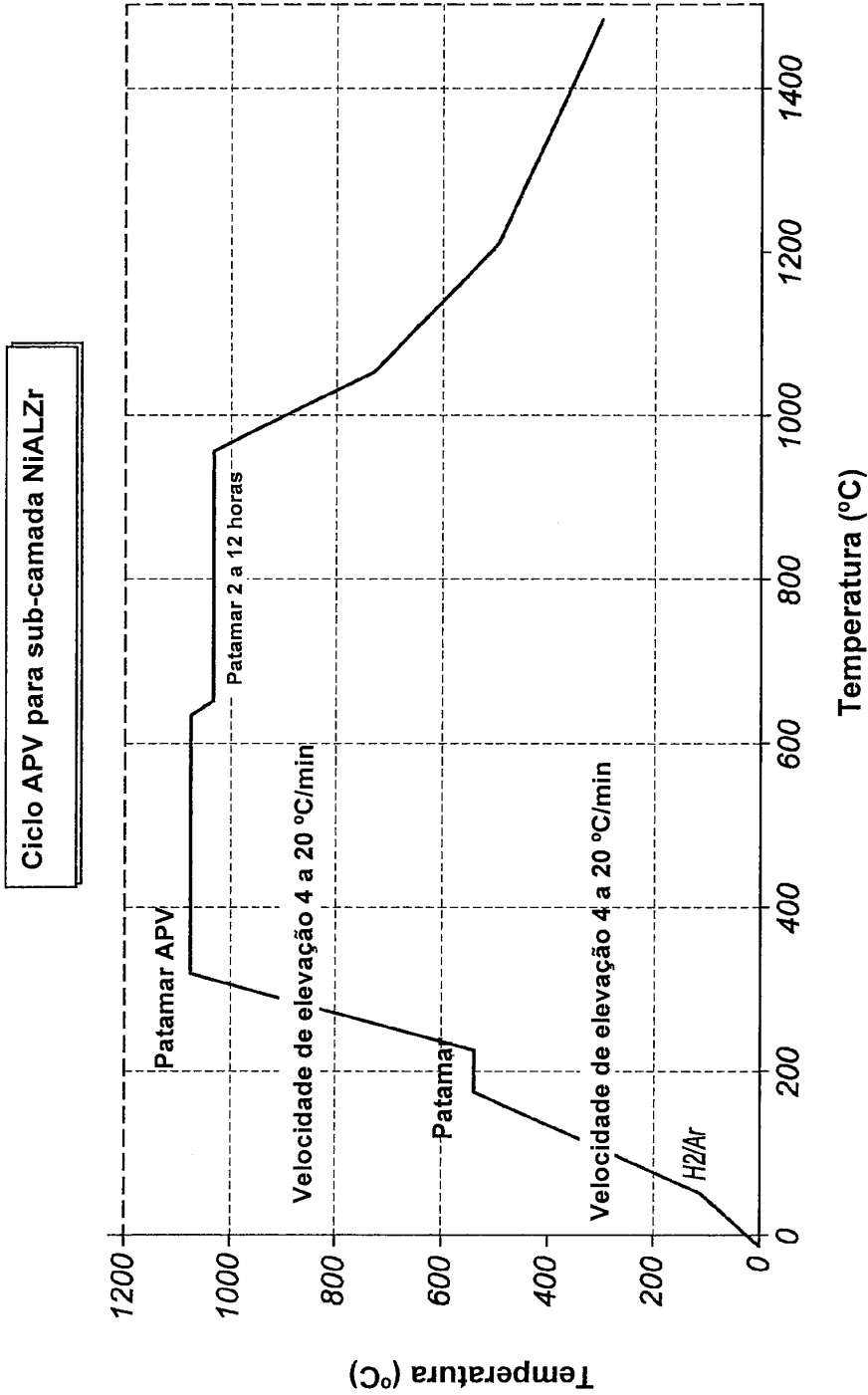


Fig. 1

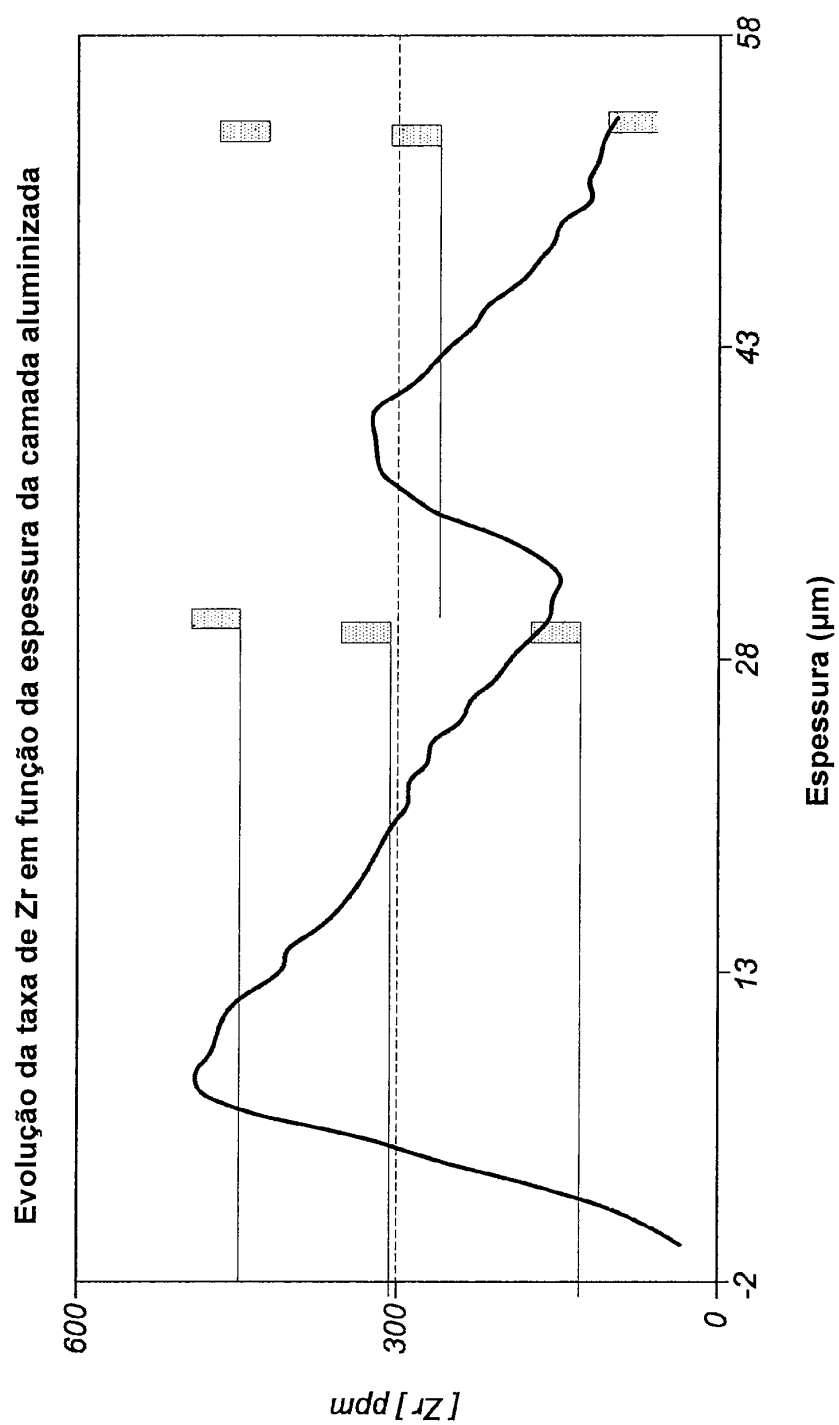


Fig. 2

Evolução da taxa de Zr em função da espessura da camada aluminizada

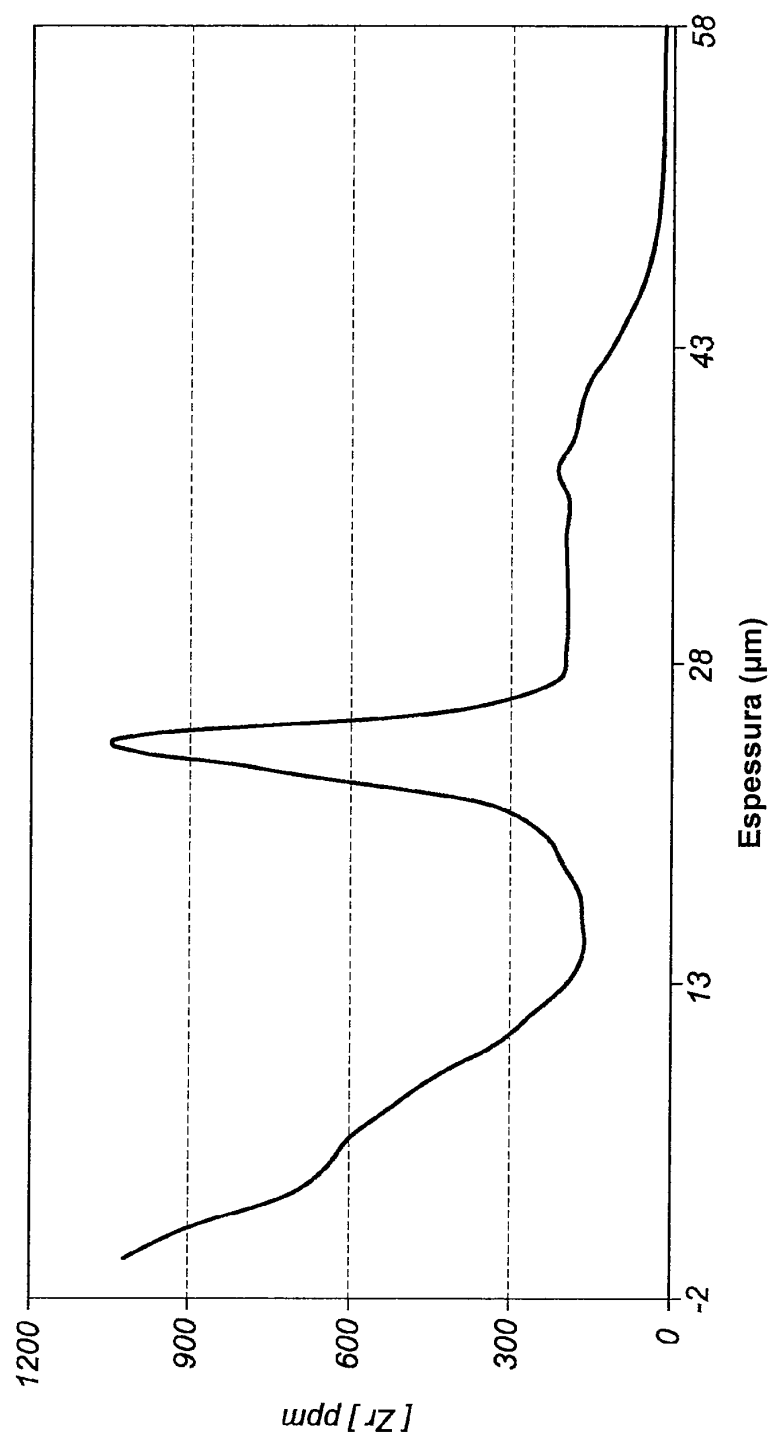


Fig. 3