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

(21) PI 0718237-6 A2

* B R P I 0 7 1 8 2 3 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 12/10/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) Int.Cl.:
C23C 24/04

(54) Título: MÉTODO PARA REVESTIR UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO E PRODUTO REVESTIDO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 07/11/2006 US 60/864,729

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

(72) Inventor(es): Leonid N. Shekhter, Stefan Zimmermann, Steven A. Miller

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007081200 de 12/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/057710de 15/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA REVESTIR UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO E PRODUTO REVESTIDO".**

A presente invenção refere-se a um método de aplicar revestimentos que contêm somente pequenas quantidades de diferentes impurezas gasosas, em particular oxigênio e hidrogênio.

A aplicação de revestimentos de metais, especialmente de revestimentos de metais refratários, às superfícies exibe diversos problemas.

Nos processos convencionais, o metal é completa ou parcialmente fundido na maior parte dos casos, como consequência, os metais rapidamente se oxidam ou absorvem outras impurezas gasosas. Por esta razão, os processos convencionais, tais como deposição-soldagem e pulverização de plasma, devem ser realizados sob um gás protetor ou em vácuo.

Em tais casos, a despesa em termos de aparelho é alta, o tamanho dos componentes é limitado, e o teor de impurezas gasosas ainda é insatisfatório.

A introdução considerável de calor transmitido para o objeto a ser revestido resulta em um potencial muito alto para a deformidade e significa que estes processos não podem ser empregados no caso de componentes complexos, que frequentemente também contêm constituintes que fundem em baixas temperaturas.

Os componentes complexos devem, portanto, ser separados antes deles serem processados novamente, com o resultado, em geral, que o processamento de novo não é quase econômico e somente o reciclo do material dos componentes (sucatamento) é realizado.

Além disso, no caso de pulverização de plasma a vácuo, as impurezas de tungstênio e cobre que se originam dos eletrodos usados são introduzidas no revestimento, o que é geralmente indesejável. No caso, por exemplo, do uso de revestimentos de tântalo ou nióbio para a proteção contra a corrosão, tais impurezas reduzem o efeito protetor do revestimento por formação das assim chamadas células microgalvânicas.

Além disso, tais processos são processos de metalurgia de me

tal fundido, que sempre envolvem as suas desvantagens inerentes, tais como, por exemplo, o crescimento unidirecional do grão. Isto ocorre em particular nos processos a laser, onde um pó adequado é aplicado à superfície e fundido por meio de um raio laser. Um problema adicional é a porosidade, que pode ser observada, em particular, quando um pó de metal é primeiramente aplicado e é subsequentemente fundido por meio de uma fonte de calor. Foram feitas tentativas na WO 02/064287 para resolver estes problemas derretendo-se meramente as partículas de pós por meio de um feixe de energia, tal como, por exemplo, os raios laser, e sinterizando-as. Entretanto, os resultados não são sempre satisfatórios e requer-se uma alta despesa em termos de aparelho, e permanecem os problemas associados à introdução de uma quantidade reduzida, ainda alta, de energia em um componente complexo.

A WO-A-03/106.051 divulga um método e um aparelho para pulverização a frio em baixa pressão. Neste processo, pulveriza-se um revestimento de partículas de pó em um gás substancialmente nas temperaturas ambientes sobre uma peça a usinar. O processo é conduzido em um meio de baixa pressão ambiente, que é menos do que a pressão atmosférica, para acelerar as partículas de pós pulverizadas. Com este processo, forma-se um revestimento de um pó sobre a peça a usinar.

A EP-A-1.382.720 divulga um outro método e aparelho para a pulverização a frio em baixa pressão. Neste processo, o alvo a ser revestido e a pistola de pulverização a frio estão localizados dentro de uma câmara a vácuo, em pressões abaixo de 80 kPa. Com este processo, uma peça a usinar é revestida com um pó.

Em vista desta técnica anterior, era, portanto, o objetivo proporcionar um novo processo para revestir substratos, que fosse distinguido pela introdução de uma pequena quantidade de energia, uma baixa despesa em termos de aparelho e ampla aplicabilidade para diferentes materiais veículos e materiais de revestimento, e em que o metal a ser aplicado não fosse fundido durante o processamento.

Um outro objetivo desta invenção era o fornecimento de um no-

vo processo para preparar revestimentos densos e resistentes à corrosão, especialmente os revestimentos de tântalo, que possuíssem baixo teor de impurezas, preferivelmente baixo teor de impurezas de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, revestimentos estes que fossem altamente qualificados para uso como camada protetora contra corrosão, especialmente em equipamentos de fábricas químicas.

O objetivo da presente invenção é atingido aplicando-se um metal refratário desejado à superfície desejada, por um método como reivindicado na reivindicação 1.

Existem geralmente processos adequados para este propósito nos quais, em contraste com os processos convencionais de pulverização térmica (pulverização de chama, plasma, chama em alta velocidade, plasma a vácuo, plasma em baixa pressão) e de deposição-soldagem, não há nenhuma fusão do material de revestimento, causada pela energia térmica produzida no aparelho de revestimento. O contato com uma chama ou gases quentes de combustão é para ser evitado, porque estes podem causar oxidação das partículas de pós e, consequentemente, aumenta o teor de oxigênio nos revestimentos resultantes.

Estes processos são conhecidos para a pessoa versada na técnica como, por exemplo, pulverização de gás a frio, processos de pulverização a frio, pulverização dinâmica de gás a frio, pulverização cinética, e são descritos, por exemplo, na EP-A-484533. Também é adequado de acordo com a invenção o processo descrito na patente DE-A-10253794.

O assim chamado processo de pulverização a frio ou o processo de pulverização cinética é particularmente adequado para o método de acordo com a invenção; o processo de pulverização a frio, que é descrito na EP-A-484533, é especialmente adequado, e esta descrição é incorporada neste documento por referência.

Desse modo, é vantajosamente empregado um método para aplicar revestimentos às superfícies, em que um fluxo de gás forma uma mistura de gás-pó com um pó de um material selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, ní-

quel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com um outro metal ou com outros metais, o pó tem um tamanho de partícula de 0,5 a 150 μm, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, em que uma velocidade supersônica é conferida ao fluxo de gás e um jato de velocidade supersônica é formado, o que assegura uma velocidade do pó na mistura de gás-pó de 300 a 2000 m/s, preferivelmente de 300 a 1200 m/s, e o jato é dirigido para a superfície de um objeto.

As partículas de pós de metais que atingem a superfície do objeto formam um revestimento, as partículas sendo deformadas muito consideravelmente.

As partículas de pós estão vantajosamente presentes no jato em uma quantidade que assegura uma densidade de vazão das partículas de 0,01 a 200 g/s cm^2, preferivelmente 0,01 a 100 g/s cm^2, muito preferivelmente 0,01 g/s cm^2 a 20 g/s cm^2, ou mais preferido de 0,05 g/s cm^2 a 17 g/s cm^2.

A densidade de vazão é calculada de acordo com a fórmula $F = m/(\pi/4*D^2)$, onde F = densidade de vazão, D = seção transversal do bocal, m = taxa de alimentação do pó. Uma taxa de alimentação do pó de, por exemplo, 70 g/min = 1,1667 g/s é um exemplo típico de uma taxa de alimentação de pó.

Em valores baixos de D de abaixo de 2 mm, podem ser obtidos valores marcadamente maiores do que 20 g/s cm^2. Neste caso, F pode facilmente assumir valores de 50 g/s cm^2 ou mesmo maiores em taxas de distribuição de pó maiores.

Como o gás com o qual o pó de metal forma uma mistura de gás-pó, geralmente é usado um gás inerte, tal como argônio, neônio, hélio, nitrogênio ou misturas de dois ou mais destes. Nos casos particulares, o ar pode também ser usado. Se os regulamentos de segurança forem atendidos, também o uso de hidrogênio ou misturas de hidrogênio com outros gases pode ser usado.

Em uma versão preferida do processo, a pulverização compreende as etapas de:

- proporcionar um orifício de pulverização adjacente a uma superfície a ser revestida por pulverização;

- proporcionar ao orifício de pulverização um pó de um material particulado, escolhido a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com um outro metal ou com outros metais, o pó tem um tamanho de partícula de 0,5 a 150 μm, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, o dito pó estando sob pressão;

- proporcionar um gás inerte sob pressão ao orifício de pulverização para estabelecer uma pressão estática no orifício de pulverização e proporcionar uma pulverização do dito material particulado e gás sobre a superfície a ser revestida; e

- colocar o orifício de pulverização em uma região de baixa pressão ambiente que seja menor do que 1 atmosfera e que seja substancialmente menor do que a pressão estática no orifício de pulverização, para proporcionar aceleração substancial da pulverização dos ditos material particulado e gás sobre a dita superfície a ser revestida.

Em uma outra versão preferida do processo, a pulverização é efetuada com uma pistola de pulverização a frio e o alvo a ser revestido e a pistola de pulverização a frio são colocados dentro de uma câmara a vácuo, em pressões abaixo de 80 kPa, preferivelmente entre 0,1 e 50 kPa, e mais preferidas entre 2 e 10 kPa.

As modalidades vantajosas adicionais podem ser verificadas nas reivindicações.

Em geral, o metal tem uma pureza de 99% ou mais, tal como 99,5% ou 99,7% ou 99,9%.

De acordo com a invenção, o metal vantajosamente tem uma pureza de pelo menos 99,95%, com base nas impurezas metálicas, especialmente de pelo menos 99,995% ou de pelo menos 99,999%, em particular de pelo menos 99,9995%.

Se for usada uma liga em vez de um único metal, então pelo menos o metal, porém preferivelmente a liga como um todo, tem aquela pureza, de modo que um revestimento correspondente e altamente puro possa ser produzido.

Além disso, o pó de metal tem um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm, e um teor de menos do que 500 ppm de hidrogênio, ou um teor de hidrogênio de menos do que 300 ppm, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Surpreendentemente, verificou-se que, se a quantidade destas impurezas nos pós de partida for muito baixa, então a eficiência de deposição dos pós aumenta e a densidade dos revestimentos aplicados é aumentada.

Os pós de metais refratários particularmente adequados têm uma pureza de pelo menos 99,7%, vantajosamente de pelo menos 99,9%, em particular 99,95%, um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm e um teor de menos do que 500 ppm de hidrogênio, ou menos do que 300 ppm de hidrogênio, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Os pós de metais refratários particularmente adequados têm uma pureza de pelo menos 99,95%, em particular de pelo menos 99,995%, e um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm e um teor de menos do que 500 ppm de hidrogênio, ou menos do que 300 ppm de hidrogênio, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Os pós de metais particularmente adequados têm uma pureza de pelo menos 99,999%, em particular de pelo menos 99,9995%, e um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm e um teor de menos do que 500 ppm de hidrogênio, ou menos do que 300 ppm de

hidrogênio, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Em todos os pós acima mencionados, o teor total das outras impurezas não-metálicas, tais como carbono, nitrogênio ou hidrogênio, deve vantajosamente ser menos do que 500 ppm, preferivelmente menos do que 150 ppm.

Em particular, o teor de oxigênio é vantajosamente 50 ppm ou menos, o teor de hidrogênio é 50 ppm ou menos, o teor de nitrogênio é 25 ppm ou menos e o teor de carbono é 25 ppm ou menos.

O teor de impurezas metálicas é vantajosamente 500 ppm ou menos, preferivelmente 100 ppm ou menos e mais preferivelmente 50 ppm ou menos, em particular 10 ppm ou menos.

Os pós de metais adequados preferidos são, por exemplo, muitos dos pós de metais refratários que são também adequados para a produção de capacitores.

Tais pós de metais podem ser preparados por redução do composto de metal refratário com um agente redutor e preferivelmente desoxidação subsequente. O óxido de tungstênio ou o óxido de molibdênio, por exemplo, é reduzido em uma corrente de hidrogênio, em temperatura elevada. A preparação é descrita, por exemplo, em Schubert, Lassner, "Tungsten", Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nova York, 1999 ou Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1981, p. 1530.

No caso de tântalo e nióbio, a preparação é, na maioria dos casos, realizada por redução de heptafluortantalatos alcalinos e heptaflúortantalatos de metais alcalino-terrosos ou dos óxidos, tais como, por exemplo, o heptafluortantalato de sódio, o heptafluortantalato de potássio, o heptafluorniobato de sódio ou o heptafluorniobato de potássio, com um metal alcalino ou alcalino-terroso. A redução pode ser efetuada em uma fusão de sal com a adição de, por exemplo, sódio, ou na fase gasosa, o vapor de cálcio ou magnésio sendo vantajosamente usado. Também é possível misturar o composto de metal refratário com o metal alcalino ou alcalino-terroso e aquecer a mistura. Uma atmosfera de hidrogênio pode ser vantajosa. Um

grande número de processos adequados é conhecido para a pessoa versada na técnica, como são os parâmetros de processo a partir dos quais podem ser selecionadas condições de reação adequadas. Os processos adequados são descritos, por exemplo, em US 4483819 e WO 98/37249.

Após a redução, é preferivelmente realizada a desoxidação. Esta pode ser efetuada, por exemplo, misturando-se o pó de metal refratário com Mg, Ca, Ba, La, Y ou Ce e então se aquecendo, ou aquecendo-se o metal refratário na presença de um absorvedor. O pó de metal refratário é, na maior parte dos casos, então liberado dos sais do agente desoxidante usando um ácido e a água, e é secado.

É vantajoso se, quando utilizar metais para diminuir o teor de oxigênio, as impurezas metálicas puderem ser mantidas baixas.

Um processo adicional para preparar o pó puro tendo um baixo teor de oxigênio consiste na redução de um hidreto de metal refratário usando um metal alcalino-terroso como agente redutor, conforme divulgado, por exemplo, em WO 01/12364 e EP-A-1200218.

A espessura do revestimento é normalmente mais do que 0,01 mm. São preferidas as camadas com uma espessura entre 0,05 e 10 mm, mais preferidas entre 0,05 e 5 mm, ainda mais preferidas entre 0,05 e 1 mm, ainda mais preferidas entre 0,05 e 0,5 mm.

As purezas e os teores de oxigênio e hidrogênio dos revestimentos resultantes devem desviar-se não mais do que 50% e preferivelmente não mais do que 20% daqueles do pó.

Vantajosamente, isto pode ser atingido revestindo-se a superfície do substrato sob um gás inerte. O argônio é vantajosamente usado como o gás inerte porque, devido a sua densidade mais elevada do que o ar, ele tende a cobrir o objeto a ser revestido e permanecer presente, em particular quando a superfície a ser revestida estiver localizada em um vaso que impeça que o argônio escape ou descarregue e mais argônio seja continuamente adicionado.

Os revestimentos aplicados de acordo com a invenção têm uma alta pureza e um baixo teor de oxigênio e um baixo teor de hidrogênio. Van-

tajosamente, estes revestimentos têm um teor de oxigênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm e um teor de hidrogênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Em particular, estes revestimentos têm uma pureza de pelo menos 99,7%, vantajosamente de pelo menos 99,9%, em particular de pelo menos 99,95%, e um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm, e têm um teor de hidrogênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Em particular, estes revestimentos têm uma pureza de pelo menos 99,95%, em particular de pelo menos 99,995%, e um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm, e têm um teor de hidrogênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Em particular, estes revestimentos têm uma pureza de 99,999%, em particular de pelo menos 99,9995%, e um teor de menos do que 500 ppm de oxigênio, ou menos do que 300 ppm de oxigênio, em particular um teor de oxigênio de menos do que 100 ppm, e têm um teor de hidrogênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular um teor de hidrogênio de menos do que 100 ppm.

Os revestimentos de acordo com a invenção têm um teor total de outras impurezas não-metálicas, tais como o carbono, o nitrogênio ou o hidrogênio, que é vantajosamente abaixo de 500 ppm e mais preferivelmente abaixo de 150 ppm.

O revestimento aplicado tem um teor de impurezas gasosas que difere em não mais do que 50%, ou não mais do que 20%, ou não mais do que 10%, ou não mais do que 5%, ou não mais do que 1%, do teor do pó de partida com o qual foi produzido este revestimento. O termo "difere" é para ser entendido como significando, em particular, um aumento; os revestimentos resultantes devem, portanto, vantajosamente ter um teor de impurezas

gasosas que não seja mais do que 50% maior do que o teor do pó de partida.

O revestimento aplicado preferivelmente tem um teor de oxigênio que difere em não mais do que 5%, em particular não mais do que 1%, do teor de oxigênio do pó de partida e tem um teor de hidrogênio que difere em não mais do que 5%, em particular não mais do que 1%, do teor de hidrogênio do pó de partida.

Os revestimentos de acordo com a invenção preferivelmente têm um teor total de outras impurezas não-metálicas, tais como o carbono ou o nitrogênio, que é vantajosamente menos do que 500 ppm e mais preferivelmente menos do que 150 ppm. Com o processo desta invenção, podem também ser produzidas camadas com teores de impureza maiores.

Em particular, o teor de oxigênio é vantajosamente 50 ppm ou menos, o teor de hidrogênio é vantajosamente 50 ppm ou menos, o teor de nitrogênio é 25 ppm ou menos e o teor de carbono é 25 ppm ou menos.

O teor de impurezas metálicas é vantajosamente 50 ppm ou menos, em particular 10 ppm ou menos.

Em uma modalidade vantajosa, os revestimentos adicionalmente têm uma densidade de pelo menos 97%, preferivelmente maior do que 98%, em particular maior do que 99% ou 99,5%. A densidade de uma camada de 97% significa que a camada tem uma densidade de 97% do material total. A densidade do revestimento é aqui uma medida da natureza fechada e da porosidade do revestimento. Um revestimento substancialmente sem-poros, fechado, tem uma densidade de mais do que 99,5%. A densidade pode ser determinada através de análise de imagem de uma imagem da seção transversal (seção de base) de tal revestimento, ou alternativamente por pictometria com hélio. Este método é menos preferido porque, no caso de revestimentos muito densos, os poros presentes nos revestimentos que estão mais distantes da superfície não são detectados e uma porosidade menor é consequentemente medida do que existe realmente. Por meio da análise de imagem, a densidade pode ser determinada primeiramente determinando-se a área total do revestimento a ser investigado na área da imagem do micros-

cópio e relacionando-se esta área às áreas dos poros. Neste método, os poros que estiverem localizados distantes da superfície e próximos à interface com o substrato são também detectados. Uma alta densidade de pelo menos 97%, preferivelmente maior do que 98%, em particular maior do que 99% ou 99,5% é importante em muitos processos de revestimento.

Os revestimentos mostram alta resistência mecânica, a qual é causada por sua alta densidade e pela alta deformação das partículas. No caso do tântalo, portanto, as resistências são pelo menos 80 MPa, mais preferivelmente pelo menos 100 MPa, mais preferivelmente ainda pelo menos 140 MPa, quando o nitrogênio for usado como o gás com o qual o pó de metal forma uma mistura de gás-pó. Se o hélio for usado, a resistência é normalmente pelo menos 150 MPa, preferivelmente pelo menos 170 MPa, mais preferivelmente pelo menos 200 MPa e, muito mais preferida, maior do que 250 MPa.

Os artigos a serem revestidos com o processo desta invenção não estão limitados. Geralmente, todos os artigos que necessitem de um revestimento, preferivelmente um revestimento protetor contra a corrosão, podem ser usados. Estes artigos podem ser feitos de metal e/ou de material cerâmico e/ou de material plástico ou podem compreender componentes a partir destes materiais. De preferência, revestem-se as superfícies dos materiais, as quais estão sujeitas à remoção de material, por exemplo, através de desgaste, corrosão, oxidação, causticação, usinagem ou outra tensão.

De preferência, as superfícies dos materiais são revestidas com o processo desta invenção, as quais são usadas nos arredores do desgaste, por exemplo, em processos químicos em dispositivos médicos ou em implantes. Os exemplos de aparelho ou componentes a serem revestidos são os componentes usados em fábricas químicas ou em laboratórios ou em dispositivos médicos ou como implantes, tais como os vasos de reação e de mistura, os agitadores, os flanges cegos, os poços para sensores de temperatura, os alojamentos de discos de ruptura, os trocadores de calor (casco e tubos), a tubulação, as válvulas, os corpos das válvulas, os alvos de ejeção, as placas de anodos de raios X, preferivelmente os anodos de raios X rotati-

vos, e as peças das bombas.

Os revestimentos preparados com o processo desta invenção preferivelmente são usados na proteção contra a corrosão.

A presente invenção, portanto, refere-se também aos artigos feitos de metal e/ou de material cerâmico e/ou de material plástico contendo pelo menos um revestimento composto dos metais nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, ou de misturas de dois ou mais destes ou de ligas de dois ou mais destes ou de ligas com outros metais, revestimentos estes que têm as propriedades acima mencionadas.

Tais revestimentos são, em particular, revestimentos de tântalo ou nióbio.

De preferência, as camadas de tungstênio, molibdênio, titânio zircônio ou misturas de dois ou mais destes ou ligas de dois ou mais destes ou ligas com outros metais, muito preferivelmente as camadas de tântalo ou nióbio, são aplicadas por pulverização a frio à superfície de um substrato a ser revestido. Surpreendentemente, verificou-se que com os ditos pós ou misturas de pós, preferivelmente com os pós de tântalo e nióbio, possuindo um teor de oxigênio reduzido abaixo de 500 ppm e um teor de hidrogênio reduzido abaixo de 500 ppm, podem ser produzidas camadas pulverizadas a frio com taxas de deposição muito altas de mais do que 90%. Nas ditas camadas pulverizadas a frio, o teor de oxigênio e o teor de hidrogênio do metal são quase inalterados, comparados ao teor de oxigênio e ao teor de hidrogênio dos pós. Estas camadas pulverizadas a frio mostram densidades consideravelmente maiores do que as camadas produzidas por pulverização de plasma ou por pulverização a vácuo, ou do que as camadas produzidas por pulverização a frio usando pós de metais com teor de oxigênio mais elevado e/ou com teor de hidrogênio mais elevado, conforme indicado acima. Além disso, estas camadas pulverizadas a frio podem ser produzidas sem nenhuma, ou com pequena, textura, dependendo das propriedades do pó e dos parâmetros de revestimento. Estas camadas pulverizadas a frio são também objetos desta invenção.

Os pós de metais adequados, para uso nos métodos de acordo com a invenção, são também pós de metais que consistem em ligas, pseudoligas e misturas de pós de metais refratários com metais não-refratários adequados.

É, com isso, possível revestir superfícies de substratos feitos da mesma liga ou pseudoliga.

Estas incluem especialmente as ligas, as pseudoligas ou as misturas de pós de um metal selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, ou misturas de dois ou mais destes, com um metal selecionado a partir do grupo ródio, paládio, platina e ouro. Tais pós pertencem à técnica anterior, são conhecidos, em princípio, para a pessoa versada na técnica e são descritos, por exemplo, em EP-A-774315 e EP-A-1138420.

Elas podem ser preparadas por processos convencionais; por exemplo, as misturas de pós são obteníveis misturando-se homogeneamente os pós de metais pré-preparados, sendo possível para a mistura ser realizada, por um lado, antes do uso no método de acordo com a invenção ou, alternativamente, durante a produção da mistura de gás-pó. Os pós da liga são, na maior parte dos casos, obteníveis por fusão e mistura dos pares de ligação. De acordo com a invenção, podem ser usados como pós da liga também os assim chamados pós pré-ligados. Estes são pós que são produzidos misturando-se os compostos, tais como, por exemplo, os sais, os óxidos e/ou os hidretos dos pares de ligação e então os reduzindo, de modo que sejam obtidas misturas íntimas dos metais em questão. É adicionalmente possível de acordo com a invenção usar pseudoligas. As pseudoligas são entendidas como sendo materiais que são obtidos não por metalurgia de metal fundido convencional porém, por exemplo, através de moagem, sinterização ou infiltração.

Os materiais conhecidos são, por exemplo, as ligas de tungstênio/cobre ou as misturas de tungstênio/cobre, cujas propriedades são conhecidas e são listadas aqui como exemplo:

Tipo	Densidade (g/cm^3)	HB (MPa)	Condutividade elétrica (% de IACS)	Coeficiente de expansão térmica (ppm/K)	Condutividade térmica (W/m.K)
WCu10	16,8-17,2	≥2550	>27	6,5	170-180
WCu15	16,3			7,0	190-200
WCu20	15,2-15,6	≥2160	>34	8,3	200-220
WCu25	14,5-15,0	≥1940	>38	9,0	220-250
WCu30	13,8-14,4	≥1720	>42		

As ligas de molibdênio-cobre ou as misturas de molibdênio/cobre são também conhecidas, nas mesmas razões como indicadas acima.

As ligas de molibdênio-prata ou as misturas de molibdênio/prata são também conhecidas, as quais contêm, por exemplo, 10, 40 ou 65% em peso de molibdênio.

As ligas de tungstênio-prata ou as misturas de tungstênio/prata são também conhecidas, as quais contêm, por exemplo, 10, 40 ou 65% em peso de tungstênio.

As ligas de níquel-cromo ou as misturas de níquel-cromo são também conhecidas, as quais contêm, por exemplo, 80% em peso de níquel.

Estas podem ser usadas, por exemplo, em condutores de calor, corpos de esfriamento ou, em geral, em sistemas de controle da temperatura.

Também é possível usar as ligas ou as misturas de tungstênio-rênio, ou o pó de metal é uma liga tendo a seguinte composição:
de 94 a 99% em peso, preferivelmente de 95 a 97% em peso, de molibdênio, de 1 a 6% em peso, preferivelmente de 2 a 4% em peso, de nióbio, de 0,05 a 1% em peso, preferivelmente de 0,05 a 0,02% em peso, de zircônio.

Estas ligas, como os pós de metais puros tendo uma pureza de pelo menos 99,95%, podem ser usadas no reciclo ou na produção de alvos de ejeção por meio de pulverização de gás a frio.

As figuras a seguir ilustram a invenção.

A figura 1 ilustra a velocidade das partículas de Ta pulverizadas usando gases e parâmetros diferentes.

A figura 2 ilustra a resistência de TCT e a taxa de cavitação dos

revestimentos de Ta.

A figura 3 ilustra a eficiência de deposição dos pós de Ta e Nb.

A figura 4 ilustra a eficiência de deposição do Ni em diferentes temperaturas, usando N_2 e uma pressão de 3,3 MPa.

A figura 5 ilustra imagens por microscópio de luz de revestimentos de Ta não-causticados. Na figura 5a são mostrados revestimentos feitos de Ta, AMPERIT® 150, padrão, usando hélio; na figura 5b são mostrados revestimentos feitos de Ta, AMPERIT® 151, otimizado, usando nitrogênio; e na figura 5c são mostrados revestimentos feitos de Ta, AMPERIT® 151, otimizado, usando hélio.

A figura 6 ilustra imagens por microscópio de luz dos revestimentos de Ta da figura 5 que foram causticados. Os revestimentos das figuras 6a, 6b e 6c correspondem aos revestimentos das figuras 5a, 5b e 5c.

A figura 7 ilustra revestimentos de Ta pulverizados sobre aço doce após teste de corrosão. Na figura 7a é mostrado um revestimento após o teste de pulverização do sal: Ta, padrão, He, após 168 h; na figura 7b é mostrado um revestimento após o teste de pulverização do sal: Ta, otimizado, N_2, após 1008 h; na figura 7c é mostrada a superfície de um revestimento após um teste de emergir (28 dias, HCl a 20%, 70°C): Ta, otimizado, N_2; e na figura 7d é mostrada a seção transversal do revestimento da figura 7c dentro da área de teste.

Na tabela a seguir são caracterizados os pós usados nos Exemplos.

	Ta Padrão	Ta otimizado	Nb otimizado	Ni padrão	Ni otimizado
AMPERIT®	150 fundido	151 fundido	161 fundido	175 Atomizado com água	176 Atomizado com gás
Tamanho do grão (μm)	45/15, 38/10, 25/5	30/10	30/10	45/15, 25/5	30/10 μm
Pureza	mín. 99,9	mín. 99,95	mín. 99,9	mín. 99,9	mín. 99,9
Oxigênio (ppm)	1300-1600	< 300	< 800	~ 1800	< 300
Hidrogênio (ppm)	< 100	< 50	< 50	---	---

Exemplos

Produção dos revestimentos

Os revestimentos de tântalo e nióbio foram produzidos. Os pós de metais usados são indicados na tabela acima. Estes pós estão comercialmente disponíveis da H.C. Starck GmbH & Co.KG em Goslar.

Foram obtidos revestimentos muito fortes e densos, os quais exibiram baixa porosidade e excelente adesão aos substratos em questão. As densidades de vazão estavam entre 11 e 21 g/s*cm^2.

Os resultados dos experimentos são mostrados nas figuras.

O sistema foi operado em pressões de fornecimento de gás de até 3,4 MPa e temperaturas do gás de até 600°C. O nitrogênio e o hélio foram usados como gases de processo. Nestas condições, as vazões eram cerca de 80 m^3/h para o N_2 e 190 m^3/h para o He. Devido a esta densidade menor, podem ser obtidas velocidades de gás e de partícula significativamente maiores usando o hélio (Figura 1). A pressão do gás deve ser ajustada para pelo menos 3 MPa e a temperatura do gás para 600°C. Além disso, as partículas de pó foram aquecidas em uma pré-câmara quase até a temperatura do gás. Em muitos casos, este preaquecimento pode aumentar crucialmente a ductilidade da fusão dura e alta.

Observou-se um aumento considerável na eficiência de deposição quando foi usado o pó de Ta otimizado, com teores de oxigênio muito menores de cerca de 250 ppm e teores de hidrogênio baixos de menos do que 50 ppm. Com a deposição tanto de nitrogênio quanto de hélio, obtiveram-se valores da eficiência acima de 90%.

O comportamento de corrosão dos revestimentos pulverizados usando ambos os gases He e N_2 mostrou ser comparável. Com ambos os gases podem ser produzidos revestimentos completamente densos que proporcionam uma proteção efetiva contra a corrosão. Após 1000 h no teste de pulverização do sal, bem como após 28 dias exposto a uma solução a 20% de HCl, a 70°C, mesmo um revestimento de Ta de 90 μm de espessura não mostra nenhuma indicação de corrosão do substrato de aço doce. No ácido clorídrico, até a taxa de degradação do revestimento de Ta estava abaixo do

limite de detecção de 0,01 mm/a.

As mesmas medidas de otimização foram efetuadas para o Nb, o qual é muito similar ao Ta em termos de suas propriedades químicas e metalúrgicas. O teor de oxigênio foi significativamente reduzido e a distribuição de tamanho dos grãos foi ajustada. Os testes de pulverização mostram que, com o pó de nióbio otimizado AMPERIT® 161, podem também ser gerados revestimentos muito densos. As partículas de pulverização exibem um alto grau de deformação, bem como uma boa ligação. Também a eficiência de deposição pôde ser aumentada de 60 para mais de 90% por estas otimizações.

Com o Ni como um exemplo, é mostrado que podem ser efetuadas, com êxito, modificações muito similares para os metais não-refratários, também. Geralmente os pós de Ni para a pulverização térmica são produzidos por atomização com água, resultando em uma morfologia parcialmente irregular de tal pó. Devido ao processo de fabricação, os pós de Ni atomizados com água contêm um teor de oxigênio alto de cerca de 0,18% em peso. O pó otimizado foi produzido por atomização com gás e contém somente 180 ppm de oxigênio, que é somente 10% comparado ao pó atomizado com água. Além disso, as partículas de pós são predominantemente esféricas. Os testes de pulverização ilustram que, para ambos os pós, a eficiência de deposição eleva-se quando a temperatura do gás é aumentada. Entretanto, a eficiência de deposição é aproximadamente 20% maior quando o pó de Ni otimizado AMPERIT® 176 é usado e atinge valores de mais do que 90% a 600°C. Os revestimentos pulverizados a partir deste pó otimizado exibem uma densidade maior e as partículas mostram uma deformação maior, bem como uma melhor ligação uma à outra.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de aplicar revestimentos às superfícies, em que um fluxo de gás forma uma mistura de gás-pó com um pó de um material selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, ou misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com pelo menos dois deles ou com outros metais, o pó tem um tamanho de partícula de 0,5 a 150 μm, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, em que uma velocidade supersônica é conferida ao fluxo de gás e o jato de velocidade supersônica é dirigido para a superfície de um objeto.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o pó é adicionado ao gás em uma quantidade tal que se assegura uma densidade de vazão das partículas de 0,01 a 200 g/s cm^2, preferivelmente 0,01 a 100 g/s cm^2, muito preferivelmente 0,01 g/s cm^2 a 20 g/s cm^2, ou mais preferido de 0,05 g/s cm^2 a 17 g/s cm^2.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pulverização compreende as etapas de:

- proporcionar um orifício de pulverização adjacente a uma superfície a ser revestida por pulverização;

- proporcionar ao orifício de pulverização um pó de um material particulado, escolhido a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com um outro metal ou outros metais, o pó tendo um tamanho de partícula de 0,5 a 150 μm, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, o dito pó estando sob pressão;

- proporcionar um gás inerte sob pressão ao orifício de pulverização para estabelecer uma pressão estática no orifício de pulverização e proporcionar uma pulverização do dito material particulado e gás sobre a superfície a ser revestida; e

- localizar o orifício de pulverização em uma região de baixa pressão ambiente que seja menor do que uma atmosfera e que seja substancialmente menor do que a pressão estática no orifício de pulverização, para proporcionar aceleração substancial da pulverização do dito material particulado e gás sobre a dita superfície a ser revestida.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a pulverização é efetuada com uma pistola de pulverização a frio e o alvo a ser revestido e a pistola de pulverização a frio são colocados dentro de uma câmara a vácuo, em pressões abaixo de 80 kPa, preferivelmente entre 0,1 e 50 kPa, e mais preferidas entre 2 e 10 kPa.

5. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que a velocidade do pó na mistura de gás-pó é de 300 a 2000 m/s, preferivelmente de 300 a 1200 m/s.

6. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que as partículas de pós que atingem a superfície do objeto formam um revestimento.

7. Método de acordo com uma ou mais reivindicações 1 a 6, em que o revestimento aplicado tem um tamanho de partícula de 10 a 50 μm.

8. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o pó de metal tem impurezas gasosas de 10 a 1000 ppm, com base no peso.

9. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o pó de metal tem um teor de oxigênio de menos do que 300, em particular menos do que 100 ppm.

10. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o pó de metal tem um teor de hidrogênio de menos do que 300, em particular menos do que 100 ppm.

11. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o revestimento aplicado tem um teor de oxigênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular menos do que 100 ppm e um teor de hidrogênio de menos do que 500, ou menos do que 300, em particular menos do que 100 ppm.

12. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o revestimento aplicado tem um teor de impurezas gasosas que difere em não mais do que 50% do teor do pó de partida.

13. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o revestimento aplicado tem um teor de impurezas gasosas que difere em não mais do que 20%, ou não mais do que 10%, ou não mais do que 5%, ou não mais do que 1%, do teor do pó de partida.

14. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o revestimento aplicado tem um teor de oxigênio e um teor de hidrogênio que diferem em não mais do que 5%, em particular em não mais do que 1%, do teor de oxigênio e do teor de hidrogênio do pó de partida.

15. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que o teor de oxigênio do revestimento aplicado não é mais do que 300 ppm e em que o teor de hidrogênio do revestimento aplicado não é mais do que 300 ppm.

16. Método de acordo com as reivindicações 9 e 10, em que o revestimento de metal aplicado consiste em tântalo, nióbio ou níquel.

17. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que a espessura do revestimento é de 10 μm a 10 mm ou de 50 μm a 5 mm.

18. Método de acordo com uma ou mais reivindicações precedentes, em que as camadas são aplicadas por pulverização a frio à superfície de um objeto a ser revestido, preferivelmente camadas de tântalo ou nióbio.

19. Uso de um pó de um material selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, ou misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com pelo menos dois deles ou com outros metais, pó este que tem um tamanho de partícula de 150 μm ou abaixo, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, em um método como definido em uma ou mais reivindicações 1 a 18.

20. Uso de acordo com a reivindicação 19, em que o pó de metal é uma liga tendo a seguinte composição: de 94 a 99% em peso, preferivelmente de 95 a 97% em peso de molibdênio, de 1 a 6% em peso, preferivelmente de 2 a 4% em peso de nióbio, de 0,05 a 1% em peso, preferivelmente de 0,05 a 0,02% em peso de zircônio.

21. Uso de acordo com a reivindicação 19, em que o pó de metal é uma liga, pseudoliga ou mistura de pós de um metal refratário selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio e zircônio com um metal selecionado a partir do grupo cobalto, níquel, ródio, paládio, platina, cobre, prata e ouro.

22. Uso de acordo com a reivindicação 19, em que o pó de metal consiste em uma liga de tungstênio-rênio.

23. Uso de acordo com a reivindicação 19, em que o pó de metal consiste em uma mistura de um pó de titânio com um pó de tungstênio ou um pó de molibdênio.

24. Revestimento de metal sobre um objeto moldado, obtenível por um método como definido em uma ou mais reivindicações 1 a 18.

25. Camada pulverizada a frio de tungstênio, molibdênio, titânio zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, misturas de dois ou mais deles ou de ligas de dois ou mais deles ou de ligas com outros metais possuindo um teor de oxigênio abaixo de 500 ppm e um teor de hidrogênio abaixo de 500 ppm.

26. Camada pulverizada a frio de acordo com a reivindicação 25, em que a camada é feita de tântalo, nióbio ou níquel.

27. Objeto revestido compreendendo pelo menos uma camada dos metais nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, mistura de dois ou mais deles ou ligas de dois ou mais deles ou ligas com outros metais, que é obtido usando um método como definido em uma ou mais reivindicações 1 a 18.

28. Objeto revestido como definido na reivindicação 27, em que o objeto revestido é feito de metal e/ou de material cerâmico e/ou de material plástico ou compreende componentes de pelo menos um destes materiais.

29. Objeto revestido como definido na reivindicação 27 ou 28, em que o objeto revestido é um componente usado em fábricas químicas ou em laboratórios ou em dispositivos médicos ou como implantes, preferivelmente um vaso de reação e/ou de mistura, um agitador, um flange cego, um poço para sensor de temperatura, um disco de ruptura, um alojamento de disco de ruptura, um trocador de calor (casco e/ou tubo), uma tubulação, uma válvula, um corpo da válvula, um alvo de ejeção, uma placa de anodo de raios X, preferivelmente um anodo de raios X rotativo, e uma peça da bomba.

30. Uso de um revestimento de metal sobre um objeto moldado, obtenível por um método como definido em uma ou mais reivindicações 1 a 18, como um revestimento de proteção contra a corrosão.

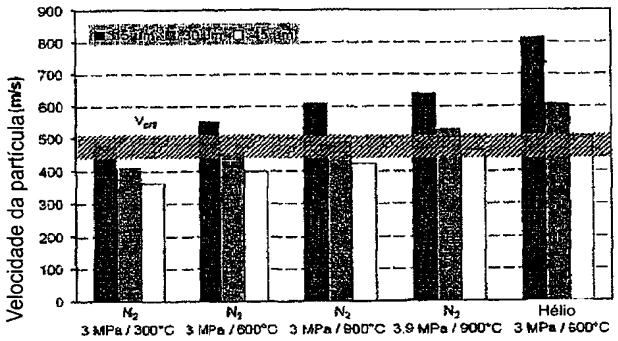


Fig 1

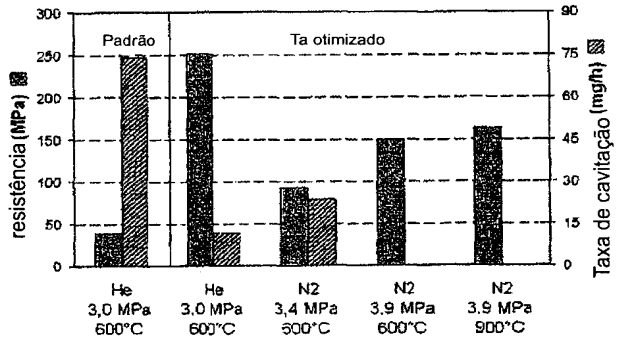


Fig 2

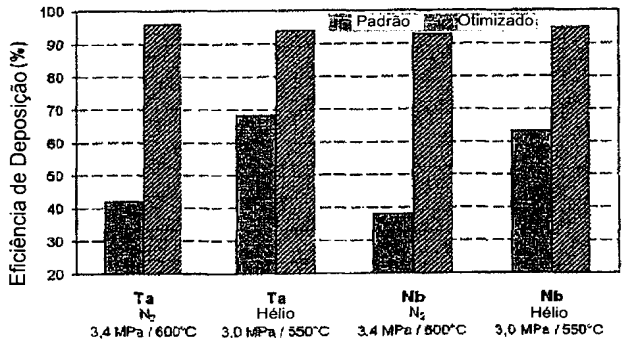


Fig 3

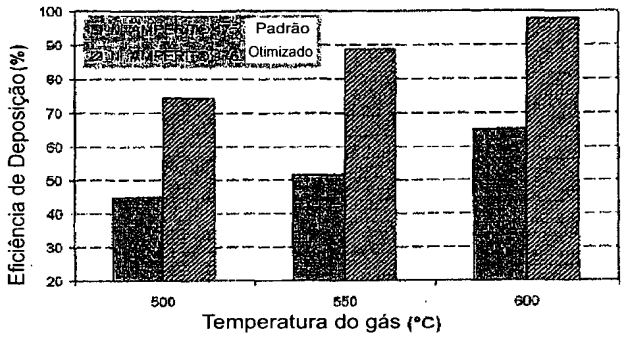


Fig 4

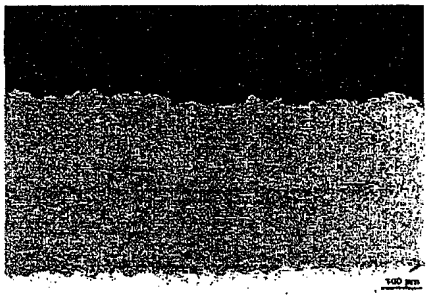


Fig 5a

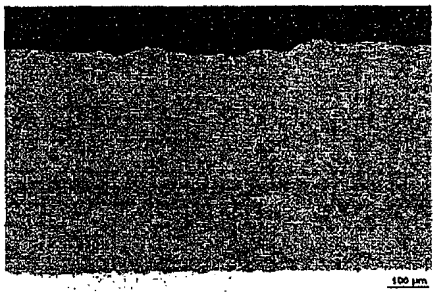


Fig 5b

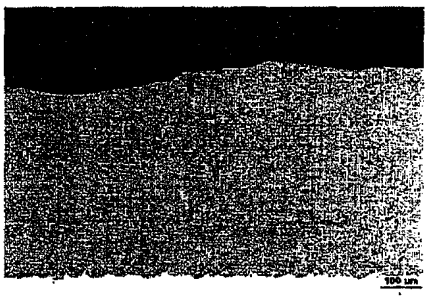


Fig 5c

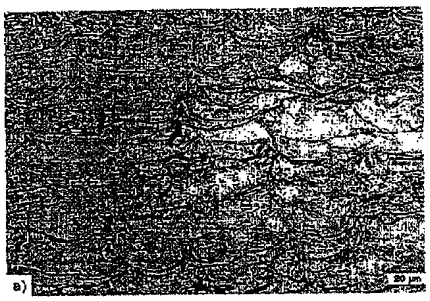


Fig 6a

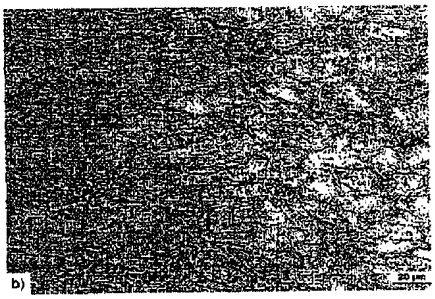


Fig 6b

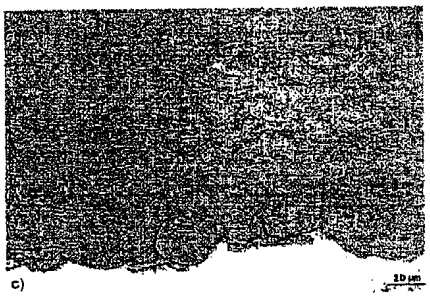


Fig 6c

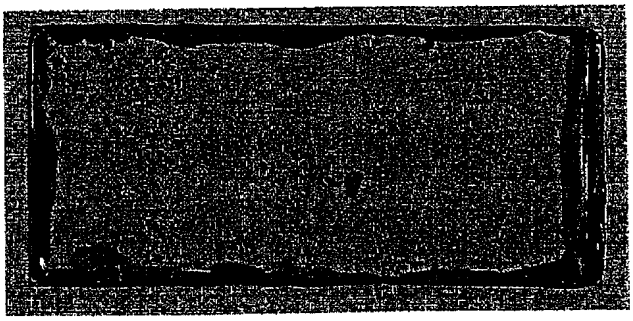


Fig 7a

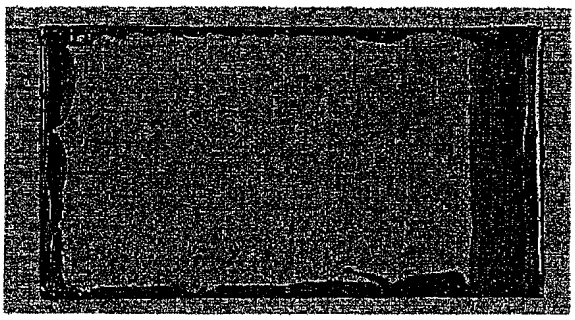


Fig 7b

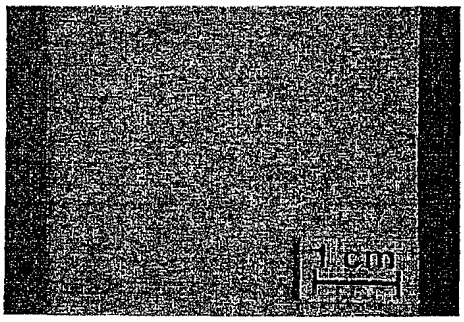


Fig 7c

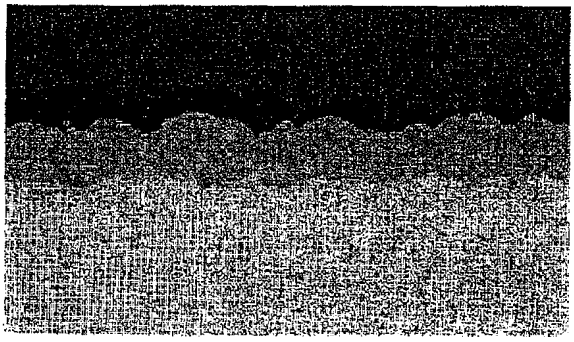


Fig 7d

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA REVESTIR UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO E PRODUTO REVESTIDO".**

A presente invenção refere-se a um método de aplicar revestimentos às superfícies, em que um fluxo de gás forma uma mistura de gás-pó com um pó de um material selecionado a partir do grupo que consiste em nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio, titânio, zircônio, níquel, cobalto, ferro, cromo, alumínio, prata, cobre, misturas de pelo menos dois deles ou suas ligas com pelo menos dois deles ou com outros metais, o pó tem um tamanho de partícula de 0,5 a 150 μm, um teor de oxigênio de menos do que 500 ppm de oxigênio e um teor de hidrogênio de menos do que 500 ppm, em que uma velocidade supersônica é conferida ao fluxo de gás e o jato de velocidade supersônica é dirigido para a superfície de um objeto. Os revestimentos preparados são usados, por exemplo, como revestimentos de proteção contra a corrosão.