



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

(11) PI 0803100-2 B1



(22) Data do Depósito: 21/05/2008

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO DE ÍONS DE PLASMA E FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO E APARELHO PARA REVESTIMENTO DE ÍONS DE PLASMA

(51) Int.Cl.: C23C 16/00; C23F 1/00.

(30) Prioridade Unionista: 23/05/2007 US 11/752,787.

(73) Titular(es): SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE.

(72) Inventor(es): RONGHUA WEI; CHRISTOPHER RINCON; JAMES H. ARPS.

(86) Pedido PCT: PCT US2008064344 de 21/05/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/147804 de 04/12/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/12/2008

(57) Resumo: PROCESSAMENTO DE ÍONS DE IMERSÃO DE PLASMA PARA REVESTIMENTO DE SUBSTRATOS OCOS. A revelação presente refere-se a um aparelho e método para deposição de íons de plasma e formação de revestimento. Uma câmara de vácuo pode ser provida formada por um substrato oco tendo um comprimento, diâmetro e superfície interior. Um plasma pode ser formado dentro da câmara enquanto aplicando uma polarização negativa ao substrato oco para atrair os íons do plasma para a superfície interior do substrato oco para depositar os íons sobre a superfície interior e formando um revestimento. O revestimento pode ter um Valor de Dureza Vickers (Hv) de pelo menos 500.

“MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO DE ÍONS DE PLASMA E FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO E APARELHO PARA REVESTIMENTO DE ÍONS DE PLASMA”

Referência Cruzada aos Pedidos Relacionados

[001] O presente pedido reivindica o benefício da data de depósito do pedido U. S. No. 11/752.787 depositado em 23 de maio de 2007, os ensinamentos deste são aqui incorporados por referência.

Campo

[002] Esta revelação refere-se a um aparelho e métodos para revestir superfícies interiores de substratos ocos que podem ter relações de aspectos relativamente altas (L/D) por meio de processamento de íons de plasma que pode então prover um revestimento resistente ao desgaste de dureza relativamente alta.

Antecedentes

[003] Óleo bruto é uma substância de ocorrência natural incluindo uma mistura complexa de hidrocarbonetos de vários comprimentos. Óleo bruto pode ser encontrado em formações de pedras porosas ou misturado na areia nos estratos superiores da crosta terrestre. O óleo bruto pode ser armazenado em reservatórios do qual o óleo pode ser extraído. Uma vez extraído, o óleo bruto pode ser transportado para vários destinos através de oleodutos. Porém, os oleodutos podem estar sujeitos ao acúmulo de materiais e desgaste. Por exemplo, ceras contidas no óleo bruto e hidratos formados em uma interface de água/óleo podem acumular-se nos oleodutos resultando em oclusões que podem necessitar de limpeza e podem possivelmente até mesmo parar a produção. Além disso, desgaste pode ocorrer, por exemplo, devido à fricção gerada pelo fluxo do óleo bruto no oleoduto ou substância particulada que pode estar presente no óleo bruto.

[004] O mesmo pode ser verdade para outros oleodutos de transporte também. Por exemplo, oleodutos de escala relativamente grande podem transportar água, salmoura ou esgoto em distâncias relativamente longas. Oleodutos de escala menor podem transportar materiais ao longo de uma fábrica, tal como polímero, pelotas, grãos ou compostos químicos, etc. Dependendo dos materiais transportados, muitos destes oleodutos podem experimentar problemas similares com respeito ao desgaste e acúmulo de materiais.

Sumário

[005] Em uma primeira modalidade exemplar, a revelação presente refere-se a um método para deposição de íons de plasma e formação de revestimento. O método inclui fornecer uma câmara de vácuo de um substrato oco tendo um comprimento, diâmetro e superfície interior e reduzir a pressão na câmara e introduzir um gás precursor. Este pode depois ser seguido gerando um plasma dentro da câmara e aplicando uma polarização negativa ao substrato oco para atrair os íons do plasma para a superfície interior do substrato oco para formar um revestimento. O revestimento pode ter um Valor de Dureza Vickers (Hv) de pelo

menos 500.

[006] Em outra modalidade exemplar, a revelação presente pode novamente corresponder a um método para deposição de íons de plasma e formação de revestimento inicialmente fornecendo uma câmara de vácuo de um substrato oco tendo um comprimento, diâmetro e superfície interior incluindo um eletrodo que se estende ao longo de todo ou uma porção do comprimento do substrato oco. Este pode depois ser seguido reduzindo a pressão na câmara e introduzindo um gás precursor e gerando um plasma dentro da câmara. Pode-se depois novamente aplicar uma polarização negativa ao substrato oco para atrair os íons do plasma para a superfície interior do substrato oco para formar um revestimento.

[007] Em uma forma de aparelho exemplar, a revelação presente refere-se a um aparelho para revestimento de íons de plasma incluindo um substrato oco eletricamente condutivo tendo um comprimento, um diâmetro e superfície interior capaz de incluir volume. Uma entrada de gás pode depois ser fornecido que é capaz de prover um ou mais gases precursores ao volume incluso em que o um ou mais gases precursores são capazes de formar um plasma. O aparelho pode também incluir um dispositivo para evacuar o volume para um nível de pressão selecionado junto com um dispositivo de fonte de alimentação capaz de fornecer uma tensão pulsada para negativamente polarizar o substrato oco para formar íons de plasma e atrair os íons para superfície interior do substrato oco.

Breve descrição dos Desenhos

[008] A descrição detalhada abaixo pode ser melhor entendida com referência às figuras em anexo que são fornecidas para propósitos ilustrativos e não são para ser consideradas como limitando qualquer aspecto da invenção.

[009] FIGS. 1a-d ilustram substratos ocios exemplares.

[010] FIG. 2 ilustram um dispositivo de processamento de íons de imersão de plasma exemplar.

[011] FIG. 3 ilustra outro dispositivo de processamento de íons de imersão de plasma exemplar ilustrando a colocação de um eletrodo dentro do substrato oco.

[012] FIG. 4 é um fluxograma exemplar identificando o método de formar um revestimento em um substrato tubular.

Descrição Detalhada

[013] A revelação presente refere-se a um revestimento e a aplicação do mesmo, em que o revestimento pode ser resistente ao acúmulo de materiais e desgaste. Os revestimentos podem corresponder ao que pode ser denominado um revestimento de carbono semelhante a diamante (DLC) (isto é um revestimento formado de carbono amorfo) que pode ser aplicado por um processo de revestimento de plasma sobre as superfícies dos substratos ocios, e em particular, uma superfície interior. Tais revestimentos podem ser utilizados em oleodutos e outras aplicações que podem depois impedir ou reduzir o acúmulo de materiais ou desgaste.

[014] Um substrato oco pode ser entendido aqui como um substrato inicialmente tendo superfícies exteriores e interiores expostas que podem definir alguma quantidade de volume interior e que podem também ter uma relação de aspectos relativamente alta (AR). A relação de aspectos pode ser entendida como a relação de comprimento (L) para o diâmetro (D) do substrato, ou L/D. Objetos tendo uma relação de aspectos relativamente alta aqui podem ter uma relação de comprimento para área de corte transversal de dois ou mais, incluindo todos os valores e incrementos na faixa de cerca de 2 a cerca de 3.000. Por exemplo, os objetos aqui podem ter uma relação de aspectos de maior ou igual a 10. Como pode ser apreciado, portanto, tais relações de aspectos podem definir uma estrutura tal como uma seção de cano que pode ter, por exemplo, comprimentos até 7,62 metros (25 pés) incluindo todos os valores e incrementos dentro da mesma, em diâmetros de cerca de 7,6 cm a 25,4 cm (3-10 polegadas). Portanto, pode ser apreciado que pode-se convenientemente utilizar um cano tendo um comprimento de cerca de 6,10 metros (20 pés) a cerca de 10,2 cm (4 polegadas) de diâmetro que portanto define uma relação de aspectos exemplar de pelo menos 60 ou mais alta.

[015] Os substratos ocos aqui, como explicado completamente abaixo, podem também ser aqueles que podem definir toda ou uma porção de uma câmara de vácuo, cuja câmara de vácuo pode depois conter o plasma formado (gás ionizado) para propósitos de revestimento. O substrato oco que define a câmara de vácuo pode depois por si só ser eletricamente polarizado em uma quantidade adequada para atrair íons de plasma (por exemplo, íons positivos ou I^+) para uma formação do revestimento.

[016] Vistas exemplares de substratos ocos adequados para revestimento de plasma aqui são ilustradas nas FIGS. 1a-1c. Deveria ser apreciado que embora um substrato tubular em geral oco 10 possa ser formado ao redor de um eixo geométrico só A como ilustrado na FIG. 1a, o substrato tubular pode ser formado ao redor de eixo geométrico múltiplo A1, A2, A3 como também aqueles ilustrados nas FIGS. 1b e 1c. Além disso, os substratos ocos podem ter uma área de corte transversal simples, como ilustrada nas FIGS. 1a-1c, como também áreas de corte transversal diferentes, CA1, CA2, ao longo de um comprimento ou porções do substrato oco, como ilustrado na FIG. 1d. Os substratos tubulares podem incluir metais e ligas de metal, tais como metais com base em ferro incluindo aço, aço inoxidável ou aço de carbono, alumínio, ligas de alumínio, etc. Além disso, metalóides ou cerâmicas podem ser utilizados também tais como silício. Alguns materiais de polímero podem também ser utilizados, porém, seleção dos materiais pode ser sensível aos parâmetros do processo de revestimento observado aqui.

[017] FIG. 2 ilustra um aparelho ou sistema exemplar 200 para aplicar revestimentos em uma porção interior de um substrato oco de relação de aspectos relativamente alta. Especificamente, um substrato tubular 202 pode ser montado entre dois isoladores 204. Os

isoladores 204 podem ser fixados em um encaixe/acoplamento de multi-portas 206 formado de material metálico que pode fornecer comunicação fluida entre a porção interior do objeto tubular e um sistema de vácuo 208 e um sistema de provisão de gás 210. Deveria ser apreciado que o sistema de vácuo 208 e sistema de provisão de gás 210 podem ser fornecidos em uma ou ambas extremidades do substrato tubular (conforme ilustrado). Além disso, embora mostrado em configuração em geral horizontal, é contemplado aqui que o substrato oco 202 pode ser posicionado verticalmente (isto é, em um ângulo de entre cerca de 45-90 graus com respeito a um plano horizontal). Em tal configuração, pode ser apreciado que a configuração vertical pode proporcionar que a fuligem de carbono ou outros tipos de subprodutos, desenvolvidos durante a formação do plasma, podem cair mais livremente para o fundo do substrato oco e podem ser mais facilmente removidos do sistema.

[018] Para evacuar o substrato tubular 202 o sistema de vácuo 208 pode ser provido em comunicação fluida com a porção interior do objeto tubular 202. O sistema de vácuo 208 pode incluir, por exemplo, uma bomba de transferência de momento 212 e um deslocamento positivo, isto é, bomba mecânica 214. Bombas de transferência de momento exemplares podem incluir bombas de difusão ou bombas turbomoleculares. Uma ou mais válvulas podem ser posicionadas entre o sistema de vácuo 208 e o objeto tubular. Como presentemente ilustrado, as válvulas podem incluir uma válvula reguladora de pressão 216 e uma válvula de gaveta 218. Deveria ser apreciado que várias outras válvulas podem ser utilizadas conforme pode ser necessário pelos requerimentos do sistema.

[019] Como observado acima, gases podem ser providos ao objeto tubular 202 por meio de um sistema de provisão de gás 210 que pode também estar presente em ambas as extremidades do substrato oco, ou em uma extremidade do mesmo, e que pode incluir uma porta de entrada de gás 222. Gases podem ser alimentados, portanto de um ou mais dispositivos de armazenamento 224 para a porta de entrada de gás 222. Uma ou mais válvulas e/ou reguladores 226 podem ser fornecidos entre o dispositivo de armazenamento 224 e a porta de entrada de gás 222 auxiliando no controle do fluxo e pressão do gás no sistema 200. Além disso, um medidor de pressão 228 pode ser posicionado no encaixe/acoplamentos de multi-portas 206 em uma ou ambas extremidades do substrato tubular. O medidor de pressão 228 pode possibilitar a medição da pressão do sistema, cujas medições podem ser depois usadas para ajustar ou manter a pressão do sistema em uma faixa desejada ou em um valor desejado. Conseqüentemente, o controle da pressão e/ou fluxo de gás pode ser fornecido manualmente ou por um sistema automatizado de retro-alimentação.

[020] Uma fonte de alimentação DC de pulsação de tensão relativamente alta 230 pode ser conectada ao substrato oco 202 como ilustrado que pode depois proporcionar que o substrato oco seja polarizado com uma tensão negativa de forma que esta possa atrair íons do plasma para a superfície interna do substrato, em que os íons podem depois

simultaneamente encontrados na superfície interna para formar um revestimento como explicado completamente abaixo. Os pulsos de tensão podem ser menores ou iguais a cerca de 10kV. A frequência do pulso pode ser cerca de 100 Hz a cerca de 20 kHz, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta, em uma largura de pulso de cerca de 5 microssegundos a cerca de 40 microssegundos, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta.

[021] Além disso, com atenção à FIG. 3, o eletrodo 330 pode ser configurado de modo que este possa ser aterrado ou ser positivamente polarizado e configurado para opor-se à superfície interna do substrato tubular 302. Isto pode depois prover formação de plasma relativamente mais uniforme dentro do substrato oco como também revestimento de íon relativamente mais uniforme da superfície interna do substrato oco. Pode ser apreciado, portanto, que a FIG. 3 pode incluir todas as características ilustradas da FIG. 2 para regular a formação de plasma em que o eletrodo 330 pode ser especificamente colocado ao redor do centro do substrato oco que pode ser descrito, portanto como um eletrodo do tipo central. Além disso, é contemplado aqui que o eletrodo 330 pode ser em si oco com uma ou uma pluralidade de aberturas espaçadas de forma que este possa prover uma via para os gases precursores do plasma percorrerem o comprimento de tal eletrodo oco e ser mais uniformemente distribuídos dentro de um substrato oco dado. Tal eletrodo oco pode ter um diâmetro de até cerca de 1,27 cm (0,50”), incluindo todos os valores e faixas dentro desta. Por exemplo, o eletrodo oco pode ter um diâmetro de cerca de 0,63 cm (0,25”) a cerca de 1,27 cm (0,50”). Além disso, como observado acima, no evento do substrato oco ser verticalmente posicionado, este pode fornecer uma configuração mais conveniente para assegurar que o eletrodo oco pode atravessar ao longo do comprimento inteiro do substrato sem contatar a superfície interna e sem a necessidade de suporte interino.

[022] Um método exemplar de formar um revestimento resistente a desgaste em um substrato oco é ilustrado em seguida na FIG. 4. Como uma etapa inicial e opcional 410, a superfície interior do substrato oco pode sofrer limpeza por ejeção na presença de um plasma de gás inerte ou hidrogênio. Este pode então substancialmente remover aqueles contaminantes (por exemplo, óxidos de superfície e contaminantes orgânicos) da superfície interna que pode depois fornecer uma habilidade melhorada para passar pelo revestimento de íons. Referência a óxidos de superfície pode ser entendida aqui como compostos contendo oxigênio, tais como um óxido de metal (por exemplo, óxido de alumínio). Pode ser apreciado, portanto que a etapa de limpeza pode envolver a introdução de um gás inerte, tais como argônio, ou uma combinação de argônio (Ar) e um gás reativo tal como hidrogênio, para uma pressão de cerca de 66.7 mPa to 13.3 Pa (0,5 a cerca de 100 militorr (mTorr)) incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Como aludido acima, uma frequência de pulso de cerca de 100 Hz a cerca de 20 kHz pode ser aplicada, em uma largura de pulso de cerca de 5 microssegundos a cerca de 40 microssegundos, para negativamente polarizar o duto até cerca de 10

kV com respeito ao chão, durante um período de até cerca de 60 minutos, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Por exemplo, foi observado útil negativamente polarizar o duto para cerca de 4 kV durante um período de cerca de 30 minutos. Os íons de argônio podem depois ser atraídos para a superfície interna para assim fornecer limpeza por ejeção, em que, por exemplo, cerca de 75-100% dos óxidos de superfície podem ser removidos.

[023] A superfície interior do substrato oco pode também ser opcionalmente fornecida com um revestimento de ligação de precursor que pode ser aplicado como uma camada de acoplamento amorfo (não-cristalino) como entre a superfície metálica e camadas de revestimento externas 420. Referência à camada de acoplamento é referência à característica que o revestimento de ligação de precursor pode melhorar a resistência de ligação como entre a camada de revestimento e a superfície de substrato. Precursores adequados contendo silício incluem, por exemplo, compostos de silano, que podem ser entendidos como o análogo de silício de um hidrocarboneto de alcano da fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, em que n é um número inteiro e pode ter um valor de 1-10. Por exemplo, um composto de silano adequado pode incluir, portanto tetraidreto de silício (SiH_4). O composto de silano pode também incluir funcionalidade alifática e/ou aromática substituída, por exemplo, trimetilsilano $[\text{SiH}(\text{CH}_3)_3]$. Similar ao acima, a camada de ligação pode ser aplicada à frequência de pulso de cerca de 100 Hz a cerca de 20 kHz pode ser aplicada, em uma largura de pulso de cerca de 5 microssegundos a cerca de 40 microssegundos, para negativamente polarizar o duto até cerca de 10 kV com respeito ao chão, durante um período de até cerca de 60 minutos, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Por exemplo, foi observado útil para negativamente polarizar o duto a cerca de 4 kV durante um período de cerca de 15 minutos.

[024] Queira ou não as duas etapas acima sejam aplicadas, a superfície interna do substrato oco, isto é, uma superfície interna sem limpeza por ejeção e/ou um revestimento de ligação de precursor, pode depois ser exposta a um plasma contendo um ou mais precursores gasosos inorgânicos ou orgânicos que podem ser entendidos como qualquer gás capaz de formar um plasma de íons e que pode depois fornecer um revestimento resistente ao desgaste de superfície interna de uma espessura e dureza desejadas 430. Os revestimentos podem ser aplicados em toda ou uma porção da superfície interna do substrato oco, e podem ser relativamente uniformes em espessura, isto é, onde tal revestimento não variar em espessura por mais que cerca de +/- 20% ao longo do comprimento de um substrato oco dado.

[025] Os revestimentos podem também exibir um Valor de Dureza Vickers (Hv) de 500 ou maior, incluindo todos os valores e incrementos na faixa de 500 a 3000 (Hv). Como aludido acima, portanto, os revestimentos aqui podem ser entendidos incluir, mas não são limitados a, aqueles revestimentos que são denominados revestimentos de carbono semelhante a diamante (DLC) que podem ser entendidos aqui como revestimento que contém alguma quantidade de carbono amorfo. Além disso, tais revestimentos podem incluir aqueles

que podem exibir um coeficiente de deslizamento seco (cinético) de fricção (μ_k) na faixa de 0,01 a 0,2, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Além disso, os revestimentos podem exibir uma resistividade elétrica na faixa de cerca de 10×10^6 a 10×10^{14} ohm/cm, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Os revestimentos podem ser aplicados em espessuras na faixa de cerca de 0,1 a 15 microns, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Os revestimentos também podem exibir um ângulo de contato com água (CA) na faixa de 60° a 110° , incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. O ângulo de contato pode ser entendido como a forma de uma gotícula de água líquida enquanto repousa em uma superfície sólida. O ângulo de contato é o ângulo medido entre uma linha tangente no limite da gota e da superfície sólida. Tais ângulos de contato indicam que as camadas de revestimento aqui são relativamente hidrofóbicas (isto é, elas fornecem uma superfície relativamente não-polar que não interage bem com as moléculas polares tais como água).

[026] Gases precursores exemplar adequados para formação do revestimento referido acima na superfície interior do substrato oco podem incluir compostos de hidrocarboneto (isto é, compostos contendo carbono e hidrogênio que possam ser fornecidos como um gás) tais como acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4) e/ou metano (CH_4) etc., que podem ser usados sozinhos ou em combinação com gases precursores contendo um elemento inorgânico acima, tais como os compostos de silano observados (Si_nH_{2n+2}), carboneto de silício (SiC), compostos de silano incluindo hexametildissiloxano de funcionalidade alifática e/ou aromática substituída (HMDSO ou $(CH_3)_3Si-(CH_3)_3$), trimetil silano (3 MS ou $SiH(CH_3)_3$), ou outros tipos de gases orgânicos (contendo carbono) tais como perfluoropropano ($CF_3-CF_2-CF_3$) e/ou hexafluoroetano (CF_3-CF_3) e combinações dos mesmos. Ainda também, outros gases precursores exemplares podem incluir gases orgânicos contendo Cr tais como cromo de hexacarbonila ($Cr(CO)_6$) e/ou gases contendo Ti tais como Tetraquis titânio ($Ti[N(CH_3)_2]_4$).

[027] Os revestimentos observados acima podem ser formados em toda de uma porção da superfície interior de uma parte oca tal como parte oca 202 ilustrada na FIG. 1. Mais especificamente, um vácuo pode ser desenvolvido primeiro dentro da parte oca 202 para valor de ou abaixo de cerca de 10^{-5} Torr (0.00133 mPa). Os gases referidos acima podem depois ser introduzidos a uma taxa de fluxo de cerca de 0,5 a 200 centímetros cúbicos padrão por minuto (sccm) enquanto obtendo uma pressão de cerca de 66.7 mPa to 13.3 Pa (0,5 a cerca de 100 militorr), incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Por exemplo, os gases podem ser introduzidos a um fluxo de cerca de 25-75 sccm para obter uma pressão de cerca de 15-35 militorr que é substancialmente uniforme ao longo dos substratos ocos observados acima. A camada de revestimento pode depois ser aplicada a uma frequência de pulso de cerca de 100 Hz a cerca de 20 kHz, uma largura de pulso de cerca de 5 microssegundos a cerca de 40 microssegundos que pode negativamente polarizar novamente o duto até cerca

de 10 kV com respeito ao chão, durante um período de até cerca de 1500 minutos, incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Além disso, como aludido acima, um segundo diamante como revestimento de cobertura pode ser formado no primeiro diamante como revestimento, em que o segundo diamante como revestimento pode ser de origem de gases precursores diferentes e pode ser aplicado a uma espessura, dureza ou valores de ângulo de contato diferentes quando comparado ao primeiro diamante como revestimento 440. Embora o segundo revestimento de cobertura possa também ser aplicado em espessuras até cerca de 15,0 μm , pode ser apreciado que um revestimento de cobertura pode ser mais tipicamente na faixa de até cerca de 2,0 μm , incluindo todos os valores e incrementos dentro desta. Portanto, é contemplado especificamente que mais de duas camadas de revestimento podem ser aplicadas à superfície interna de um substrato oco dado em que cada camada pode individualmente exibir propriedades físicas diferentes [por exemplo, Dureza Vickers na faixa de 500-3000, ângulos de contato na faixa de 60° a 110°, coeficiente cinético das fricções (μk 0,01 - 0,20)] em que qualquer uma de tais propriedades pode ser variada entre as camadas.

[028] Além disso, os revestimentos aqui podem ser também caracterizados com respeito à presença da funcionalidade química da superfície por meio de uma técnica tal como espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS). XPS pode ser entendida como uma técnica espectroscópica quantitativa que pode medir a fórmula empírica, estado químico e/ou estado eletrônico dos elementos existentes na superfície de uma amostra. As medições de XPS podem ser executadas irradiando um material com um feixe de raios X enquanto simultaneamente medindo a energia cinética (KE) e número de elétrons que podem ser excitados na cobertura 1 a 10 nm do material sendo analisado. Os estados de ligação química que foram observados aqui incluem um ou mais dos seguintes: ligações de C-H, ligações de C=O, ligações de C-O-O-, ligações de C-F, e/ou ligações de C-Si, que como observado acima pode depender dos vários gases precursores usados para fornecer um plasma dado.

[029] O substrato tubular com superfícies internas revestidas como debatido acima pode ser incorporado especificamente em um sistema de oleoduto para o transporte de materiais tais como óleo bruto. Em uma tal maneira, um sistema é fornecido aqui que incorpora pelo menos uma porção de oleoduto tendo seções de cano que incluem revestimentos de plasma na superfície interior. Além disso, como observado anteriormente, pode ser apreciado que como óleo bruto pode conter várias ceras e hidratos. A aplicação dos revestimentos aqui nas superfícies internas da tubulação que podem ser empregadas para transporte do óleo bruto pode, portanto fornecer uma redução no acúmulo de cera e/ou de hidrato que pode do contrário restringir o fluxo de óleo.

[030] As várias características acima da revelação presente podem agora ser ilustradas pelos exemplos não-limitativos a seguir.

Exemplo 1

[031] Vários revestimentos foram inicialmente produzidos em cupons de teste semicondutores de aço inoxidável e silício montados na superfície interna das estruturas de substrato ocas exemplares. O procedimento de deposição geral em geral incluiu montar as estruturas tubulares dentro de uma câmara de vácuo e evacuar a câmara para uma pressão 1×10^{-5} Torr (0.00133 mPa). As amostras foram limpas usando um plasma de gás inerte (argônio) para remover as camadas residuais de hidrocarboneto e/ou óxido de metal.

[032] Em várias amostras, um revestimento de ligação incluindo silício foi depositado usando plasma de gás de silano (SiH_4). As camadas de revestimento foram depois depositadas usando gases precursores diferentes e vários parâmetros de deposição. Em alguns casos uma camada de revestimento de cobertura foi depositada usando uma mistura de gases precursores diferentes. Tabelas 1-4 resumem os vários processos de revestimento realizados para o processo de limpeza por ejeção acima referido, formação de camada de ligação, e formação da primeira e segunda camadas.

Tabela 1. Parâmetros do Processo de Revestimento - Processo de Limpeza por Ejeção

[033]

Limpeza por Ejeção				
ID da Amostra	Gás	Tempo (min)	Pressão (mTorr/Pa)	Polaridade (kV)
SH105	Ar	30	20/2.7	4,1
SH106	Ar	30	20/2.7	4,1
SH107	Ar	30	20/2.7	4,1
SH108	Ar	30	20/2.7	4,1
SH109	Ar	30	12/1.6	4,1
SH110	Ar	30	13/1.7	4,1
SH111	Ar	30	19/2.5	4,1
SH112	Ar	30	20/2.7	4,1
SH113	Ar	30	20/2.7	4,1
SH114	Ar	30	20/2.7	4,1
SH115	Ar	30	20/2.7	4,1
SH116	Ar	30	20/2.7	4,1
SH117	Ar	30	20/2.7	4,1
SH118	Ar	30	20/2.7	4,1
SH119	Ar	30	15/2.0	4,1
SH120	Ar	30	15/2.0	4,1
SH121	Ar	30	15/2.0	4,1
SH122	Ar	30	15/2.0	4,1

Tabela 2. Parâmetros do Processo de Revestimento - Aplicação da Camada de

Ligação

[034]

Camada de Ligação				
ID da Amostra	Gás	Tempo (min)	Pressão (mTorr/ Pa)	Polaridade (kV)
SH105	SiH ₄	15	25/ <u>3.3</u>	4,1
SH106	SiH ₄	15	26/ <u>3.5</u>	4,1
SH107	SiH ₄	15	20/ <u>2.7</u>	4,1
SH108	SiH ₄	15	28/ <u>3.7</u>	4,1
SH109	SiH ₄	15	23/ <u>3.1</u>	4,1
SH110	SiH ₄	15	24/ <u>3.2</u>	4,1
SH111	SiH ₄	15	25/ <u>3.3</u>	4,1
SH112	SiH ₄	15	26/ <u>3.5</u>	4,1
SH113	SiH ₄	15	26/ <u>3.5</u>	4,1
SH114	SiH ₄	15	26/ <u>3.5</u>	4,1
SH115	N/A			
SH116	N/A			
SH117	N/A			
SH118	N/A			
SH119	SiH ₄	15	15/ <u>2.0</u>	4,1
SH120	SiH ₄	15	15/ <u>2.0</u>	4,1
SH121	SiH ₄	15	15/ <u>2.0</u>	4,1
SH122	SiH ₄	15	15/ <u>2.0</u>	4,1

Tabela 3. Parâmetros do Processo de Revestimento – Revestimento

[035]

Camada de Carbono Semelhante a Diamante					
ID da Amostra	Gás	Tempo (min)	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr /Pa)	Polaridade (kV)
SH105	C ₂ H ₂	20	60	20/ <u>2.7</u>	4,1
SH106	C ₂ H ₂	20	60	21/ <u>2.8</u>	4,1
SH107	C ₂ H ₂	20	60	20/ <u>2.7</u>	4,1
SH108	C ₂ H ₂ /SiH ₄	20	40/20	23/ <u>3.1</u>	4,1
SH109	C ₂ H ₂ /SiH ₄	20	50	27/ <u>3.6</u>	4,1
SH110	C ₂ H ₂	20	50	24/ <u>3.2</u>	4,1
SH111	C ₂ H ₂	20	50	23/ <u>3.1</u>	4,1
SH112	C ₂ H ₂	20	50	23/ <u>3.1</u>	4,1

SH113	C ₂ H ₂	20	50	24/3.2	4,1
SH114	C ₂ H ₂	20	50	27/3.6	4,1
SH115	SiC (3MS)	30	21	18/2.4	4,1
SH116	HMDSO	30	42C	27/3.6	4,1
SH117	3MS	30	21	17/2.3	6,2
SH118	HMDSO	30	42C	23/3.1	4,1
SH119	C ₂ H ₂ /SiH ₄	120	40/20	15/2.0	4,1
SH120	C ₂ H ₂	60	60	15/2.0	4,1
SH121	C ₂ H ₂	60	60	15/2.0	4,1
SH122	C ₂ H ₂	60	60	15/2.0	4,1

Tabela 4. Parâmetros do Processo de Revestimento - Aplicação da Camada de Cobertura

[036]

Camada de Cobertura				
ID da Amostra	Gás	Tempo (min)	Pressão (mTorr/Pa)	Polaridade (kV)
SH105	HMDSO/C ₂ H ₂	15	21/2.8	4,1
SH106	C ₂ F ₆ /C ₂ H ₂	15	22-24/2.9-3.2	4,1
SH107	C ₃ F ₈ /C ₂ H ₂	15	23-24/3.1-3.2	4,1
SH108	N/A			
SH109	N/A			
SH110	C ₃ F ₈ /C ₂ H ₂	15	23-34/3.1-3.2	4,1
SH111	HMDSO/C ₂ H ₂	15	24-29/3.2-3.7	4,1
SH112	C ₂ F ₆ /C ₂ H ₂	15	22-24/2.9-3.2	4,1
SH113	N/A			
SH114	15	26-31	26-31/3.5-4.1	
C ₂ F ₆ /HMDSO/C ₂ H ₂				
SH115	N/A			
SH116	N/A			
SH117	N/A			
SH118	C ₂ F ₆ /HMDSO	30	24-25/3.2-3.3	4,1
SH119	N/A			
SH120	C ₃ F ₈ /C ₂ H ₂	15	14-15/1.9-2.0	4,1
SH121	C ₂ F ₆ /C ₂ H ₂	15	13-15/1.7-2.0	4,1
SH122	HMDSO/C ₂ H ₂	15	21-27/2.8-3.6	4,1

[037] O ângulo de contato com água das várias amostras acima foi depois examinado. Tabela 5 resume os resultados de tais medições do ângulo de contato.

Tabela 5. Medições do Ângulo de Contato

[038]

ID da Amostra	Medições do Ângulo de Contato						Média	Desv. Pad.	% Desv. Pad.
SH109	98	91	94	92	97	89	93,5	3,5	3,8
SH110	92	90	88	86	86	86	88,0	2,5	2,9
SH111	96	103	93	97	90	92	95,2	4,6	4,9
SH112	97	91	92	93	81	90	90,7	5,3	5,9
SH113	90	88	90	93	93	89	90,5	2,1	2,3
SH114	73	71	74	70	78	71	72,8	2,9	4,0
SH115	92	92	90	92	82	87	89,2	4,0	4,5
SH116	98	98	98	98	95	96	97,2	1,3	1,4
SH117	94	95	96	96	104	103	98,0	4,3	4,4
SH118	90	95	100	96	95	96	95,3	3,2	3,4

[039] Além disso, os estados químicos da ligação primária foram examinados para vários revestimentos utilizando-se espectroscopia de fotoelétron de raio X (XPS). Tabela 6 resume os resultados da análise.

Tabela 6. Medições de XPS

[040]

ID da Amostra	Revestimento	Ligação primária (XPS)			
		C-H	C=O	C-O-O	C-F
SH110	Si/DLC/F+DLC	C-H	C=O	C-O-O	C-F
SH112	Si/DLC/F+DLC	C-H	C=O	C-O-O	C-F
SH113	DLC	C-H	C=O	C-O-O	
SH116	HMSDO	C-Si	C-H		
SH117	SiC(3MS)	C-Si	C-H		
SH118	C ₂ F ₆ +HMSDO	C-Si	C-H	C=O	
SH119	Si/Si+DLC	C-Si	C-H	C=O	C-O-O
SH120	Si/C ₂ H ₂ +C ₃ F ₈	C-H	C=O	C-O-O	C-F
SH121	Si/C ₂ H ₂ +C ₂ F ₆	C-H	C=O	C-O-O	C-F
SH122	Si/DLC/HMSDO+DLC	C-Si	C-H	C=O	

[041] Os revestimentos foram também aplicados ao cano (3,04 metros (10 pés) em comprimento a cerca de 10,2 centímetros (4,0 polegadas) em diâmetro). Os revestimentos do plasma foram aplicados de acordo com os protocolos acima e novamente, para avaliar a eficiência do revestimento, os cupons de silício foram posicionados na superfície interior do cano

para avaliar o desempenho do revestimento.

Tabela 7. Deposição da Amostra no Substrato Oco (Cano)

[042]

Deposição						
No. da Amostra	Tempo (min)	Pressão (mTorr) Entrada/Saída	En-	Tempo (h)	Pressão (mTorr) -(Pa) Entrada/Saída	Gás
SH-3	10	16,2/15,7		2,5	15/11-2.0/1.5	TMS
SH-4	10	15/14		1,5	17.7/13-2.4/1.7	TMS

Tabela 8. Espessura e Ângulos de Contato com Água para Cupons de Si

[043]

No. da Amostra	Localização	Espessura (μm)	Ângulos de Contato						Méd.	Desv. Pad.
			81	76	82	79				
SH-3	1' Entrada	0,6	81	76	82	79			79,5	2,6
	1' Bomba	0,3	76	74	72	72	78	78	75,0	2,8
	3' Bomba	0,6	80	79	72	77	67	68	73,8	5,6
	Centro	0,8	86	79	82	85	78	76	81,0	4,0
SH-4	Centro	1,7	80	73	83	80	81	80	79,5	3,4
	Lado da bomba 6"	2,0	93	91	93	88	80	80	87,5	6,1
	Entrada 6"	2	88	84	85	84			85,3	1,9
	Entrada 2'	2,5	91	85	87	87			87,5	2,5

[044] Além disso, ao acima, os revestimentos foram aplicados ao cano de 6,10 metros (20 pés) de comprimento a cerca de 10,2 cm (4,0 polegadas) de diâmetro com resultados similares para, portanto fornecer revestimentos úteis em um substrato oco que pode ser empregado, como observado acima, em aplicações tais como transporte de óleo bruto. Pessoas de habilidade usual na técnica reconhecerão, portanto que várias modificações podem ser feitas à revelação aqui e não deveriam ser consideradas limitativas com respeito à invenção definida pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para deposição de íons de plasma e formação de revestimento, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

fornecer uma câmara de vácuo (202, 302) de um substrato oco (202, 302) tendo um comprimento, diâmetro e superfície interior, incluindo um eletrodo (330) fornecido dentro do interior do dito substrato oco de duto tubular (202, 302), o dito eletrodo (330) se estendendo ao longo de todo o dito comprimento do substrato oco de duto tubular, em que o dito eletrodo (330) é oco e inclui uma ou mais aberturas espaçadas para fornecer um gás precursor de plasma;

reduzir a pressão na dita câmara;

introduzir o dito gás precursor, em que o dito gás precursor se desloca no comprimento do dito eletrodo oco (330) e é distribuído uniformemente dentro do dito substrato oco (202, 302) em que o dito eletrodo é aterrado ou positivamente polarizado;

gerar um plasma dentro da dita câmara (202, 302); e

aplicar uma polarização negativa ao dito substrato oco (202, 302) para atrair os íons do dito plasma para a dita superfície interior do dito substrato oco (202, 302) para formar um revestimento em que o dito revestimento tem um Valor de Dureza Vickers (Hv) de pelo menos 500.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita etapa de aplicar uma polarização negativa à dita superfície interior do dito substrato oco (202, 302) compreende aplicar uma tensão negativa até 10 kV tendo uma frequência de pulso de 500 Hz a 20 kHz em uma largura de pulso de 5 microssegundos a 40 microssegundos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui expor a dita superfície interior do dito substrato oco (202, 302) a uma limpeza por um plasma de gás inerte.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita superfície interior do dito substrato oco (202, 302) inclui óxidos metálicos e a dita limpeza remove 75-100% dos ditos óxidos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que inclui expor a dita superfície interior do dito substrato oco (202, 302) a um plasma compreendendo gases precursores de um ou mais dos seguintes: (a) compostos de silano da fórmula geral $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ em que n tem um valor de 1-10; ou (b) compostos de silano tendo funcionalidade alifática e/ou aromática substituída.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito plasma de íons é formado de gases precursores selecionados do grupo que consiste em compostos de hidrocarboneto, compostos de silano da fórmula geral $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ em que n tem um valor de 1-10, carboneto de silício, compostos de silano tendo funcionalidade alifática e/ou

aromática, perfluoropropano, hexafluoropropano, compostos orgânicos contendo cromo, compostos contendo titânio, e combinações dos mesmos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito revestimento possui uma espessura de 0,1 a 15 microns.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato oco (202, 302) é posicionado a um ângulo de 45 graus a 90 graus com respeito a um plano horizontal.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a dita pressão na dita câmara (202, 302) é reduzida a um valor menor ou igual a 0,00133 mPa.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o gás precursor é introduzido a uma taxa de escoamento na faixa de 0,5 a 200 sccm e uma pressão da câmara de 66,7 mPa a 13,3 Pa é obtida.

11. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que um gás inerte é introduzido na dita câmara (202, 302) para obter uma pressão na faixa de 66,7 mPa a 13,3 Pa e uma polarização negativa é aplicada ao dito substrato oco (202, 302) para limpar a dita superfície interior.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a polarização negativa é de até 10 kV, exibe uma frequência de pulso de 100 Hz a 20 kHz e uma largura de pulso de 5 microssegundos a 40 microssegundos por um período de até 60 minutos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito eletrodo é positivamente polarizado.

14. Aparelho para realizar o método conforme definido na reivindicação 1, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

um substrato oco de duto tubular (202, 302) eletricamente condutivo tendo um comprimento, diâmetro e superfície interior capazes de incluir o volume;

um eletrodo (330) fornecido dentro do interior do dito substrato oco de duto tubular (202, 302), o dito eletrodo (330) se estendendo ao longo de todo comprimento do substrato oco de duto tubular, em que o dito eletrodo (330) é oco e inclui uma ou mais aberturas espaçadas para fornecer um gás precursor de plasma e é configurado para ser aterrado ou positivamente polarizado;

um dispositivo (208) para evacuar o dito volume para um nível de pressão selecionado; e

um dispositivo de fonte de alimentação (230) capaz de fornecer uma tensão pulsada para negativamente polarizar o dito substrato oco (202, 302) e formar íons de plasma para atrair os ditos íons para a dita superfície interior do dito substrato oco de duto tubular (202, 302).

15. Aparelho, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito dispositivo de fonte de alimentação (230) capaz de fornecer uma tensão pulsada para negativamente polarizar o dito substrato oco (202, 302) é capaz de prover uma tensão negativa de até 10 kV tendo uma frequência de pulso de 500 Hz a 20 kHz em uma largura de pulso de 5 microssegundos a 40 microssegundos.

16. Aparelho, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato oco (202, 302) tem uma relação de aspectos de comprimento dividido por diâmetro (L/D) de maior que 2.

17. Aparelho, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato oco (202, 302) tem duas porções de extremidade incluindo dois dispositivos (208) em cada porção de extremidade para evacuar o dito volume para um nível de pressão selecionado.

18. Aparelho, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato oco (202, 302) tem duas porções de extremidade incluindo duas entradas de gás (222) em cada porção de extremidade para introduzir o(s) dito(s) um ou mais gases precursores.

19. Aparelho, de acordo com a reivindicação 9, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o dito eletrodo é positivamente polarizado.

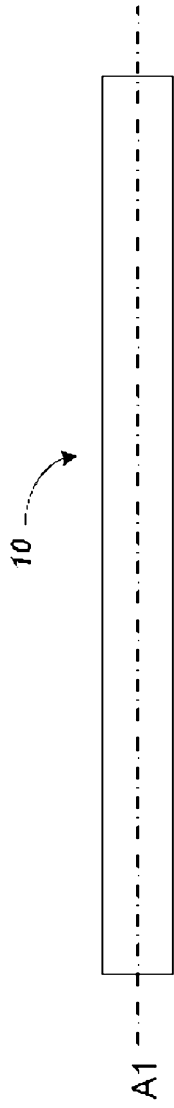


FIG. 1a

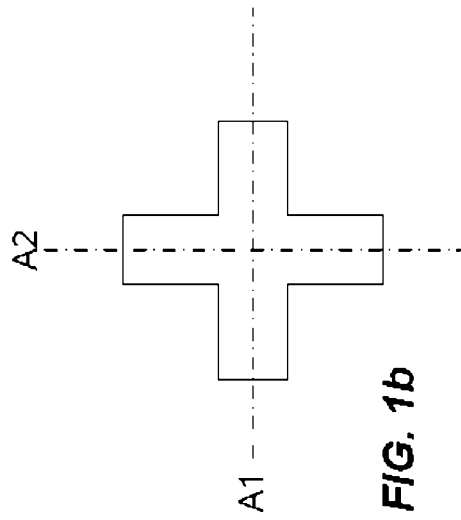


FIG. 1b

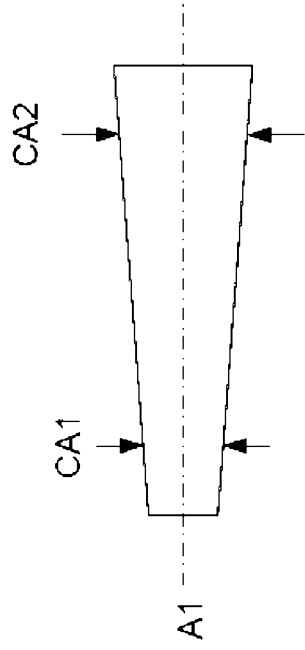


FIG. 1d

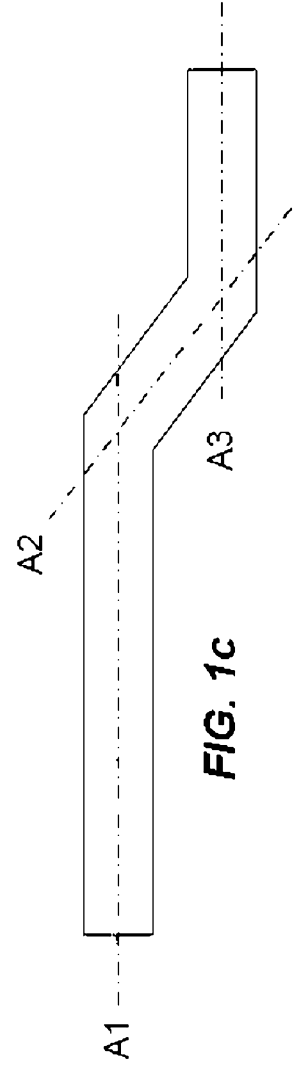


FIG. 1c

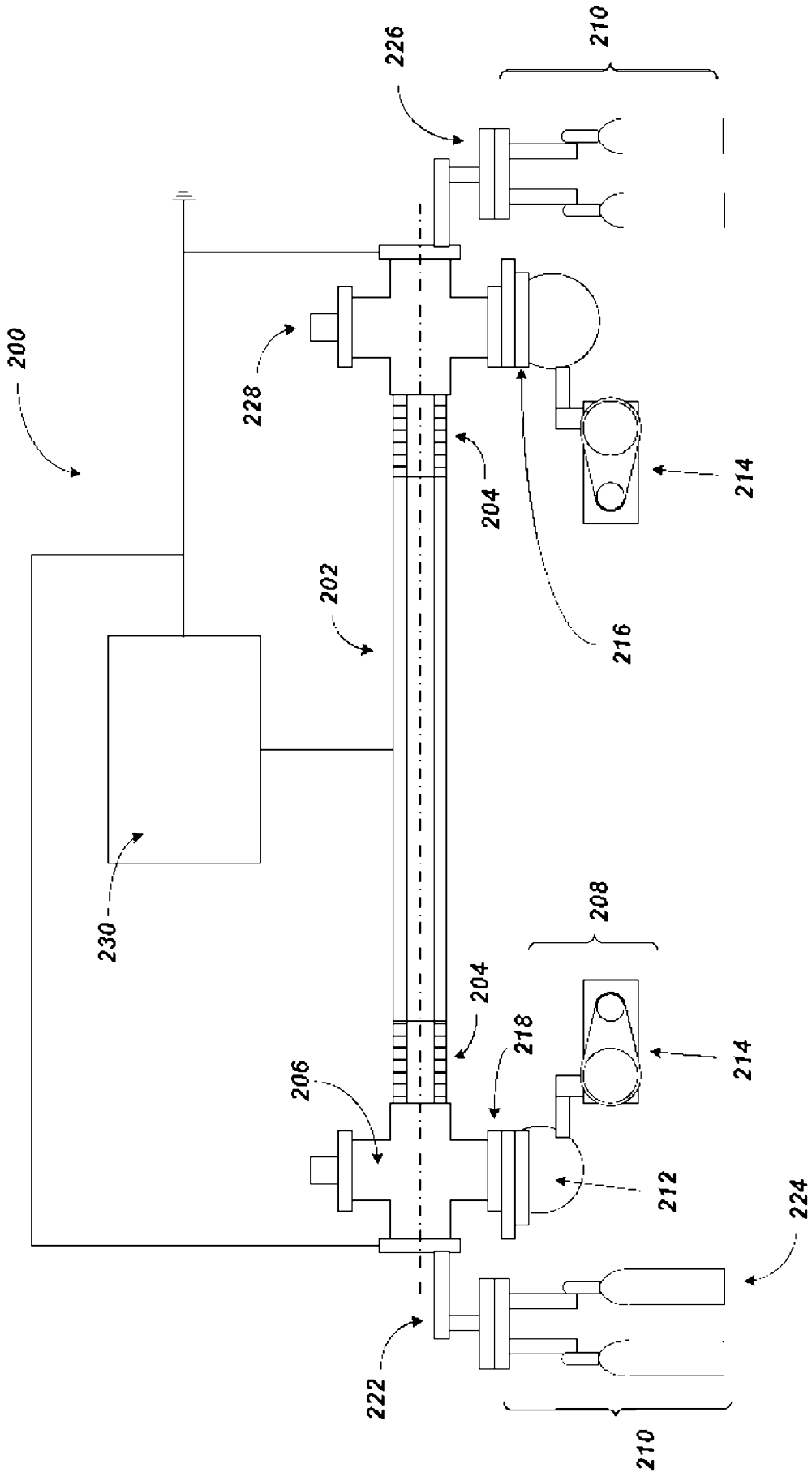


FIG. 2

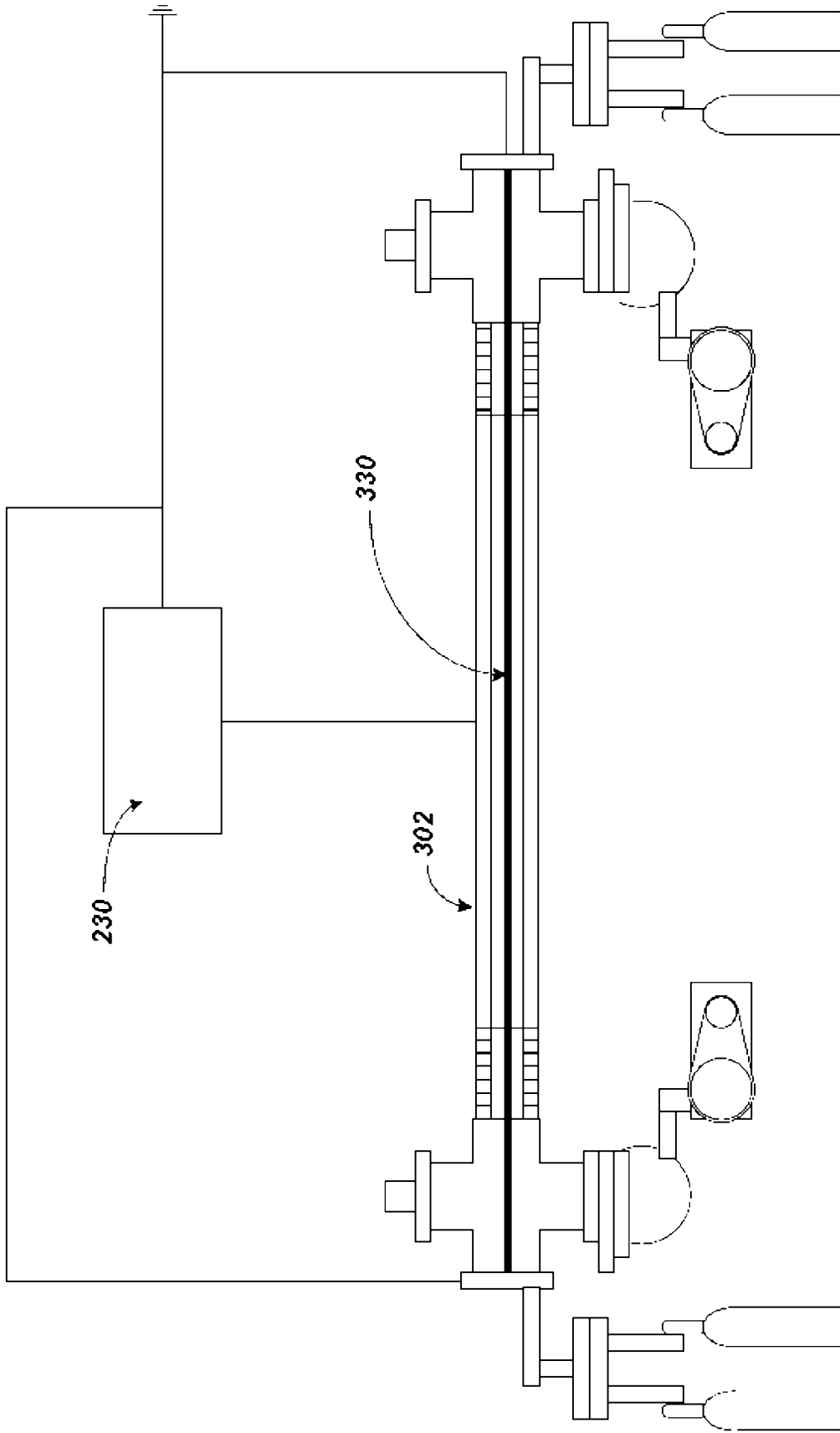


FIG. 3

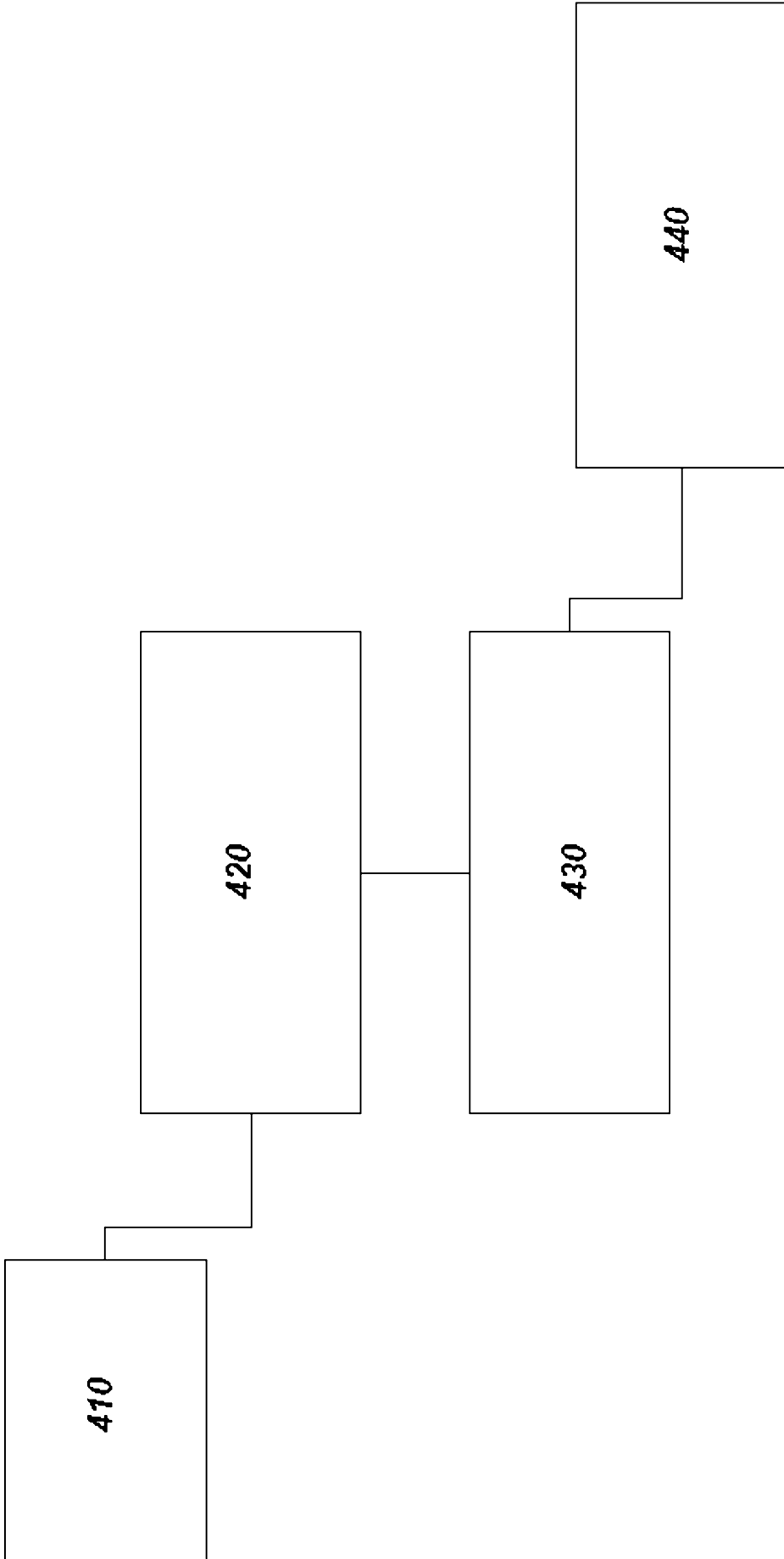


FIG. 4