



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

(11) PI 0909736-8 B1



(22) Data do Depósito: 20/01/2009

(45) Data de Concessão: 02/04/2019

(54) Título: MÉTODO, SEU USO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO

(51) Int.Cl.: C04B 35/565; C01B 32/914; C01B 32/921; C01B 32/949; C01B 32/956; (...).

(52) CPC: C04B 35/565; C01B 32/914; C01B 32/921; C01B 32/949; C01B 32/956; (...).

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2008 DE 102008014800.8.

(73) Titular(es): FEDERAL-MOGUL BURSCHEID GMBH.

(72) Inventor(es): MARCUS KENNEDY; MICHAEL ZINNABOLD; MARC-MANUEL MATZ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009000325 de 20/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/115156 de 24/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/09/2010

(57) Resumo: MÉTODO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO A presente invenção refere-se a um método para produzir um objeto endurecido por dispersão que contém nanopartículas de carboneto compreendendo produzir um objeto por meio de um método de pulverização térmica, em que, a jusante da câmara de combustão, o fluxo de gás é fornecido por meio de um gás transportador com pelo menos um precursor que reage no fluxo de gás para formar um carboneto, ou nanopartículas de carboneto são fornecidas por meio de um gerador de nanopartículas externo que está submetido a uma carga térmica. Ele permite a produção de um objeto endurecido por dispersão tal como, por exemplo, um componente para um motor de combustão interna, por exemplo, um anel de pistão. O método é executado por meio de um dispositivo de pulverização térmica que, a jusante da câmara de combustão, além de pelo menos uma linha para fornecer um pó de pulverização térmica, compreende adicionalmente pelo menos uma linha para fornecer um precursor por meio de um gás transportador.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO, SEU USO E DISPOSITIVO PARA PRODUZIR UM OBJETO ENDURECIDO POR DISPERSÃO QUE CONTÉM NANOPARTÍCULAS DE CARBONETO".

[001] A presente invenção se refere a um método e a um dispositivo para produzir um objeto endurecido por dispersão que contém nanopartículas de carboneto. Além disso, a presente invenção diz respeito a um objeto endurecido por dispersão que é produzido com o método de acordo com a invenção tal como, por exemplo, um componente para um motor de combustão interna, preferivelmente um anel de pistão.

[002] Para anéis de pistão, tais como os anéis de motores de combustão interna com pistões de movimento alternado, uma alta resistência ao desgaste deve ser assegurada porque de outro modo, isto é, no caso de uma baixa resistência ao desgaste, o revestimento se torna mais fino. Assim, a espessura de parede do anel de pistão diminui, o efeito de vedação piora, vazamento de gás e consumo de óleo aumentam e o desempenho do motor pode piorar. Por causa de um anel de pistão que está sujeito a abrasão, a folga entre parede de cilindro e pistão aumenta continuamente, de maneira que é mais fácil para os gases de combustão escapar ao passar pelo anel de pistão (assim chamado de vazamento de compressão) reduzindo assim a eficiência do motor. Além disso, por causa de uma folga aumentada, a película de óleo remanescente que não é extinguida se torna mais grossa de maneira que mais óleo por unidade de tempo pode ser perdido e, assim, o consumo de óleo é aumentado.

[003] Atualmente, no campo de pulverização térmica de anéis de pistão, preferivelmente materiais à base de molibdênio são usados por meio do método de pulverização por plasma. Entretanto, a taxa de desgaste do mesmo em motores altamente carregados é muito alta.

[004] A tecnologia de pulverização térmica de oxicombustível de alta velocidade (HVOF) oferece a possibilidade para depositar partículas com uma baixa influência térmica e uma alta energia cinética sobre o substrato de uma tal maneira que camadas densas com alta aderência são geradas. Além disto, para assegurar uma resistência ao desgaste melhorada em maiores cargas, mais recentemente partículas de carbonetos de metal tais como, por exemplo, WC ou Cr_3C_2 são usadas, as quais não podem ser pulverizadas por meio de um método de pulverização por plasma porque elas se decompõem nas altas temperaturas de plasma de até 20.000°C ou formam fases muito quebradiças tais como, por exemplo, W_2C . As ditas partículas fornecem de fato uma maior resistência ao desgaste; entretanto, elas têm desvantagens por causa de suas propriedades físicas que são diferentes com relação ao substrato, tais como menor coeficiente de expansão térmica e menor condutividade térmica, e diferentes propriedades mecânicas tais como menor ductilidade, isto é, maior fragilidade e menor tenacidade à fratura. Estas desvantagens têm um impacto durante a operação de motor, em particular na faixa de atrito incorporado ou lubrificação insuficiente. Durante estes estados, a energia térmica que é induzida adicionalmente durante o atrito resulta em um processo de afrouxamento no qual a camada de anel de pistão não pode seguir a expansão do substrato por causa do coeficiente de expansão térmica muito diferente e assim uma rede de fissuras é gerada. Este efeito resulta no final em uma ruptura depois de repetidas cargas. Além disso, os carbonetos de metal são usualmente introduzidos em uma matriz metálica tal como, por exemplo, uma liga de NiCr, em que somente um edecimento da superfície de liga acontece, mas nenhum travamento metalúrgico é obtido. Assim, a aderência dos carbonetos de metal tais como WC ou Cr_3C_2 , os quais fornecem uma alta resistência ao desgaste como áreas de material duro, é limitada.

[005] Para aumentar a resistência de um material, entre outras coisas, um endurecimento por dispersão pode ser executado. As partículas presentes neste caso formam barreiras para movimentos de deslocamento dentro do material durante carga mecânica. Os deslocamentos gerados e presentes durante carregamento não podem cortar através das partículas, de fato eles têm que se destacar entre as partículas. Anéis de deslocamento são formados que, de novo, têm que ser contornados. Quando contornando, é necessária uma entrada de energia maior do que durante corte. A tensão produzida para o percurso do deslocamento aumenta com distância de partícula decrescente e tamanho de partícula decrescente. Portanto, a resistência de material aumenta igualmente.

[006] Um endurecimento por dispersão seria possível ao introduzir carbonetos na forma de nanopartículas. O termo "nanopartículas" se relaciona aqui com partículas com um tamanho de 1 a 200 nm. A produção de recobrimentos por pulverização térmica nanocrystalinos tem sido conseguida somente por meio de nanopartículas aglomeradas. Tais aglomerados de nanopartículas podem alcançar um diâmetro de 0,1 a 100 µm. Somente com tamanhos de partículas maiores que 1 - 2 µm é possível o transporte de partícula sob condições de pressão normal. Por causa do fato de que, para um transporte direcionado em um fluxo de gás, nanopartículas têm que absorver uma quantidade mínima de energia por meio da colisão com as moléculas de gás e que a máxima energia a ser absorvida diminui com tamanho de partícula decrescente, as nanopartículas podem ser transportadas em um modo direcionado somente até um tamanho mínimo. Isto somente seria possível por meio de menores pressões de processo ou por meio de carregar eletricamente as partículas. Em particular, em tamanhos de partículas abaixo de 800 nm, as partículas se comportam como moléculas de gás. Uma camada HVOF nanocrystalina assim somente pode ser

produzida se pós aglomerados nanocristalinos estiverem disponíveis. Assim, um reforço de partícula tem que ser executado já dentro do pó. Isto resulta em que o recobrimento gerado contém micropartículas e aglomerados de nanopartículas, mas não nanopartículas distintas finamente dispersadas. Recobrimentos contendo aglomerados de nanopartículas são descritos, por exemplo, na DE 10 2007 018 859 A1, DE 100 57 953 A1, US 5.939.146 A, US 6.723.387 B1 e na US 2004/0131865 A1.

[007] Assim o objetivo é fornecer um método que permita a produção de um objeto endurecido por dispersão, em particular um anel de pistão que contenha nanopartículas de carboneto.

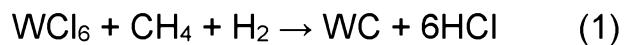
[008] Este objetivo é alcançado de acordo com a invenção por meio de um método que comprehende a produção de um objeto por meio de um método de pulverização térmica, em que, a jusante da câmara de combustão, pelo menos um precursor de nanopartículas de carboneto é fornecido para o fluxo de gás por meio de um gás carreador, cujo precursor de nanopartículas reage no fluxo de gás para formar um carboneto. Assim, de acordo com a invenção, acontece um reforço de dispersão por meio de nanopartículas da fase gasosa, em que as nanopartículas são produzidas na fase gasosa e subsequentemente solidificam com partículas microcristalinas de um pó de pulverização e, consequentemente, o transporte adicional dos aglomerados de nanopartículas é assegurado com os parâmetros convencionais. O gás carreador preferivelmente envolve um gás inerte quimicamente. Gases inertes quimicamente comprehendem, por exemplo, gases nobres ou nitrogênio. Preferivelmente, nitrogênio é usado.

[009] Como precursor de nanopartículas de carboneto, preferivelmente um halogeneto de metal de transição é usado. Particularmente preferidos são cloretos de metais de transição baratos tais como, por exemplo, WCl_6 . Também, elementos tais como Si, V, W, ou

titânio podem ser usados que vaporizam em um reator externo e reagem em uma atmosfera contendo C para formar os respectivos carbonetos.

[0010] A energia térmica dentro do dispositivo de pulverização térmica ou de um gerador de nanopartículas externo que esteja submetido a carga térmica (por exemplo, um forno tubular) é utilizada para decompor sistematicamente o material precursor ou material básico e assim obter o material desejado como nanopartícula na fase gasosa. Como método de pulverização térmica, pulverização térmica de oxi-combustível de alta velocidade (HVOF) é preferida. O uso de um gerador de nanopartículas externo permite a produção de sistemas de camadas reforçadas com nanopartículas e assim de componentes tais como, por exemplo, um anel de pistão.

[0011] Também, uma reação química do precursor de nanopartículas de carboneto com um gás adicional pode acontecer. Isto pode envolver um gás combustível ou um gás que é acrescentado ao gás carreador. Adequado como fonte de carbono é um hidrocarboneto gásoso, tal como, por exemplo, metano. Como agente redutor, por exemplo, hidrogênio pode ser adicionado. Uma reação exemplar está ilustrada na fórmula 1.



[0012] Entretanto, também é possível vaporizar metais em um reator externo, por exemplo, volfrâmio, titânio ou vanádio por meio de um arco entre dois eletrodos de carbono, pelo qual WC seria gerado.

[0013] A presente invenção diz respeito adicionalmente a um objeto endurecido por dispersão que contém nanopartículas de carboneto e é produzido de acordo com o método de acordo com a invenção. O dito objeto envolve preferivelmente um componente para um motor de combustão interna, particularmente preferido um anel de pistão.

[0014] Finalmente, a presente invenção diz respeito a um disposi-

tivo para executar o método de acordo com a invenção. O dito dispositivo envolve um dispositivo de pulverização térmica que, a jusante da câmara de combustão, além de pelo menos uma linha para fornecer um pó de pulverização térmica compreende adicionalmente pelo menos uma linha para fornecer, por meio de um gás carreador, um precursor de nanopartículas de carboneto ou nanopartícula produzida por meio de um reator externo. A linha para fornecer um precursor de nanopartículas de carboneto por meio de um gás carreador preferivelmente é feita de grafite que pode resistir à alta temperatura do jato de pulverização térmica. O dispositivo envolve em particular preferivelmente um dispositivo para pulverização térmica de oxicombustível de alta velocidade (HVOF).

[0015] A figura 1 mostra uma ilustração esquemática para produzir camadas reforçadas com nanopartículas por meio de pulverização térmica e de um gerador de nanopartículas externo. A produção de sistemas de camadas reforçadas com nanopartículas por meio de pulverização térmica HVOF é possível, por exemplo, ao fornecer nanopartículas em um reator externo (1) no qual um material é vaporizado de uma maneira controlada (conforme a figura 1). As nanopartículas geradas deste modo são sinterizadas em um segundo forno (2) no fluxo de gás para configurar especificamente a forma de partícula, e aglomeradas com as micropartículas no fluxo de gás imediatamente antes de as mesmas serem alimentadas para a pistola de pulverização (4). A linha na qual as nanopartículas podem ser transportadas por meio de um gás carreador pode ser conectada de uma maneira simples com a linha na qual as micropartículas são transportadas, por exemplo, por meio de um conector de peça na forma de T. (3) designa um carreador de pó. O substrato obtido está designado por (5).

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um objeto endurecido por dispersão, em particular um anel de pistão, o qual contém nanopartículas de carboneto de um tamanho na faixa de 1 a 200 nm, caracterizado pelo fato de que compreende produzir o objeto por meio de um método de pulverização térmica, sendo que o método de pulverização térmica compreende:

(i) fornecer pelo menos um precursor de partícula de carboneto ou nanopartículas produzidas externamente ao fluxo de gás a jusante da câmara de combustão, por meio de um gás carreador, sendo que o pelo menos um precursor de partícula de carboneto ou as nanopartículas produzidas externamente ao fluxo de gás reagem no fluxo de gás para formar um carboneto ou são já fornecidas na forma de carbonetos, e

(ii) coagular as nanopartículas de carboneto com partículas microcristalinas de um pó de pulverização no fluxo de gás antes das nanopartículas de carboneto e o pó de pulverização serem transportados para uma pistola de pulverização.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o precursor de nanopartículas de carboneto é um halogeneto de metal de transição.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o precursor de nanopartículas de carboneto é um cloreto de metal de transição.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o precursor de nanopartículas de carboneto é WCl_6 .

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas de carboneto produzidas a partir de um reator externo operado termicamente são alimentadas para dentro da câmara de pulverização.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que as nanopartículas de carboneto produzidas a partir de um reator externo operado termicamente consistem em SiC, TiC, WC ou VC.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações an1 a 6, caracterizado pelo fato de que o método de pulverização térmica envolve pulverização térmica de oxicombustível de alta velocidade (HVOF).

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o gás carreador contém um hidrocarboneto, em particular, metano.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o gás carreador contém hidrogênio.

10. Uso de um método, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é para produção de um objeto endurecido por dispersão, que contém nanopartículas de carboneto.

11. Uso, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o objeto endurecido por dispersão é um componente para um motor de combustão interna.

12. Uso, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o objeto endurecido por dispersão é um anel de pistão.

13. Dispositivo para executar um método, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é um dispositivo de pulverização térmica que, a jusante da câmara de combustão, além de pelo menos uma linha para fornecer um pó de pulverização térmica, compreende adicionalmente pelo menos uma linha para fornecer um precursor de nanopartículas de carboneto por

meio de um gás carreador.

14. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a dita pelo menos uma linha para fornecer um precursor de nanopartículas de carboneto por meio de um gás carreador consiste em grafite.

15. Dispositivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que envolve um dispositivo para pulverização térmica de oxicombustível de alta velocidade (HVOF).

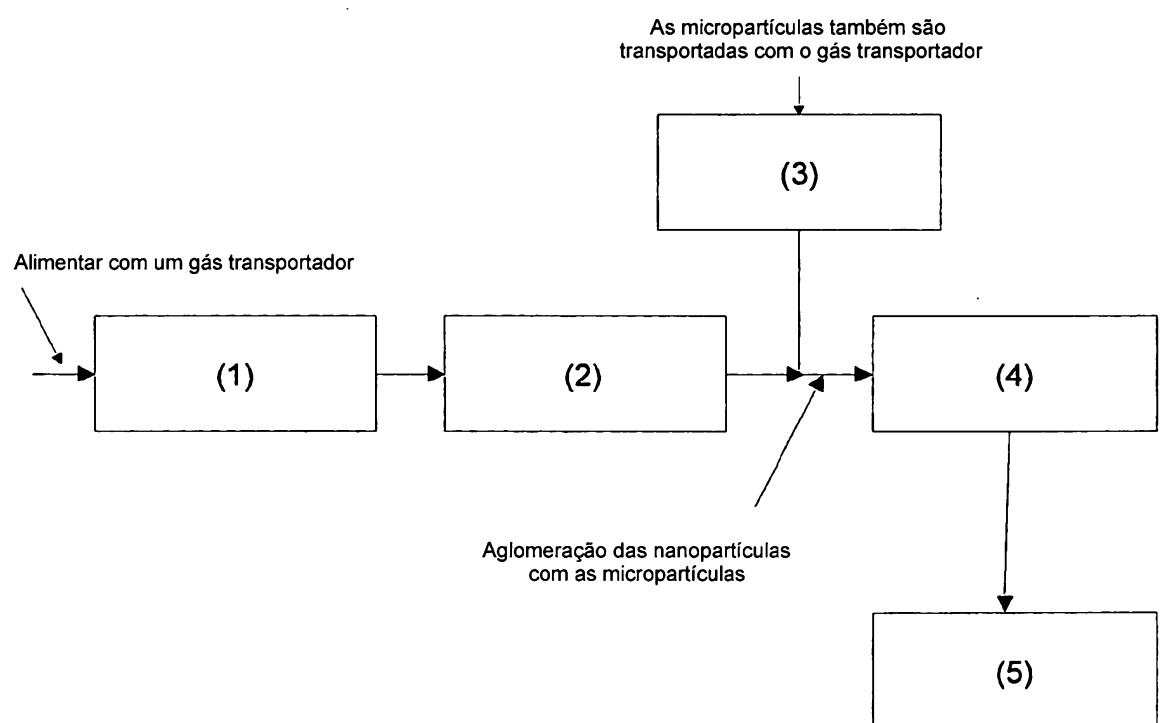


Fig.1