

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

(21) **PI0619076-6 A2**

(22) Data de Depósito: 14/11/2006
(43) Data da Publicação: 20/09/2011
(RPI 2124)



(51) *Int.Cl.:*
C22C 29/14
C22C 33/00

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE CERMET MULTIMODAL E BIMODAL, E, MÉTODO PARA PROTEGER UMA SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À EROSÃO

(30) Prioridade Unionista: 02/12/2005 US 11/293728

(73) Titular(es): Exxonmobil Research And Engineering Company

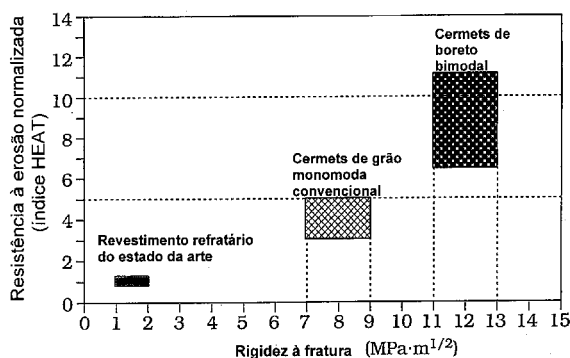
(72) Inventor(es): ChangMin Chun, Christopher J. Fowler, Emery B. Lendai-Lintner, Hyun-Woo Jin, Jayoung Koo, John R. Peterson, Narasimha-Rao Venkata Bangaru, Neeraj S. Thirumalai, Robert L. Antram

(74) Procurador(es): MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006044226 de 14/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/067309de 14/06/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE CERMET MULTIMODAL E BIMODAL, E, MÉTODO PARA PROTEGER UMA SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À EROSÃO. Composições de cermet multimodais compreendem uma distribuição de grão multimodal da fase de cerâmica. As composições incluem a) uma fase de cerâmica b) uma fase de ligante de metal, nas quais a fase de cerâmica é um boreto de metal com uma distribuição multimodal de partículas, onde um metal é um metal do Grupo IV, V ou VI, e na qual a fase de ligante de metal compreende i) Fe, Ni, Co e Mn e ii) Cr, Al, Si, Y ou Ti. O método de fazer cermets de boreto multimodais inclui misturar partículas de fase de cerâmica multimodais, comprimir a partícula sinterizada na fase líquida da mistura comprimida em temperaturas elevadas e, finalmente, resfriar a composição de cermet multimodal. Vantagens dos cermets multimodais são alta densidade de compactação, rigidez à fratura elevada e resistência à erosão melhorada até 100°C. Os cermets multimodais são adequados em erosão/corrosão em temperatura elevada em ambientes químicos e de petróleo.



“COMPOSIÇÕES DE CERMET MULTIMODAL E BIMODAL, E, MÉTODO PARA PROTEGER UMA SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À EROÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção é relativa a materiais de cermet. Mais particularmente é relativa a materiais de cermet que compreendem um boreto de metal. Ainda mais particularmente a presente invenção é relativa a materiais de cermet que compreendem TiB_2 com uma distribuição de grão bimodal ou multimodal e o método de fazer os mesmos. Estes cermets são
10 particularmente adequados para aplicações em alta temperatura onde são requeridos materiais com resistência à erosão superior e a rigidez a fratura e resistência à corrosão.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

15 Materiais resistentes à erosão encontram utilização em diversas aplicações nas quais superfícies são submetidas a forças de erosão. Por exemplo, paredes de vasos de processo em refinaria e internos expostos a fluidos agressivos que contém partículas sólidas duras, tais como partículas de catalisador em diversos ambientes químicos e de petróleo estão submetidos a ambos, erosão e corrosão. A proteção destes vasos e internos contra
20 degradação de material induzida por erosão e corrosão especialmente em altas temperaturas é um desafio tecnológico. Revestimentos refratário são utilizados atualmente para componentes que requerem proteção contra erosão e corrosão mais severa, tal como nas paredes internas de ciclones e internos utilizados para separar partículas sólidas de correntes fluidas, por exemplo, os
25 ciclones internos em unidades de craqueamento catalítico fluido (UCCF) para separar partículas de catalisador do fluido de processo. O estado da técnica em materiais resistentes à erosão são refratários de alumina fundíveis ligados quimicamente. Estes refratários de alumínio fundíveis são aplicados às superfícies que precisam proteção e sob cura térmica endurecem e aderem à

superfície através de ancoragens metálicas ou reforços metálicos. Eles também se ligam facilmente a outras superfícies refratárias. A composição química típica de um refratário comercialmente disponível é 80% de Al_2O_3 , 7,2% de SiO_2 , 1,0 de Fe_2O_3 , 4,8 % de MgO/CaO , 4,5% de P_2O_5 em
5 porcentagem em peso. O período de vida dos revestimentos de refratário do estado da técnica está significativamente limitado pelo atrito mecânico excessivo do revestimento com o choque de partícula sólida em alta velocidade, rachadura mecânica e lascamento.

Compostos cerâmica-metal são chamados cermets. Cermets de
10 estabilidade química adequada projetados de maneira adequada para dureza elevada e rigidez à fratura podem fornecer uma ordem de grandeza mais elevada de resistência à erosão sobre materiais refratários conhecidos na técnica. Cermets genericamente compreendem uma fase de cerâmica e uma fase de ligante e são, comumente, produzidos utilizando técnicas de
15 metalurgia do pó, onde pós metálicos e cerâmicos são misturados prensados e sinterizados em altas temperaturas para formar compactos densos.

O Pedido de Patente U.S. de Número de Série 10/829.816, depositado em 22 de abril de 2004 a Bangaru e outros, divulga composições de cermets com resistência à erosão e à corrosão melhoradas sob condições de
20 alta temperatura, e um método de fazê-los. A composição de cermets melhorada é representada pela fórmula $(\text{PQ})(\text{RS})$ que compreende uma fase de cerâmica (PQ) e fase de ligante (RS) onde P é pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI, Q é um boreto, R é selecionado dentre o grupo que consiste de Fe,
25 Ni, Co, Mn e mistura deles, e S compreende pelo menos um elemento selecionado dentre Cr, Al, Si, e Y. A fase de cerâmica divulgada está na forma de uma distribuição de grão monomodal. O Pedido de Patente U.S. de Número de Série 10/829.816, é aqui incorporado para referência em sua totalidade.

Existe uma necessidade por materiais de cermet com alta densidade, alta rigidez à fratura e propriedades de resistência à erosão e à corrosão melhoradas, para aplicações em alta temperatura. As composições novas e melhoradas de cermets bimodais e multimodais da presente invenção satisfazem esta necessidade. Além disto, a presente invenção inclui um método melhorado para proteger superfícies metálicas com composições novas e melhoradas de cermets bimodais ou multimodais contra erosão e corrosão sob condições de alta temperatura.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, uma composição de cermet multimodal vantajosa compreende a) uma fase de cerâmica e b) uma fase de ligante de metal na qual a fase de cerâmica é um boreto de metal com distribuição multimodal de partículas, e na qual pelo menos um metal é selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI, da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos e misturas deles, e no qual a fase de ligante de metal compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e misturas deles e, pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si, e Y e Ti.

Um outro aspecto da presente divulgação é relativo a uma composição de cermet bimodal vantajosa que compreende a) uma fase de TiB_2 com uma distribuição bimodal de partículas na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e cerca de 61 até 800 microns; b) uma fase de M_2B onde M é selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Fe, Ni, Ti e combinações deles; c) uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de TiO_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$, e combinações deles e d) uma fase de ligante de metal que compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e misturas deles, e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de

Cr, Al, Si e Y, e Ti.

Um outro aspecto da presente invenção é relativo a um método vantajoso para proteger uma superfície metálica submetida à erosão em temperaturas até 1000°C, o método compreendendo a etapa de dotar uma
5 superfície metálica de uma composição de cermet multimodal, onde a composição compreende a) uma fase de cerâmica e b) uma fase de ligante de metal na qual a fase de cerâmica é um boreto de metal com uma distribuição multimodal de partículas, onde pelo menos um metal é selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI, da Forma
10 Extensa da Tabela Periódica de Elementos e misturas deles, e onde a fase de ligante de metal compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e misturas deles, e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si, e Y e Ti.

15 Um outro aspecto da presente invenção é relativo a um método vantajoso para proteger uma superfície metálica submetida à erosão em temperaturas até 1000°C, com uma composição de cermet de boreto bimodal, o método compreendendo as seguintes etapas: a) fornecer uma composição de cermet de boreto bimodal na qual a composição compreende: i) uma fase de
20 TiB_2 com uma distribuição bimodal de partículas na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e cerca de 61 até 800 microns; ii) uma fase de M_2B na qual M é selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Fé, Ni e Ti e combinações deles; iii) uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de TiO_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$ e combinações deles e, iv) uma fase de
25 ligante de metal que compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e misturas deles e, pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si e Y e Ti, no qual o titânio é desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0% em peso do peso da fase de ligante de metal, b) misturar a fase de cerâmica e

a fase de ligante de metal na presença de um líquido orgânico e uma cera parafínica para formar uma mistura de pó escoável; c) colocar a mistura de pó escoável em um conjunto de matriz; e d) prensa uniaxialmente o conjunto de matriz que contém a mistura de pó escoável para formar corpos verdes comprimidos uniaxialmente; e) aquecer os corpos verdes comprimidos uniaxialmente através de um perfil de tempo- temperatura para efetuar queima da cera parafínica e sinterização da fase líquida dos corpos verdes comprimidos uniaxialmente para formar uma composição de cermet de boreto bimodal sinterizado; f) resfriar a composição de cermet de boreto bimodal sinterizado para formar um azulejo de composição de cermet de boreto bimodal; e g) fixar o azulejo de composição de cermet de boreto bimodal à superfície metálica a ser protegida.

Inúmeras vantagens resultam das composições de cermet bimodais que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partículas e b) uma fase de ligante de metal divulgada aqui, método para fornecer as composições de cermet bimodais vantajosas e as suas utilizações/aplicações.

Uma vantagem das composições de cermet bimodais que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam densidade de compactação mais elevada do que cermets convencionais com uma distribuição de grão monomodal. A densidade de compactação vantajosa não está limitada às distribuições de grão bimodal, porém é também alcançável com distribuições de grão trimodal e outras multimodais.

Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam rigidez à fratura melhorada em comparação a cermets similares com uma distribuição de grão monomodal.

Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam resistência à erosão melhorada em comparação a cermets similares com uma
5 distribuição de grão monomodal.

Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam dureza importante.

10 Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam boa resistência à corrosão.

15 Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas apresentam excelente estabilidade em altas temperaturas quanto à degradação térmica em sua microestrutura, tornando-se assim altamente desejáveis e exclusivas para serviço de longo prazo em aplicações de processo em alta temperatura.

20 Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas têm aplicação em aparelhos e sistemas de reatores que estão em contato com ambientes de hidrocarboneto todo o tempo durante utilização, que incluem
25 reatores, regeneradores, ciclones internos e tubulação de processo.

Uma outra vantagem das composições de cermets bimodais divulgadas que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal, é que elas podem ser utilizadas para construir a superfície de aparelhos ou aplicadas na forma de

azulejos sobre a superfície de aparelhos expostas a ambientes de erosão agressiva em altas temperaturas.

Estas e outras vantagens, aspectos e atributos das composições de cermets bimodais que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma
5 distribuição bimodal de partícula e b) uma fase de ligante de metal da presente divulgação e suas aplicações e/ou utilizações vantajosas serão evidentes da descrição detalhada que segue, particularmente quando lida em conjunto com as figuras anexadas a ela.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

10 Para auxiliar aqueles de talento ordinário na técnica relevante em fazer e utilizar o seu tema, referência é feita aos desenhos anexos nos quais:

A figura 1 delinea a resistência à erosão melhorada e a rigidez elevada à fratura de cermets de boreto bimodais da presente invenção em
15 comparação a cermets monomodais convencionais e revestimento refratário do estado da técnica.

A figura 2 delinea uma plotagem de distribuição de tamanho de partícula para grãos de diboreto de titânio bimodal utilizados aqui.

A figura 3 delinea uma plotagem de perfil tomado como
20 exemplo de aquecimento e resfriamento para a produção de composições de cermets de boreto bimodais aqui utilizadas.

A figura 4 delinea uma imagem microscópica de microscopia ótica de uma área representativa dos cermets de boreto bimodais da presente invenção, que ilustra uma microestrutura típica.

25 A figura 5 delinea uma imagem de varredura por microscopia eletrônica representativa do cermet de boreto bimodal delineado na figura 4.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção inclui composições de cermets bimodais que compreendem a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de

partículas e b) uma fase de ligante de metal. As composições de cermets bimodais da presente divulgação são distinguíveis da técnica precedente em compreender uma fase de cerâmica com uma distribuição de grão bimodal adequadamente projetada para compactação apertada e alta densidade correspondente das partículas de fase de cerâmica dentro da fase de ligante de metal. As propriedades vantajosas e/ou características vantajosas das composições de cermets bimodais são baseadas em parte na compactação mais apertada das partículas de fase de cerâmica onde um modo de distribuição de partícula inclui uma dimensão média de partícula grossa (grão) acima de 200 microns para desempenho de erosão destacado que inclui entre outras coisas rigidez à fratura, e resistência à erosão melhoradas sobre cermets convencionais com uma distribuição de grão monomodal.

Materiais tais como cerâmicas são de forma primária sólidos elásticos e não podem deformar de maneira plástica. Eles sofrem rachadura e fratura quando submetidos a grandes tensões de tração tais como induzidas por impacto de partícula sólida de processo de erosão quando estas tensões excedem a resistência coesiva de rigidez à fratura da cerâmica. Rigidez à fratura aumentada é indicador de resistência coesiva mais elevada. Durante erosão de partícula sólida, a força de impacto das partículas sólidas provoca rasgamento localizado conhecido como rachaduras hertzianas na superfície e ao longo de planos submetidos a tensões de tração máximas. Com impactos continuados, estas rachaduras se propagam e eventualmente se ligam e destacam como pequenos fragmentos da superfície. Este fraturamento hertziano e subsequente crescimento de fratura lateral sob impacto de partícula foi observado ser o mecanismo primário de erosão em materiais cerâmicos. De todas as cerâmicas diboreto de titânio TiB_2 tem rigidez à fratura excepcional que rivaliza com aquela de diamante, porém com maior estabilidade química (referência Gareth Thomas Symposium on Microstructure Design of Advanced Materials, 2002 TMS Fall Meeting,

Columbus OH, intitulada “Microstructure Design of Composite materials: WC-Co Cermets and their Novel Architectures” por K.S. Ravichandran e Z. Fang, Septo f Metallurgical Eng. Univ. of Utah).

Em cermets, a rachadura da fase de cerâmica inicia o processo de dano de erosão. Para um dado erodente e condições de erosão, fatores chave que governam a taxa de erosão do material são dureza e rigidez do material, como mostrado na equação a seguir:

$$E \propto (K_{IC})^{-4/3} \cdot H^q$$

onde K_{IC} e H são respectivamente rigidez à fratura e a dureza do material alvo, e q é um número determinado experimentalmente.

Cermets com distribuição de grão de TiB_2 bimodal (cermets de boreto bimodais) adequadamente projetados para compactação apertada podem fornecer simultaneamente alta densidade e alta rigidez à fratura e resistência à erosão melhorada sobre cermets convencionais com distribuição de grão monomodal. Grão grosso tipicamente maior do que o tamanho de partículas de choque fornecem resistência à erosão superior. O grão fino que se ajusta ao espaço criado entre grãos grossos, fornece compactação apertada e densidade de compactação apertada correspondente. O espaço de volume livre gerado por compactação de grão bimodal fornece o volume requerido para a fase de ligante de metal para minimizar porosidade. A contigüidade da fase de ligante de metal confere rigidez à fratura elevada. O grão fino também serve para proteger a região de ligante de erosão seletiva excessiva, que pode ter lugar nesta região na ausência do grão fino. Utilizar tamanhos de grão comercialmente disponíveis na faixa de cerca de 3 até 60 microns e cerca de 61 até 800 microns (abordagem bimodal) produz uma compactação densa vantajosa do grão, contudo, a presente invenção não está limitada a uma abordagem de distribuição de grão bimodal, mas pode incluir abordagens bimodal e outras multimodais para maximizar ainda mais a densidade de compactação das partículas de boreto por meio da utilização de uma terceira

ou mais distribuições de tamanhos de grão. Uma abordagem trimodal é definida como incluindo três diferentes distribuições de tamanho de grão. Uma abordagem multimodal é definida como incluindo duas ou mais diferentes distribuições de tamanho de grão.

5 Estas vantagens de cermets de boreto bimodais estão ilustradas na figura 1, na qual resistência à erosão normalizado medida A pelo teste HEAT (erosão a quente/teste de atrito) está plotada contra rigidez à fratura. Por definição, resistência à erosão normalizada do revestimento refratário do estado da técnica é 1. A rigidez à fratura deste refratário de alumina fundível é
10 cerca de $1\sim 2 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Cermets de grão monomodais convencionais is mostram resistência à erosão melhorada (até 5) e rigidez à fratura de $7\sim 9 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Cermets de boreto bimodais da presente invenção produzem melhoramentos adicionais em ambos, resistência à erosão (até 10) e rigidez à fratura ($10\sim 13 \text{ MPa.m}^{1/2}$).

15 Um componente da composição de cermet bimodal é a fase de cerâmica. Devido às suas formas irregulares E complexas, estas partículas cerâmicas não são receptivas À modelagem teórica de compactação. Medição de densidade volumétrica determina a relação adequada de grãos de TiB_2 grossos e finos para cermets de boreto bimodais para a densidade de
20 compactação a mais elevada. Em uma configuração tomada como exemplo não limitativa, o tamanho de partícula do grão de TiB_2 grosso é cerca de 200 microns e o tamanho de partícula médio do grão de TiB_2 fino é cerca de 500 microns. A distribuição de tamanho de partícula de grão grosso está na faixa de cerca de 100 até cerca de 800 microns em diâmetro. O diâmetro do
25 tamanho de partícula é definido pela medição do eixo o mais longo da partícula conformada em 3-D. Métodos de microscopia tais como microscopia ótica (OM) e microscopia eletrônica por varredura (SEM) podem ser utilizadas para determinar os tamanhos de partícula. As partículas cerâmicas dispersadas podem ter qualquer forma. Alguns exemplos não limitativos da

forma incluem esférica, elipsoidal, poliédrica, esférica distorcida, elipsoidal distorcida e poliédrica distorcida conformada. A forma de partícula do grão grosso pode ser desprovida de aglomerados de grão fino denominados partículas “framboesa”. A morfologia de “framboesa” de grão grosso é nociva para conseguir diversas vantagens das composições de cermets bimodais descritas nesta invenção. Um exemplo não limitativo de um grão bimodal inclui 50% de grão grosso com um tamanho de partícula médio de 200 microns e 50% de grão fino com um tamanho de partícula médio de 500 microns. Esta mistura bimodal fornece uma densidade volumétrica elevada de cerca de 3 g/cm³ e um volume livre baixo de cerca de 34%.

Um outro componente da composição de cermets de boreto bimodais é uma fase de ligante de metal. A fase de ligante de metal compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e mistura deles, e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si, e Y e Ti. Em uma configuração tomada como exemplo, Ti está na faixa de desde cerca de 0,1 até cerca de 3% em peso com base no peso da fase de ligante de metal. Os metais Cr e Al fornecem resistência à corrosão e erosão aprimoradas na faixa de temperatura de 25°C até 850°C. Os elementos selecionados dentre o grupo que consiste de Y, Si e Ti fornecem resistência à corrosão aprimorada em combinação com o Cr e/ou Al. Óxidos fortes que formam elementos tais como Y, Al, Si, Ti e Cr tendem a pegar o oxigênio residual do processamento de metalurgia de pó e formar partículas de óxido dentro do cermet. Em uma configuração tomada como exemplo não limitativo, o teor de cromo na fase de ligante de metal é pelo menos 12% em peso com base no peso total da fase de ligante de metal. É preferível utilizar um ligante de metal que forneça estabilidade micro estrutural de longo prazo aprimorada ao cermet. Um exemplo não limitativo de tal ligante é uma composição de aço inoxidável que inclui desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0 de Ti em porcentagem em peso, que

é especialmente adequada para cermetes de TiB_2 bimodais. O teor de ligante de metal preferido está na faixa de cerca de 5 até cerca de 40% em volume com base no volume do cermet. Mais preferivelmente o teor do ligante de metal está na faixa de cerca de 20 até cerca de 40% em volume.

5 A composição de cermet de TiB_2 bimodal pode ainda compreender boretos metálicos secundários nos quais o metal é selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI, da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Y e Si. Os boretos metálicos secundários são derivados de maneira primária
10 dos elementos metálicos de uma fase de cerâmica boreto e uma fase de ligante de metal depois de um processo de sinterização de fase líquida em temperaturas elevadas. Os boretos metálicos secundários são formados por dissolução de uma fase boreto em uma fase de ligante de metal líquida durante sinterização da fase líquida e reprecipitação com outros constituintes
15 metálicos durante resfriamento subsequente. Como um exemplo não limitativo, a composição de cermet de boreto bimodal pode incluir um boreto secundário MxBy , onde na relação molar de x:y pode variar na faixa de cerca de 3:1 até cerca de 1:6. Por exemplo a composição de cermet de TiB_2 bimodal processada com ligante aço inoxidável que contém Ti compreende uma fase
20 boreto secundária M_2B , na qual M compreende Cr, Fé, Ni e Ti com outros elementos menores derivados da composição da fase de ligante. O volume de fase de cerâmica total no cermet da presente invenção inclui ao mesmo tempo TiB_2 e os boretos secundários M_2B . Na composição de cermet de TiB_2 bimodal o teor combinado de TiB_2 e M_2B se situa desde cerca de 60 até
25 cerca de 95% em volume com base no volume do cermet e, mais preferivelmente, desde cerca de 60 até cerca de 80% em volume com base no volume do cermet. Foi verificado que a quantidade de M_2B deveria ser mantida em um mínimo ou preferivelmente menos do que 10% em volume e mais preferivelmente menos do que cerca de 5% em volume, para resistência

à erosão e rigidez à fratura superiores.

Um outro componente da composição de cermet de boreto bimodal é uma fase de impureza. A fase de impureza pode incluir óxidos metálicos selecionados dentre o grupo de metais que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W e misturas deles. Os óxidos são derivados dos elementos metálicos a partir de elementos da fase de cerâmica boreto e uma fase de ligante de metal. A fase de impureza da composição de cermet bimodal pode ainda incluir fases carbeto, nitreto, carbonitreto e combinações delas de um metal selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W e misturas deles. As fases carbeto, nitreto, carbonitreto e combinações delas são derivadas dos elementos metálicos da fase de cerâmica boreto e da fase de ligante de metal. Como um exemplo não limitativo, a composição de cermet de TiB_2 bimodal pode compreender fases TiC , TiN , e $Ti(C,N)$ conhecidas de alguém de talento ordinário na técnica. Outros compostos impurezas podem também ser introduzidos a partir do processo de síntese comercial. Por exemplo, a cera residual depois do processo de queima do ligante e dos ambientes de carburização e/ou nitretação durante o processo de sinterização da fase líquida são responsáveis por imprimir a presença de fase de impureza. O cermet de boreto bimodal da presente invenção inclui preferivelmente menos do que cerca de 5% em volume, mais preferivelmente menos do que cerca de 2% em volume de tais fases impureza incluindo ao mesmo tempo fases óxido, carbeto, nitreto, carbonitreto e uma combinação deles.

Um outro componente da composição de cermet de boreto bimodal é um precipitado intermetálico fragilizante tal como uma fase sigma conhecida por alguém de talento ordinário na técnica. A composição de cermet de boreto bimodal da presente invenção é responsável por conferir este atributo de evitar um precipitado intermetálico de fragilização. O cermet de boreto bimodal da presente invenção tem preferivelmente menos do que cerca

de 20% em volume e mais preferivelmente menos do que cerca de 5% em volume de tais fases de fragilização.

A percentagem em volume da fase cermet (e componente cermet) da presente divulgação exclui volume de poro devido à porosidade.

- 5 Os cermets de boreto bimodais divulgados são caracterizados por porosidade até cerca de 15% em volume. Preferivelmente o volume de porosidade é menos do que cerca de 10% do volume do cermet. Os poros que constituem a porosidade são preferivelmente não conectados, porém distribuídos no corpo do cermet como poros discretos. O tamanho do poro médio é
- 10 preferivelmente igual a ou menor do que o tamanho de partícula média da fase de cerâmica.

- Os cermets de boreto bimodais da presente invenção utilizam grãos de TiB_2 bimodais adequados e um pó de ligante de metal na relação de volume requerida. A Tabela 1 delinea grãos grossos e finos de TiB_2 tomados
- 15 como exemplo e um ligante de metal utilizado para produzir cermets de boreto bimodais que têm uma densidade de compactação elevada, rigidez à fratura melhorada e desempenho à erosão aprimorado.

TABELA 1

Companhia	Grau	Química (% em peso)	Tamanho
H. C. Starck	S (grão fino)	Ti: Balance, B: 31,2%, C: 0,4%, O: 0,1%, N: 0,01%, Fe: 0,06% (Produto de Desenvolvimento, similar ao Lote 50356)	D10=7.68 gm, D50=16.32 pm, D90=26.03 pm
H. C. Starck	S2ELG (grão grosso)	Ti: Balance, B: 31,2%, C: 0,9%, O: 0,04%, N: 0,02%, Fe: 0,09% (Produto de Desenvolvimento, similar ao Lote 50216)	+106-800 gm
Sandvik-Osprey	304SS+0.25Ti	Balance Fe:19,3Cr:9,7Ni:85% 0,25Ti:1,7Mn:0,82Si: 0,017C	-22 pm

- A figura 2 é uma pilotagem de distribuição de tamanho de
- 20 partícula dos grãos de TiB_2 bimodais mostrados na Tabela 1. A análise de difração a laser utilizando uma técnica de espalhamento unificado (microtracx100) foi utilizada para gerar a distribuição de grão bimodal. A distribuição de grão de TiB_2 bimodal delinea que o tamanho de partícula média do grão de TiB_2 grosso é cerca de 200 microns e o tamanho de

partícula média do grão de TiB_2 fino é cerca de 500 microns.

A distribuição de tamanho de partícula do grão de TiB_2 grosso pode ser ainda determinada por um método de classificação em peneira. O grão de TiB_2 grosso é dimensionado para obter compactação apertada. Neste caso a dimensão da malha é utilizada como uma medida do tamanho da partícula. Ela é obtida peneirando diversas partículas dimensionadas através de uma peneira (malha). Um número de malha indica o número de aberturas em uma malha por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$). Em outras palavras, um tamanho de malha de 100 deveria utilizar uma peneira que tem 100 arames por polegada linear (2,54 cm) em ambas as orientações horizontal e vertical produzindo 100 aberturas por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$). Um + antes do tamanho da malha indica que partículas são retidas na e são maiores do que a peneira. Um - antes do tamanho da malha indica que as partículas que atravessam e são menores do que a peneira. Por exemplo, malha - 45 indica que partículas atravessam são menores do que as aberturas de uma peneira de malha 45 (355 microns). Tipicamente 90% ou mais das partículas irá cair dentro da malha especificada. Muitas vezes o tamanho da malha é expresso por dois números (isto é, +60/-45) Isto traduz uma faixa em tamanhos de partícula que irão se ajustar entre duas telas. A tela superior terá 45 aberturas por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$) e a tela inferior terá 60 aberturas por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$). Por exemplo, poder-se-ia estreitar a faixa de tamanhos de partícula em um lote de material de compactação para conter partículas desde 250 microns até 355 microns. Primeiro peneire-o através de um tela com uma dimensão de malha de 45 (45 aberturas por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$)) que partículas menores do que 355 microns irão atravessar. Então utilize uma segunda tela com um tamanho de malha de 60 (60 aberturas por polegada quadrada ($6,45 \text{ cm}^2$)) depois da primeira malha e partículas menores do que 250 microns irão atravessar. Entre as duas telas seria retida uma faixa de partículas de 250 microns até 355 microns. Este lote

de cerâmica poderia então ser expresso como tendo um tamanho de malha de + 60/-45. A Tabela 2 mostra uma distribuição de tamanho de partícula de grão de TiB_2 grosso (Grau S2ELG de H.C.Starck) utilizado para produzir cermet de TiB_2 compactado apertado da presente invenção.

5

TABELA 2

Tamanho de malha de TiB_2	Tamanho aproximado (μm)	Fração em volume (%)
+45	+355	17,3
+60/-45	+250/-355	23,4
+140/-60	+106/-250	58,7
+200/-140	+75/-106	0,3
+200	-75	0,3
Total		100

10

A medição de densidade volumétrica com base na ASTM B527 determina a relação adequada de ambos os grãos de TiB_2 grossos e finos para cermets de boreto bimodais. Em uma configuração tomada como exemplo não limitativo, uma mistura de ambos os grãos grosso e fino de TiB_2 na relação de 50% em volume de grosso (Grau S2ELG de H.C.Starck) e de 50% em volume de fino (Grau S de H.C.Starck) fornece a densidade volumétrica a mais elevada ($2,99 \text{ g/cm}^3$) e o volume livre o mais baixo (33,4%). O percentual de volume requerido de um pó ligante de metal para produzir cermets de boreto bimodais é determinado pelo volume livre o mais

15 baixo.

20

Um método para produzir composições de cermets bimodais que compreende a) uma fase de cerâmica com uma distribuição bimodal de partículas e b) uma fase de ligante de metal, é também divulgado pela presente invenção. Os cermets bimodais são produzidos por técnicas de metalurgia do pó que incluem, porém não limitadas às etapas de misturar, moer, prensar, sinterizar e resfriar. Grãos cerâmicos bimodais de tamanho adequado e pó ligante de metal são misturados em um moinho de bolas com um líquido orgânico por um tempo suficiente para dispersar os pós de maneira adequada. Um tempo de moagem tomado como exemplo não limitativo é

cerca de 4 horas. Cera parafínica também pode ser adicionada a um moinho de bolas para fornecer resistência verde do compacto depois do processo de compressão subsequente. Uma faixa tomada como exemplo de cera parafínica é desde cerca de 2 até cerca de 4% em peso do peso combinado de ambos, grão cerâmico e pó ligante de metal. Depois do processo de moagem o líquido é removido e o pó moído é secado. A quantidade de meio de moagem no processo de moagem com bolas é preferivelmente menor do que cerca de 40% do pó total adicionado. Um exemplo não limitativo do meio de moagem adequado são bolas de zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Se a quantidade de meio de moagem está em excesso da faixa acima, a etapa de moagem pode introduzir micro rachaduras subcríticas nos grãos de TiB_2 , o que pode ainda conduzir a fatiamento de grãos grossos de TiB_2 durante utilização em ambientes de erosão em alta temperatura e uma degradação correspondente da resistência à erosão.

Para fazer uma mistura de pó escoável, outros métodos de mistura podem ser utilizados. Uma lista não limitativa de métodos de mistura alternativos incluem mistura V, secagem por borrafo, “pucking” e peneiramento, mistura Littleford, mistura Patterson-Kelley, moagem em jarro e pelletização em disco. Estes métodos de mistura alternativos fornecem uma distribuição homogênea de mistura de pó e tornam a mistura de pó escoável durante o processo de prensagem.

Depois das etapas de mistura e moagem a mistura de pó é colocada em um conjunto de matriz e comprimida uniaxialmente para um corpo verde. Em uma configuração tomada como exemplo não limitativo o corpo verde está na forma de um azulejo de dimensões de 2,215 x 2,215 x 1,150 polegadas (2,921 cm). A tonelagem de prensagem é preferivelmente na faixa de cerca de 10 até cerca de 10 toneladas, mais preferivelmente na faixa de cerca de 40 até cerca de 80 toneladas. A tonelagem mais elevada tende a criar tensão residual em pontos de concentração de tensão e conduzem a uma

suscetibilidade à rachadura mais elevada no corpo verde devido ao efeito de retorno elástico.

Para “cicatrizar” quaisquer rachaduras que resultam da prensagem de maneira uniaxial para a produção de corpos verdes, prensagem isostática fria (daqui em diante “CIP”) pode ser aplicada. A pressão preferencial da etapa CIP é cerca de 30 kpsi (207 MPa). Os corpos verdes são colocados em um saco de borracha, posicionados em um meio hidráulico e submetidos a uma pressão aplicada de maneira isostática. Nenhuma rachadura ocorre dentro dos corpos verdes processados por processo CIP adicional.

Os corpos verdes resultantes da presente invenção formados por misturar, comprimir uniaxialmente e opcionalmente prensar de forma isostática a frio são então submetidos a uma etapa de sinterizar carregando-os em uma fornalha. Como um exemplo não limitativo de uma etapa de sinterizar, os corpos verdes são colocado sobre placas de alumina borrifadas com areia de alumina (tamanho de grão cerca de 20) é carregados para uma caixa feita de grafite. As caixas de grafite são carregadas na fornalha. Os corpos verdes tem a temperatura elevada até cerca de 400°C em cerca de 3°C/min e mantidos a cerca de 400°C por 100 minutos antes de terem a temperatura elevada até 600°C a 3°C/min e mantidos por 90 minutos. Este processo opera em ambientes cíclicos de argônio e de vácuo e queima ligantes de cera parafínica, Os corpos com ligante queimado ainda têm a temperatura elevada até 1515°C a 5°C/min e mantidos por 180 minutos em ambiente de argônio nesta temperatura. A temperatura de sinterização de fase líquida pode ser acima de cerca de 1200°C e até cerca de 1750°C por tempos que se situam desde cerca de 10 minutos até cerca de 4 horas. A operação de sinterização é preferivelmente realizada em uma atmosfera inerte ou uma atmosfera redutora ou sob vácuo. Por exemplo, a atmosfera inerte pode ser argônio e a atmosfera redutora pode ser hidrogênio. Em uma configuração tomada como exemplo o azulejo de composição de cermet bimodal sinterizada preparada de acordo

com o processo anteriormente mencionado da presente invenção tem cerca de 2 x 2 x 1 polegadas (5,08 x 5,08 x 2,54 cm). Os azulejos sinterizados de cermet bimodal podem ainda ser usinados para atingir o requisito de dimensão final.

5 Depois de sinterização a composição de cermet bimodal é submetida a uma etapa de resfriamento. Como um exemplo não limitativo de uma etapa de resfriamento, a temperatura é reduzida até abaixo de 100°C em uma taxa de resfriamento de cerca de -5°C/min. A figura 3 delinea um perfil tomado como exemplo de aquecimento e resfriamento utilizado para a
10 produção de cermets de boreto bimodais. Os cermets resultantes do método divulgado compreendem fases de ambos grãos de TiB_2 grosso e fino, uma fase de M2B e uma fase de $Ti(C,N)$ e uma fase de ligante de metal.

Utilizações de composições de cermet bimodal e métodos de aplicação

 As composições de cermets bimodais da presente divulgação
15 são particularmente adequadas em aplicações de erosão/corrosão em temperatura elevada, onde refratários são atualmente empregados. Por exemplo, paredes e internos de vasos de processo de refinaria que são expostos a correntes de partículas de catalisador agressivas em diversos ambientes químicos e de petróleo, são particularmente adequados para
20 composições de cermet bimodais. Uma lista não limitativa de utilizações adequadas incluem revestimentos para vasos de processo, linhas de transferência e tubulação de processo, trocadores de calor, ciclones, por exemplo ciclones de separação de fluido-sólidos como no ciclone de unidade de craqueamento catalítico fluido utilizado na indústria de refinação, incertos
25 de furo de grade, poços térmicos, corpos de válvula, comportas e guias de válvulas deslizantes, e similares. Assim, superfícies metálicas expostas a ambientes erosivos ou corrosivos, especialmente a cerca de 300°C até cerca de 850°C, são protegidos dotando a superfície de uma camada das composições de cermets bimodais divulgadas.

As composições de cermets bimodais divulgadas podem ser formadas em azulejos. As azulejos pode então ser fixadas às superfícies metálicas internas de equipamento de processo de refinaria químicos por meio de dispositivo mecânico, ou por meio de soldagem, para melhorar a resistência à erosão e corrosão em temperaturas elevadas.

Os requerentes tentaram divulgar todas as configurações de aplicações do tema divulgado que poderiam ser previstas de maneira razoável. Contudo, podem haver modificações não substanciais não previstas que permanecem como equivalentes. Embora a presente invenção tenha sido descrita em conjunto com configurações dela tomadas como exemplos específicos, é evidente que diversas alterações, modificações e variações serão evidentes àqueles versados na técnica à luz da descrição precedente, sem se afastar do espírito ou escopo da presente divulgação. Conseqüentemente, a presente divulgação tem a intenção de abranger todas tais alterações, modificações e variações da descrição detalhada acima.

O exemplo a seguir ilustra a presente invenção e as vantagens dela, sem limitação de seu escopo.

EXEMPLOS

Exemplo ilustrativo 1: Composição de cermet de TiB_2 bimodal com grão de TiB_2 de H.C. Starck e ligante de metal de aço inoxidável

Como um exemplo não limitativo, 33% em volume de grão grosso (S2ELG) de TiB_2 , 33% em volume de grão fino (S) de TiB_2 e 34% em volume de aço inoxidável 304 modificado com Ti (304SS+0,25Ti) foram misturados em um moinho de bolas na presença de heptano por um tempo suficiente para dispersar maneira substancial os pós uns nos outros. O pó de TiB_2 tem uma distribuição bimodal de partículas na faixa de dimensão de 3 até 60 microns e 61 até 800 microns. A mistura de pós foi moída em um moinho de bolas por cerca de 4 horas. Cera parafínica também foi adicionada ao moinho de bolas para fornecer resistência verde ao compacto depois da

etapa de compressão. A quantidade de cera parafínica adicionada foi cerca de 2 a 4% em peso do peso combinado de ambos, os grãos de TiB_2 e do ligante aço inoxidável. Depois do processo de moagem o líquido foi removido e o pó moído foi secado. A quantidade de meio de moagem no processo de moagem com bolas foi menos do que 40% do peso adicionado. Bolas de zircônia estabilizada com ítria era o meio de moagem utilizado. Cerca de 325 g de mistura de pó foi então colocada em um conjunto de matriz e prensada uniaxialmente em um corpo verde. O corpo verde foi conformado na forma de um azulejo com dimensões de cerca de 2,215 x 2,215 x 1,150 polegadas (5,62 x 5,62 x 2,921 cm). A tonelagem de prensagem era na faixa de 40 a 80 toneladas. Para cicatrizar as rachaduras presentes nos corpos verdes prensados uniaxialmente prensagem isostática a frio (CIP) foi aplicada a uma pressão de cerca de 30 kpsi (207 MPa). Os corpos verdes foram então colocados em um saco de borracha localizado em um meio hidráulico e submetidos à pressão de maneira isostática.

Os corpos verdes resultantes que foram formados por prensagem uniaxial e subsequente prensagem isostática a frio (CIP) foram então carregados na fornalha para sinterização, colocando os corpos verdes em placas de alumina borrifadas com areia de alumina (tamanho de grão cerca de 20) e carregadas em uma caixa de grafite. Dentro da fornalha os corpos verdes tiveram a temperatura aumentada até 400°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min e mantidos por 100 minutos, e então tiveram a temperatura elevada até 600°C em taxa de aquecimento de 3°C/min e mantidos por 90 minutos. O processo foi operado em ambientes cíclicos de argônio e vácuo para queimar o ligante cera parafínica. Os corpos com ligante queimado ainda tiveram a temperatura aumentada até 1515°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min e então mantidos por 180 minutos em um ambiente de argônio. A temperatura foi então reduzida para abaixo de 100°C a uma taxa de resfriamento de -5°C/min. O azulejo de cermet sinterizado preparada

de acordo com o processo da invenção tinha cerca de 2 x 2 x 1 polegadas (5,08 x 5,08 x 2,54 cm).

A figura 4 é uma imagem de microscopia ótica de uma área selecionada do cermet de TiB_2 bimodal produzido de acordo com este exemplo, no qual a barra de escala representa 200 microns. Excluindo poros o cermet de TiB_2 bimodal resultante compreende ambas as fases grossa e fina de TiB_2 , uma fase de M2B, uma fase de $Ti(C,N)$ e uma fase de ligante de metal. A figura 5 é uma imagem SEM do mesmo cermet mostrado na figura 4, na qual a barra representa 10 microns. Nesta imagem ambos, uma porção grão grosso de TiB_2 e grão fino de TiB_2 aparecem escuros e a fase de ligante de metal aparece clara. A fase boreto secundário do tipo M2B e a fase de $Ti(C,N)$ também estão mostradas na fase de ligante. Por rico em M, por exemplo rico em CR, quer-se significar que o metal M é de uma proporção mais elevada do que os outros metais componentes que constituem M.

Exemplo ilustrativo 2: Composição de cermet TiB_2 bimodal com grão de TiB_2 Sintec-Keramik e ligante de metal aço inoxidável.

A Tabela 3 delinea grãos grossos e finos de TiB_2 tomados como exemplo e um ligante de metal utilizado para produzir cermets de boreto bimodais que têm uma densidade de compactação elevada. O pó pré-misturado bimodal é fornecido a partir de Sintec-Keramik (produto em desenvolvimento, lote PWT2S1-1963) é ainda peneirado para separar ambos os grãos fino e grosso.

TABELA 3

Companhia	Grau	Química (% em peso)	Tamanho
Sintec-Keramik	Fino	Ti: Balance, B: 30,2%, C: 0,02%, O: 0,2%, N: 0,2%, Ca: 0,05% (Peneirado do Lote PWT2S1-1963)	-53 μm (abaixo 270 mesh)
Sintec-Keramik	Grosso	Ti: Balance, B: 30,2%, C: 0,02%, O: 0,2%, N: 0,2%, Ca: 0,05% (Peneirado do Lote PWT2S1-1963)	+106-800 μm (abaixo 140 mesh)
Carpenter Powder Products	321SS	Balance Fe:18,0Cr:10,0Ni:1,2Ti:1,4Mn:0,2Si	85% -31 μm

A Tabela 4 delinea a distribuição de tamanho de partículas de grão de TiB_2 grosso de Sintec-Keramik utilizado para produzir cermet de TiB_2 prensado apertado da presente invenção.

TABELA 4

Tamanho de malha de TiB_2	Tamanho aproximado (μm)	Fração em volume (%)
+45	+355	36,9
+60/-45	+250/-355	49,2
+140/-60	+106/-250	13,9
Total		100

5 A densidade volumétrica e o volume livre foram medidos para diversas misturas de grão de TiB_2 para determinar a relação adequada de grãos grossos e finos de TiB_2 para cermets de boreto bimodais. Os grãos grossos utilizados eram partículas peneiradas acima de malha 140 (106 microns) do lote pré-misturado bimodal original PWT2S1-1963. Os grãos
10 finos utilizados eram partículas peneiradas abaixo de malha 270 (53 microns) do lote pré- misturado bimodal original PWT2S1-1963. A Tabela 5 delinea os resultados de medição de densidade volumétrica através da utilização de grãos de TiB_2 de Sintec-Keramik.

TABELA 5

% em volume de grãos de TiB_2 , grosso:fino	Densidade volumétrica (g/cm ³)	Volume livre (%)
50:50	2,60	38,5
55:45	2,72	36,8
60:40	3,14	31,8
65:35	2,92	34,3

15 Como um exemplo não limitativo, um cermet de boreto bimodal tendo uma densidade de compactação elevada é baseado na seguinte formulação:

i) cerca de 68% em volume de mistura de TiB_2 de Sintec-Keramik que tem ambos os grãos grosso e fino na relação de 60% em volume
20 grosso e 40% em volume fino e

ii) cerca de 32% em volume de pó ligante de aço inoxidável 321 de Carpenter Powder Product.

Assim, cerca de 54 g de mistura de TiB_2 de Sintec-Keramik tendo ambos os grãos grosso e fino na relação de 60% em volume de grosso e 40% em volume de fino foram misturados com cerca de 46 g de ligante aço inoxidável 321 em um moinho de bolas na presença de

5 heptano por um tempo suficiente para dispersar de maneira substancial os pós uns nos outros. A mistura de pós foi moída em um moinho de bolas por cerca de 4 horas com bolas de zircônia reforçada com ítria (10 mm de diâmetro, de Tosoh Ceramics) a cerca de 300 rpm. O heptano foi removido dos pós misturados por um método de evaporação rotativo. O

10 pó secado foi compactado em uma conjunto de matriz de 40 mm de diâmetro em uma prensa hidráulica uniaxial (SPEX 3630 Automated Xpress) a 5000 psi (35 MPa). As pelotas de disco verdes resultantes estiveram sua temperatura aumentada até 400°C a 25°C/min em argônio e mantidas por 30 minutos, para a remoção de solvente residual. O disco foi

15 então aquecido até 1500°C a 15°C/min em argônio e mantido a 1500°C por 3 horas. A temperatura foi então reduzida para abaixo de 100°C a -15°C/min por minuto.

O cermet de boreto bimodal resultante compreendia:

- i) 67% em volume de TiB_2 com uma distribuição de grão
- 20 bimodal de ambos, grãos grosso e fino
- ii) 4% em volume de boreto secundário M2B onde
M=50Cr:47Fe:3Ti em porcentagem em peso
- iii) 29% em um volume de ligante de liga esgotada em Cr
(73Fe:10Ni:14Cr:3Ti em porcentagem em peso)

25 Exemplo ilustrativo 3: Composição de cermet de TiB_2 bimodal com grão de TiB_2 de ESK-Ceradyne e ligante de metal aço inoxidável

A Tabela 6 delineaia grãos grossos e finos de TiB_2 tomados como exemplo e um ligante de metal utilizado para produzir cermets de boreto bimodais tendo uma densidade de

compactação elevada

TABELA 6

Companhia	Grau	Química (% em peso)	Tamanho
ESK-Ceradyne	411M20 (Fino)	Ti: Balance, B: 29,3%, C: 0,73%, O: 0,87%, N: 0,17%, Fe: 0,10%	$D_{s3} = 44,4 \mu\text{m}$, $D_{s50} = 17,4 \mu\text{m}$ $D_{s94} = 3,5 \mu\text{m}$
ESK-Ceradyne	408M3 (Grosso)	Ti: Balance, B: 29,5%, C: 1,11%, O: 0,61%, N: 0,18%, Fe: 0,16%	99,9% -1000 μm
Carpenter Powder Products	321SS	Balance Fe:18,0Cr:10,0Ni:1,2Ti:1,4Mn:0,2Si	85% -31 μm

A Tabela 7 delinea a distribuição de tamanho de partícula de grão grosso de TiB_2 (Grade 408M3) de ESK-Ceradyne utilizado para produzir cermets de TiB_2 prensado apertado nesta invenção. Grãos finos peneirados abaixo de malha 200 (75 microns) são foram descartados

TABELA 7

Tamanho de malha de TiB_2	Tamanho aproximado (μm)	Fração em volume (%)
+45	+355	25,9
+60/-45	+250/-355	17,1
+140/-60	+106/-250	31,0
+200/-140	+75/-106	16,0
Total		100

A densidade volumétrica e o volume livre foram medidos para diversas misturas de grãos de TiB_2 para determinar a relação adequada de grãos de TiB_2 grossos ou finos para cermets de boreto bimodais. Os grãos grossos utilizados eram partículas peneiradas acima de malha 200 (75) microns a partir do Grão Original 408M3. Os grãos finos utilizados eram grãos 411M20 como fornecidos. A Tabela 8 delinea os resultados de medição de densidade volumétrica através da utilização de grãos de TiB_2 de ESK-Ceradyne.

TABELA 8

% em volume de grãos de TiB_2 , grosso:fino	Densidade volumétrica (g/cc)	Volume livre (%)
50:50	3,10	32,3
55:45	3,15	31,7
60:40	3,20	31,3
65:35	3,15	31,7

Como um exemplo não limitativo, um cermet de boreto bimodal tendo uma densidade de compactação elevada está baseado na seguinte formulação

- i) cerca de 68% em volume de mistura de TiB_2 de ESK-Ceradyne tendo ao mesmo tempo grãos grossos e finos na relação de 60% em volume de grosso e 40% em volume de fino, e

ii) cerca de 32% em volume de pó ligante aço inoxidável 321 de Carpenter Powder Products.

- Assim, cerca de 54 gramas de mistura de TiB_2 de ESK-Ceradyne tendo ao mesmo tempo grãos grossos e finos na relação de 60% em volume de grosso e 40% em volume de fino foram misturados com cerca de 46 gramas de ligante aço inoxidável 321 em um moinho de bolas na presença de heptano por um tempo suficiente para dispersar de maneira substancial os pós uns nos outros. A mistura de pós foi moída em um moinho de bolas por cerca de 4 horas com bolas de zircônia reforçadas com ítria (10 mm de diâmetro de Tosoh Ceramics) a cerca de 300 rpm. O heptano foi removido dos pós misturados por um método evaporação rotativo. O pó secado foi compactado em um conjunto de matriz de 40 mm de diâmetro em uma prensa hidráulica uniaxial (SPEX 3630 Automated X-press) a 5000 psi (35 MPa). A pelota de disco verde resultante teve a temperatura aumentada até 400°C a 25°C/min em argônio e mantida por 30 minutos para a remoção de solvente residual. O disco foi então aquecido até 1500°C a 15°C/min em argônio e mantido a 1500°C por 3 horas. A temperatura foi então reduzida para abaixo de 100°C a - 11°C/min.

O cermet de boreto bimodal resultante compreendia:

- i) 67% em volume de TiB_2 com uma distribuição de grão bimodal de ambos, grãos grosso e fino
- ii) 4% em volume de boreto secundário M2B onde $M=50\text{Cr}:47\text{Fe}:3\text{Ti}$ em porcentagem em peso
- iii) 28% em um volume de ligante de liga esgotada em Cr

(73Fe:10Ni:14Cr:3Ti em porcentagem em peso)

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de cermet multimodal, caracterizada pelo fato de compreender: a) uma fase de cerâmica e, b) uma fase de ligante de metal

na qual dita fase de cerâmica é um boreto de metal com uma
5 distribuição multimodal de partículas, na qual pelo menos um metal é selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos e mistura deles, e

na qual dita fase de ligante de metal compreende pelo menos
10 um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e mistura deles e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si e Y e Ti.

2. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dito pelo menos um segundo
15 elemento de dita fase de ligante de metal ser desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0% em peso do peso de dita fase de ligante de metal.

3. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dito pelo menos um segundo elemento ser Cr em um carregamento de pelo menos 12% em peso do peso de
20 dita fase de ligante de metal.

4. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dita fase de ligante de metal ser uma composição de aço inoxidável que inclui desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0% em peso de Ti.

25 5. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dita fase de cerâmica ser desde cerca de 60 até cerca de 95% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

6. Composição de cermet multimodal de acordo com a

reivindicação 5, caracterizada pelo fato de dita fase de cerâmica ser desde cerca de 60 até cerca de 80% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

5 7. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender partículas de grão fino na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e partículas de grão grosso na faixa de tamanho de cerca de 61 até 800 microns.

10 8. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender partículas de grão fino com um tamanho de partícula médio de cerca de 15 microns e partículas de grão grosso com um tamanho de partícula médio de cerca de 200 microns.

15 9. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender cerca de 50% em volume de ditas partículas de grão fino e cerca de 50% em volume de ditas partículas de grão grosso.

20 10. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender partículas de grão fino com um tamanho de partícula médio de cerca de 10 microns e partículas de grão grosso com um tamanho de partícula médio de cerca de 400 microns.

25 11. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender cerca de 40% em volume de ditas partículas de grão fino e cerca de 60% em volume de ditas partículas de grão grosso.

12. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ainda compreender pelo menos um boreto de metal secundário M_xB_y no qual a relação molar de x:y varia na faixa

de cerca de 3:1 até cerca de 1:6.

13. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de M de dito pelo menos um boreto de metal secundário M_xB_y ser selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Y, Si e mistura deles.

14. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ainda compreender uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de fases de óxido metálico, carbeto metálico, nitreto metálico, carbonitreto e combinações deles, no qual dito metal é selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W e misturas deles.

15. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de dita fase de impureza constituir menos do que cerca de 5% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

16. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de dita fase de impureza constituir menos do que cerca de 2% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

17. Composição de cermet multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma porosidade até cerca de 15% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

18. Composição de cermet bimodal, caracterizada pelo fato de compreender:

a) uma fase de TiB_2 com uma distribuição bimodal de partículas na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e cerca de 61 até 800 microns;

b) uma fase de M_2B na qual M é selecionado dentre o grupo

que consiste de Cr, Fe, Ni, Ti e combinações deles;

c) uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de TiO_2 , TiC, TiN, Ti(C,N) e combinações deles, e

5 d) uma fase de ligante de metal que compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, e mistura deles e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si, e Y e Ti.

10 19. Composição de cermet bimodal de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de dito pelo menos um segundo elemento ser desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0% em peso do peso de dita fase de ligante de metal.

15 20. Composição de cermet bimodal de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de dita fase de TiB_2 ser desde cerca de 60 até cerca de 95% em volume do volume de dita composição de cermet bimodal.

21. Composição de cermet bimodal de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de dita distribuição bimodal de partículas compreender cerca de 50% em volume de partículas de grão fino e cerca de 50% em volume de partículas de grão grosso.

20 22. Composição de cermet bimodal de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de dita distribuição bimodal de partículas compreender cerca de 40% em volume de partículas de grão fino e cerca de 60% em volume de partículas de grão grosso.

25 23. Composição de cermet bimodal de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de dita fase de impureza constituir menos do que cerca de 5% em volume do volume de dita composição de cermet bimodal.

24. Método para proteger uma superfície metálica submetida à erosão em temperaturas até 1000°C , caracterizado pelo fato de compreender a

etapa de dotar uma superfície metálica com uma composição de cermet multimodal, no qual dita composição compreende a) uma fase de cerâmica e b) uma fase de ligante de metal,

5 no qual dita fase de cerâmica é um boreto de metal com uma distribuição multimodal de partículas, na qual pelo menos um metal é selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos e mistura deles, e

10 na qual dita fase de ligante de metal compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn e mistura deles e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si e Y e Ti.

25. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de dito pelo menos um segundo elemento de dita fase de ligante de metal ser desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0% em peso do peso de dita fase de ligante de metal.

26. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de dita fase de cerâmica ser desde cerca de 60 até cerca de 95% em volume do volume de dita composição de cermet multimodal.

27. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de dita distribuição multimodal de partículas compreender partículas de grão fino na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e partículas de grão grosso na faixa de tamanho de cerca de 61 até 800 microns.

28. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de ainda compreender pelo menos um boreto de metal secundário M_xB_y no qual a relação molar de x:y varia na faixa de cerca de 3:1 até cerca de 1:6, e no qual M de dito pelo menos

um boreto de metal secundário M_xB_y ser selecionado dentre o grupo que consiste de elementos do Grupo IV, Grupo V, Grupo VI da Forma Extensa da Tabela Periódica de Elementos, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Al, Y, Si e mistura deles.

29. Método para proteger uma superfície metálica da reivindicação 24, caracterizado pelo fato de ainda compreender uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de fases de óxido metálico, carbeto metálico, nitreto metálico, carbonitreto e combinações deles, no qual dito metal é selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Y, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W e misturas deles e no qual dita fase de impureza constitui menos do que cerca de 5% em volume da dita composição de cermet multimodal.

30. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de a etapa de dotar uma superfície metálica com uma composição de cermet multimodal compreender as seguintes etapas:

a) misturar dita fase de cerâmica e dita fase de ligante de metal na presença de um líquido orgânico e uma cera parafínica para formar uma mistura de pó escoável,

b) colocar dita mistura de pó escoável em um conjunto de matriz,

c) prensar uniaxialmente dito conjunto de matriz que contém dita mistura de pó escoável a uma pressão desde cerca de 40 até cerca de 80 toneladas para formar corpos verdes prensados uniaxialmente,

d) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente através de um perfil de tempo-temperatura para efetuar queima de dita cera parafínica e sinterização em fase líquida de ditos corpos verdes prensando-os uniaxialmente para formar uma composição de cermet de boreto multimodal sinterizada, e

e) resfriar dita composição de cermet de boreto multimodal

sinterizada a uma taxa de resfriamento de cerca de 5°C/min para formar um azulejo de composição de cermet de boreto multimodal.

31. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de prensagem isostática a fio de ditos corpos verdes comprimidos uniaxialmente da etapa d) a uma pressão de cerca de 30.000 psi (207 MPa) para formar corpos verdes prensados isostaticamente a frio para processamento adicional.

32. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de dita etapa de misturar ser selecionada dentre o grupo que consiste de moagem com bolas, mistura V, secagem por borrafo, “pucking” e peneiração, mistura Littleford, mistura Patterson-Kelley, pelotização em laminação em jarro e em disco.

33. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de dita etapa de misturar ser moagem com bolas com um meio de moagem de bolas que compreendem zircônia estabilizada com ítria.

34. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de dita zircônia estabilizada com ítria constituir menos do que 40% em peso do peso combinado da fase de cerâmica e da fase de ligante de metal.

35. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de dita etapa de misturar ser realizada por cerca de 4 horas.

36. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de dita cera parafínica constituir cerca de 2 até cerca de 4% em peso do peso combinado da fase de cerâmica e da fase de ligante de metal.

37. Método para proteger uma superfície metálica de acordo

com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de dita etapa de aquecer ser realizada sob vácuo em uma atmosfera inerte ou em uma atmosfera redutora.

38. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de dito perfil de temperatura de dita etapa de aquecer ainda compreender as seguintes etapas

a) aquecer ditos corpos verdes prensando-os uniaxialmente até cerca de 400°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 3°C/min e manter ditos cerca de 400°C por cerca de 100 minutos,

b) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente até desde cerca de 400°C até cerca de 600°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 3°C/min e manter ditos cerca de 600°C cerca de 90 minutos e

c) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente desde cerca 600°C até uma temperatura de sinterização de fase líquida de desde cerca de 1200°C até cerca de 1750°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 5°C/min e manter dita temperatura de sinterização de fase líquida por cerca de 180 minutos.

39. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de fixar dito azulejo de composição de cermet de boreto multimodal à dita superfície metálica interna do equipamento de processo químico e de refinaria.

40. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de dita composição de cermet de boreto multimodal compreender a superfície interna de equipamento de processo de refinaria e químico selecionado dentre o grupo que consiste de vasos de processo, linhas de transferência e tubulação de processo, trocadores de calor, ciclones e insertos de grade, poços térmicos, corpos de válvulas, comportas e guias de válvulas deslizantes e combinações deles.

41. Método para proteger uma superfície metálica submetida à

erosão em temperaturas até 1000°C com uma composição de cermet de boreto bimodal, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) fornecer uma composição de cermet de boreto bimodal na qual dita composição compreende

5 i) uma fase de TiB_2 com uma distribuição bimodal de partículas na faixa de tamanho de cerca de 3 até 60 microns e cerca de 61 até 800 microns;

ii) uma fase de M_2B na qual M é selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Fe, Ni, Ti e combinações deles;

10 iii) uma fase de impureza selecionada dentre o grupo que consiste de TiO_2 , TiC, TiN, Ti(C,N) e combinações deles, e

iv) uma fase de ligante de metal que compreende pelo menos um primeiro elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Fe, Ni, Co, Mn, e mistura deles e pelo menos um segundo elemento selecionado dentre o grupo que consiste de Cr, Al, Si, e Y e Ti, no qual dito segundo elemento é desde cerca de 0,1 até cerca de 3,0 % em peso do peso de dita fase de ligante de metal,

15 b) misturar dita fase de cerâmica e dita fase de ligante de metal na presença de um líquido orgânico e uma cera parafínica para formar uma mistura de pó escoável,

20 c) colocar dita mistura de pó escoável em um conjunto de matriz,

d) prensar uniaxialmente dito conjunto de matriz que contém dita mistura de pó escoável a uma pressão desde cerca de 40 até cerca de 80 toneladas para formar corpos verdes prensados uniaxialmente,

25 e) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente através de um perfil de tempo-temperatura para efetuar queima de dita cera parafínica e sinterizar a fase líquida de ditos corpos verdes prensados uniaxialmente para formar uma composição de cermet de boreto bimodal

sinterizada,

f) resfriar dita composição de cermet de boreto bimodal sinterizada em uma taxa de resfriamento de cerca de 5°C/min para formar um azulejo de composição de cermets de boreto bimodal e

5 g) fixar dito azulejo de composição de cermet de boreto bimodal à dita superfície metálica a ser protegida.

42. Método para proteger uma superfície metálica da reivindicação 41, caracterizado pelo fato de ainda compreender a etapa de prensar isostaticamente a frio ditos corpos verdes prensados uniaxialmente da
10 etapa d) a uma pressão de cerca de 30.000 psi (207 MPa) para formar corpos verdes prensados uniaxialmente isostaticamente a frio para processamento adicional.

43. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de dita cera parafínica
15 constituir cerca de 2 até cerca de 4% em peso do peso combinado da fase de cerâmica e da fase de ligante de metal.

44. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de dita etapa de aquecer ser realizada sob vácuo em uma atmosfera inerte ou em uma atmosfera redutora.

20 45. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato de dito perfil de tempo-temperatura de dita etapa de aquecer ainda compreender as seguintes etapas:

a) aquecer ditos corpos verdes prensando-os uniaxialmente até cerca de 400°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 3°C/min e manter
25 ditos cerca de 400°C por cerca de 100 minutos,

b) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente até desde cerca de 400°C até cerca de 600°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 3°C/min e manter ditos cerca de 600°C cerca de 90 minutos e

c) aquecer ditos corpos verdes prensados uniaxialmente desde

cerca 600°C até uma temperatura de sinterização de fase líquida de desde cerca de 1200°C até cerca de 1750°C a uma taxa de aquecimento de cerca de 5°C/min e manter dita temperatura de sinterização de fase líquida por cerca de 180 minutos.

- 5 46. Método para proteger uma superfície metálica de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de dita composição de cermet de boreto bimodal compreender a superfície interna de equipamento de processo químico e de refinaria.

Figura 1

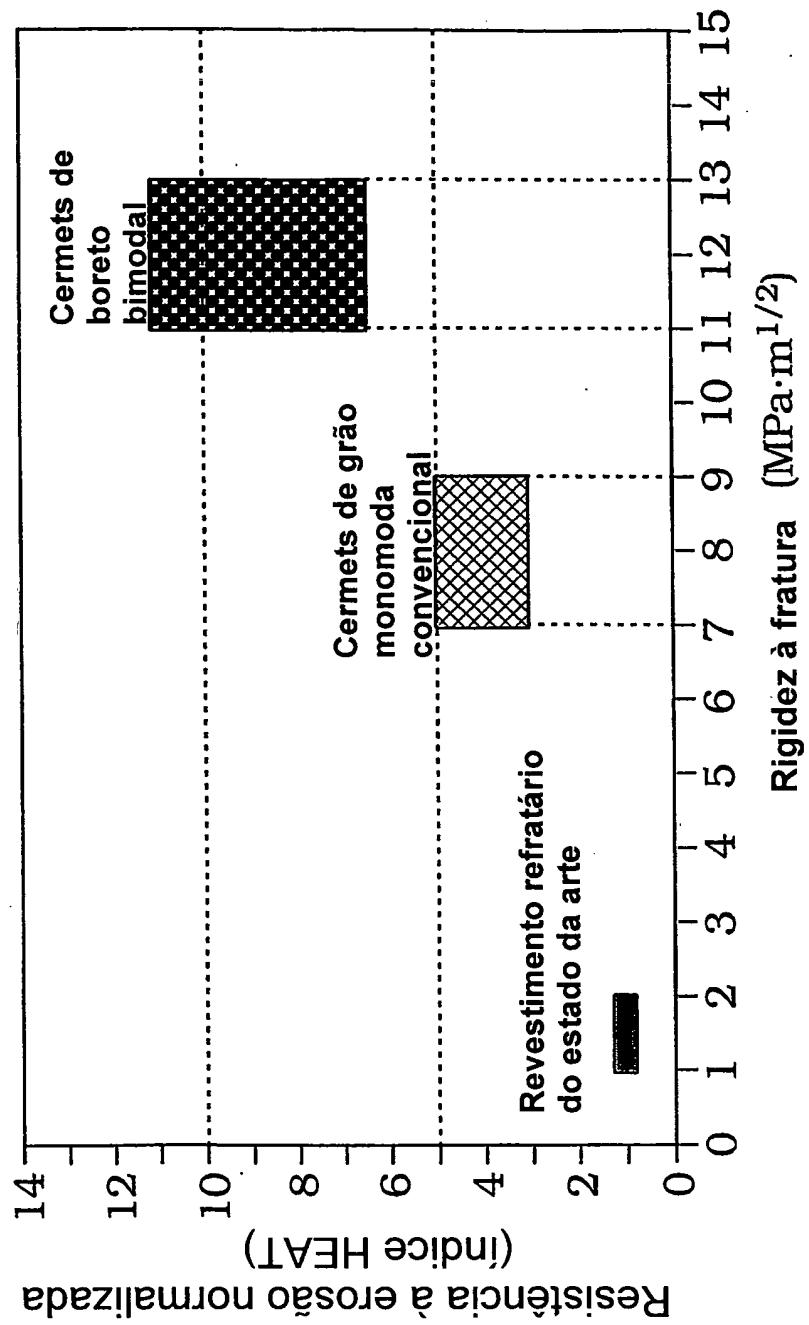


Figura 2

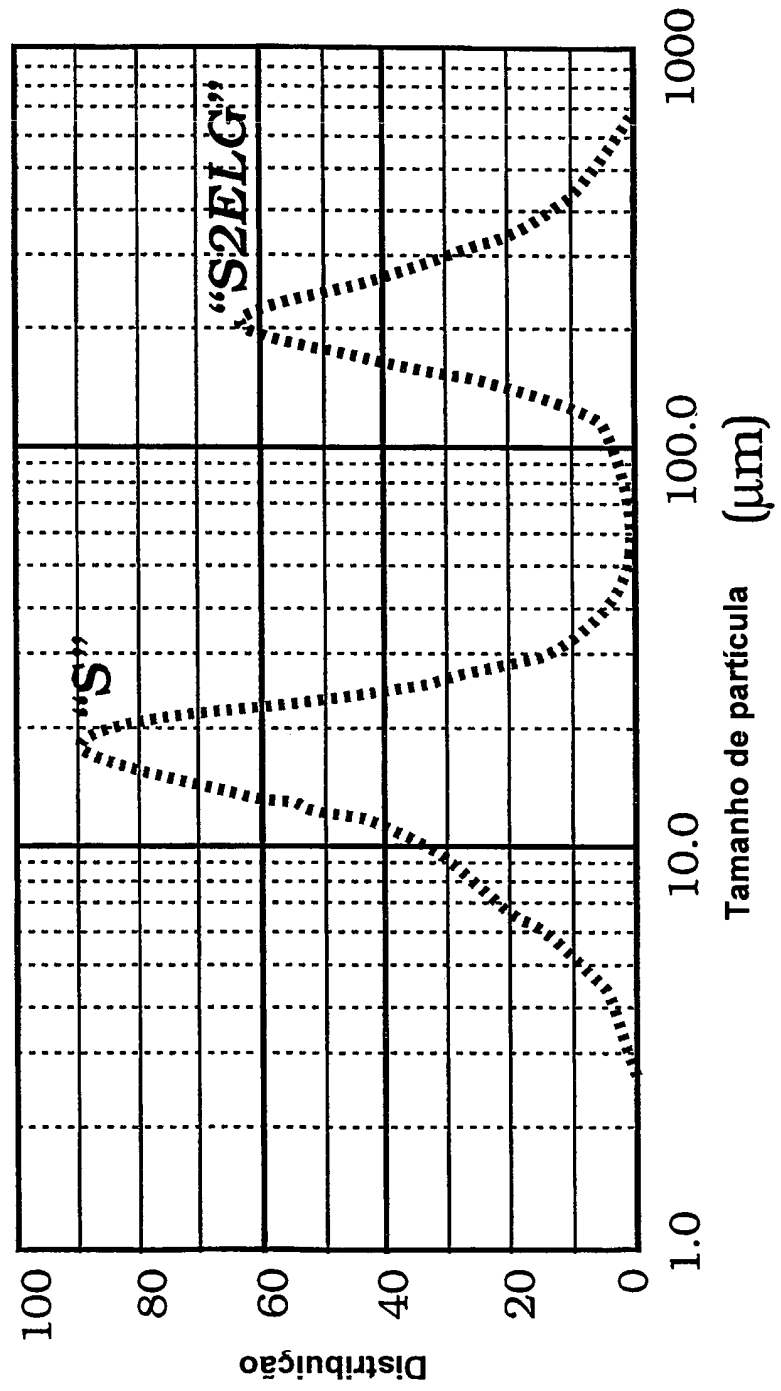


Figura 3

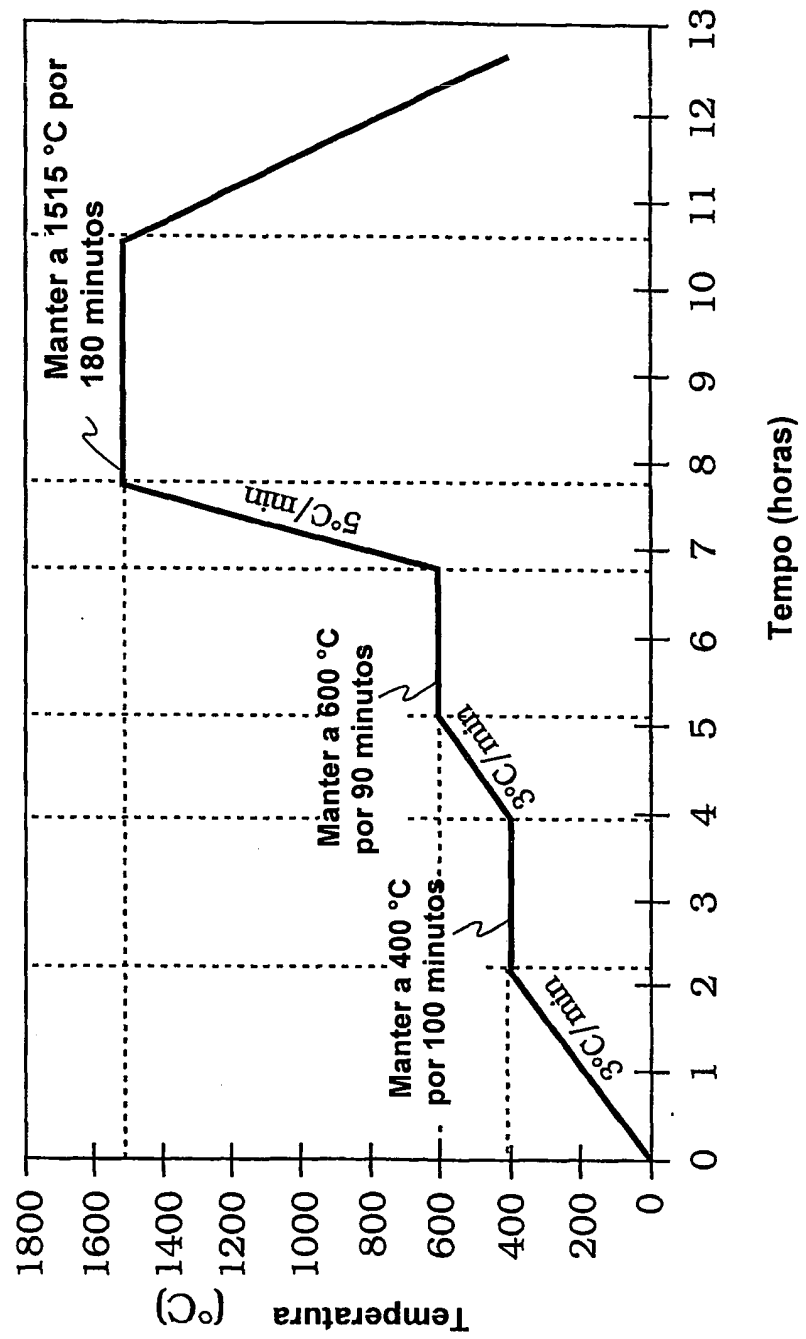


Figura 4

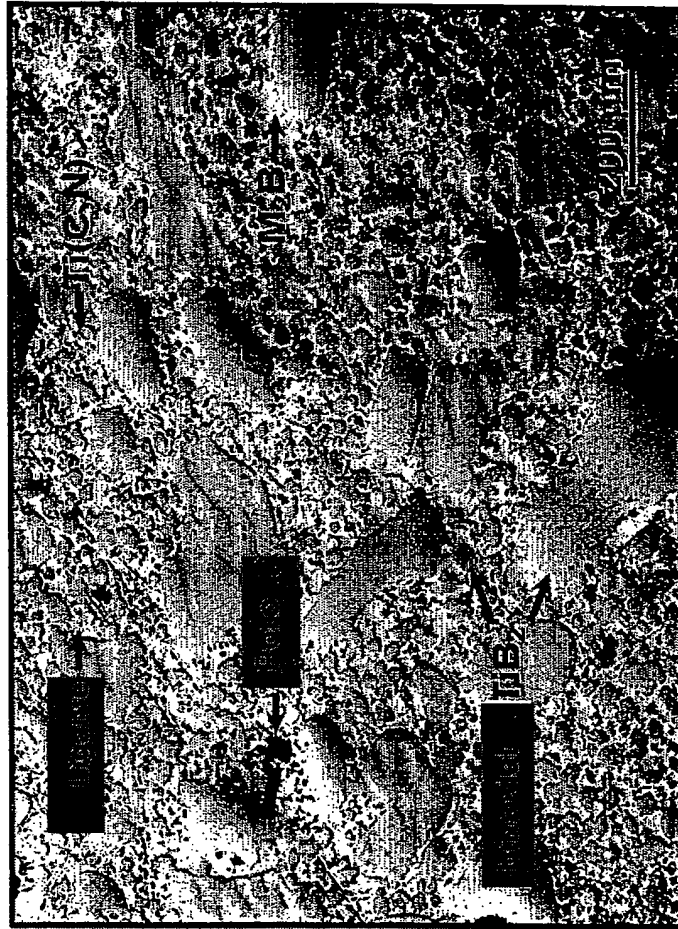
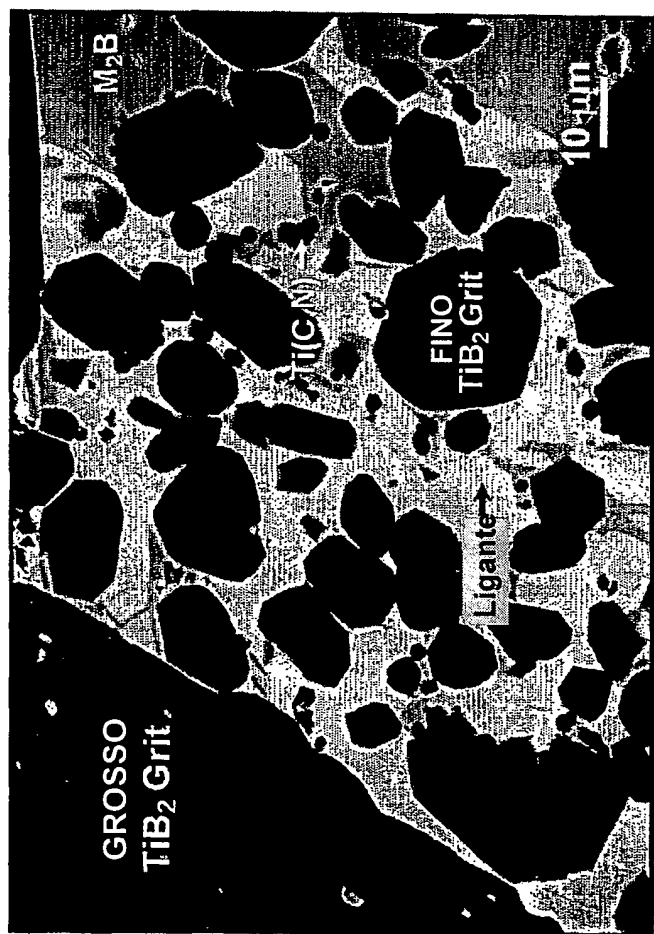


Figura 5



RESUMO

“COMPOSIÇÕES DE CERMET MULTIMODAL E BIMODAL, E, MÉTODO PARA PROTEGER UMA SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À EROSÃO”

5 Composições de cermet multimodais compreendem uma distribuição de grão multimodal da fase de cerâmica. As composições incluem a) uma fase de cerâmica b) uma fase de ligante de metal, nas quais a fase de cerâmica é um boreto de metal com uma distribuição multimodal de partículas, onde um metal é um metal do Grupo IV, V ou VI, e na qual a fase
10 de ligante de metal compreende i) Fe, Ni, Co e Mn e ii) Cr, Al, Si, Y ou Ti. O método de fazer cermets de boreto multimodais inclui misturar partículas de fase de cerâmica multimodais, comprimir a partícula sinterizada na fase líquida da mistura comprimida em temperaturas elevadas e, finalmente, resfriar a composição de cermet multimodal. Vantagens dos cermets
15 multimodais são alta densidade de compactação, rigidez à fratura elevada e resistência à erosão melhorada até 100°C. Os cermets multimodais são adequados em erosão/corrosão em temperatura elevada em ambientes químicos e de petróleo.