(11) Número de Publicação: **PT 2087147 E**

(51) Classificação Internacional:
C23C 18/20 (2011.01) ***C23C 18/16*** (2011.01)
C23C 18/34 (2011.01) ***C23C 18/40*** (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2007.11.26**

(30) Prioridade(s): **2006.11.24 FR 0610287**

(43) Data de publicação do pedido: **2009.08.12**

(45) Data e BPI da concessão: **2011.03.23**
125/2011

(73) Titular(es):
JET METAL TECHNOLOGIES
73B ROUTE DU MONTE CINDRE 69450 ST CYR AU MONT D`OR **FR**

(72) Inventor(es):
SAMUEL STREMSDOERFER **FR**

(74) Mandatário:
LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **PROCESSO NÃO ELECTROLÍTICO APERFEIÇOADO PARA METALIZAÇÃO DE UM SUBSTRATO POR REDUÇÃO DE UM SAL OU SAIS METÁLICO(S) E PROJECÇÃO DE AEROSSOL OU AEROSSÓIS**

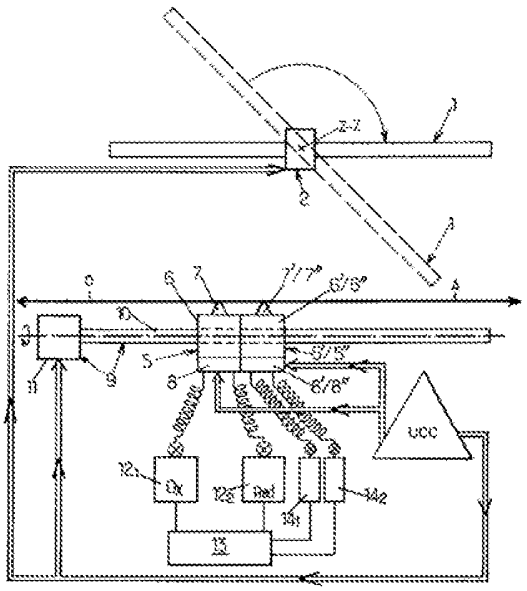
(57) Resumo:
A INVENÇÃO REFERE-SE À METALIZAÇÃO NÃO ELECTRO-LÍTICA DE UM SUBSTRATO DE QUALQUER NATUREZA PELA PROJECÇÃO DE AEROSSOL CONTENDO UMA SOLUÇÃO, DE CATIÃO METÁLICO OXIDANTE E DE REDUTOR, CAPAZ DE TRANSFORMAR ESTE CATIÃO EM METAL. O OBJECTIVO DA PRESENTE INVENÇÃO É UM MÉTODO E UM DISPOSITIVO APERFEIÇOADO PARA METALIZAÇÃO QUÍMICA INDUSTRIAL E AUTOMÁTICA. ESTE OBJECTIVO É CONSEGUIDO PELO PROCESSO DA INVENÇÃO QUE COMPREENDE UM PASSO PRELIMINAR - AP- EM QUE SE HUMEDECE O SUBSTRATO POR MEIO DE UM FLUIDO HUMIDIFICANTE; E, O MAIS TARDAR 60 S DEPOIS DE TERMINADO O HUMEDECIMENTO, COMEÇAR A EFECTUAR A PROJECÇÃO DA METALIZAÇÃO DE ACORDO COM UMA SUCESSÃO DE FASES DE PROJECÇÃO ALTERNADAS COM FASES DE AFROUXAMENTO: (I) AJUSTANDO A DURAÇÃO DP DAS FASES DE PROJECÇÃO E A DURAÇÃO DR DAS FASES DE AFROUXAMENTO A PARTIR DE UMA CONSTANTE K DE METALIZAÇÃO INTRÍNSECA A CADA METAL; E (II) AJUSTANDO O DÉBITO DE PROJECÇÃO. A PROJECÇÃO DE METALIZAÇÃO É EFECTUADA DE MANEIRA DINÂMICA DESLOCANDO OS MEIOS DE PROJECÇÃO EM RELAÇÃO AO SUBSTRATO, DE MANEIRA A EFECTUAR UM VARRIMENTO PERIÓDICO; SENDO QUE DP CORRESPONDE À DURAÇÃO DURANTE A QUAL A UNIDADE DE SUPERFÍCIE EM QUESTÃO É SUBMETIDA À PROJECÇÃO CONTÍNUA DO AEROSSOL E DR CORRESPONDE À DURAÇÃO.

RESUMO

"PROCESSO NÃO ELECTROLÍTICO APERFEIÇOADO PARA METALIZAÇÃO DE UM SUBSTRATO POR REDUÇÃO DE UM SAL OU SAIS METÁLICO(S) E PROJECÇÃO DE AEROSSOL OU AEROSSÓIS"

A invenção refere-se à metalização não electrolítica de um substrato de qualquer natureza pela projecção de aerossol contendo uma solução, de catião metálico oxidante e de redutor, capaz de transformar este catião em metal. O objectivo da presente invenção é um método e um dispositivo aperfeiçoado para metalização química industrial e automática. Este objectivo é conseguido pelo processo da invenção que compreende um passo preliminar - a_p- em que se humedece o substrato por meio de um fluido humidificante; e, o mais tardar 60 s depois de terminado o humedecimento, começar a efectuar a projecção da metalização de acordo com uma sucessão de fases de projecção alternadas com fases de afrouxamento: (i) ajustando a duração Dp das fases de projecção e a duração Dr das fases de afrouxamento a partir de uma constante k de metalização intrínseca a cada metal; e (ii) ajustando o débito de projecção. A projecção de metalização é efectuada de maneira dinâmica deslocando os meios de projecção em relação ao substrato, de maneira a efectuar um varrimento periódico; sendo que Dp corresponde à duração durante a qual a unidade de superfície em questão é submetida à projecção contínua do aerossol e Dr corresponde à duração

durante a qual a peça não é submetida a projecção. Os meios de projecção deslocam-se numa trajectória T_{OA} entre um ponto de origem (O) e um ponto de chegada (A) a uma velocidade de deslocação da projecção V_{OA}, regressando depois à origem (O) a uma velocidade de deslocação sem projecção V_{AO} ao longo de uma trajectória T_{AO}. Uma unidade de cálculo e de comando (UCC) que controla os meios de projecção e um sistema para deslocar os referidos meios de projecção são utilizados para automatizar o processo.



DESCRIÇÃO

"PROCESSO NÃO ELECTROLÍTICO APERFEIÇOADO PARA METALIZAÇÃO DE UM SUBSTRATO POR REDUÇÃO DE UM SAL OU SAIS METÁLICO(S) E PROJECÇÃO DE AEROSSOL OU AEROSSÓIS"

DOMÍNIO TÉCNICO

O domínio técnico da invenção é o dos tratamentos de superfície, em particular dos tratamentos de revestimentos de substrato ou de material de qualquer natureza, nomeadamente os não condutores tais como as matérias plásticas, (por exemplo, Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, polipropileno), com o auxílio de película metálica, mono- ou multicamadas, e composto por um único metal ou por liga metálica.

Mais precisamente, a invenção visa um processo não electrolítico para a metalização de um substrato de qualquer natureza, por exemplo, não condutor, por projecção de aerossol contendo uma solução de catião metálico oxidante e de redutor apto a transformar este catião em metal, para formar uma película depositada na superfície do substrato a metalizar. Esta película metálica pode comportar uma carga de fibras e/ou de partículas e formar assim uma película compósita.

De maneira geral, os substratos mais

especificamente visados pela metalização são os materiais não condutores tais como os plásticos, o vidro, as cerâmicas, a madeira, os minerais, os artigos em gesso ou em cimento e toda uma série de outros objectos não condutores como os vegetais (flores), os insectos (borboletas) ou os artigos esculpidos em madeira...

TÉCNICA ANTERIOR - POSIÇÃO DO PROBLEMA

Uma das aplicações industriais mais antigas que utilizam a deposição de película metálica é o vidro prateado, para o fabrico de espelhos por via electrolítica (processo de RUOLZ e ELKINGTON) ou química.

Hoje em dia, as deposições metálicas alargaram o seu domínio de interesse a aplicações industriais diversas e variadas: mecânica, electrónica, óptica, suportes magnéticos. É por isso que, por exemplo, a blindagem electromagnética das caixas plásticas que constituem os equipamentos electrónicos é uma actividade em plena expansão.

Pela leitura do que precede ter-se-á compreendido que, para a metalização "por via húmida" se distinguem dois grandes tipos de técnica, a saber: por um lado, as técnicas electrolíticas; por outro, as técnicas químicas.

Tratando-se de técnicas de deposição electrolítica em meio líquido, podemos citar a

galvanoplastia, a electroformação assim como a electroafinação, que são de uso corrente na indústria. Estas deposições metálicas electroquímicas implicam a utilização de uma fonte de corrente exterior. A obtenção de revestimento metálico com uma espessura compreendida entre 350 e 500 µm necessita de mais de uma hora em condições industriais. A metalização por via electrolítica é, portanto, dispendiosa. É igualmente complexa porque exige o emprego de um material relativamente sofisticado.

Pelo contrário, as técnicas de deposição química libertam-se, por definição, desta fonte externa de corrente. O método mais difundido nestas técnicas de deposição consiste em proceder à imersão das peças a tratar num banho contendo principalmente três agentes: um sal metálico, um redutor e um complexante que evite a redução espontânea e a precipitação do banho. Em contacto com a superfície da peça a metalizar, cuja superfície seja catalítica ou tenha sido tratada para passar a sê-lo, a reacção de óxido-redução inicia-se e mantém-se por si mesma. Este método permite a funcionalização de numerosos substratos, tanto condutores como dieléctricos.

As vantagens ligadas a estas técnicas de metalização química por imersão não ocultam, no entanto, um certo número de limitações, entre as quais podem ser mencionadas as seguintes:

- os investimentos importantes e os problemas

técnicos inerentes ao tratamento de peças a metalizar de grandes dimensões;

- a necessidade de desmontar as peças a tratar;

- a instabilidade dos banhos de deposição e, em particular, banhos de deposição compósita que permitem incorporar partículas numa matriz metálica para conferir à película uma funcionalidade particular, sendo que a presença dessas partículas em suspensão no banho favorece, com efeito, a precipitação;

- uma cinética de deposição limitada a 20 pm de espessura por hora;

- a dificuldade técnica ligada à co-deposição simultânea de diferentes metais;

- espectro restrito dos metais ou ligas depositáveis;

- temperatura de funcionamento relativamente elevada, de cerca de 95° C;

- impossibilidade de se obterem deposições localizadas de revestimentos metálicos;

- carácter perfectível e muitas vezes não

fiável da aderência ao substrato das películas metálicas depositadas.

Como atrás indicámos, uma das grandes aplicações destas deposições químicas é o fabrico de espelhos por prateação. Esta metalização química, à semelhança de outras aplicações análogas que utilizam substratos não condutores não catalíticos, compreende, de forma incontornável, etapas prévias de sensibilização e/ou de activação da superfície a tratar, a fim de a tornar catalítica. Classicamente, a etapa prévia de sensibilização consiste em aplicar sobre a superfície a tratar, uma solução de cloreto de estanho ($SnCl_2$). Esta etapa de sensibilização pode ser completada por uma etapa de activação que utilize uma solução de cloreto de paládio ($PdCl_2$) e, depois, finalmente um enxaguamento com ácido clorídrico ou soda.

É claro que a obrigação de recorrer a estas etapas prévias quando se trata de suportes ou de substratos não catalíticos, representa um pesado inconveniente industrial porque consome tempo, energia e meios.

A patente US-B-5492613 divulga um processo de metalização não electrolítico de materiais não condutores (por exemplo, o vidro) compreendendo as seguintes etapas:

1. eventual abrasão mecânica ou química da superfície,

2. sensibilização da superfície por escovagem ou pulverização de uma solução de cloreto de estanho,

3. activação da superfície sensibilizada por escovagem ou pulverização de uma solução aquosa compreendendo $AgNO_3$, amoníaco, etanol e alquilsulfonato, sendo que os iões de Prata ou de Paládio se destinam a oxidar os iões de SN^{2+}, de maneira a formar um colóide compreendendo centros de nucleação.

4. escovagem ou pulverização em contínuo de um banho de metalização química clássico compreendendo iões de cobre complexados por agentes quelantes do tipo trietanolamina, EDTA e tartarato dos redutores do tipo formol e dos tampões de tipo Na_2CO_3.

A patente US-B-6 268 016 descreve um processo de metalização de circuitos impressos por cobre que contém as seguintes etapas:

1. eventual abrasão química da superfície com o auxílio de um ácido forte, por exemplo;

2. sensibilização/activação por deposição de uma suspensão coloidal (Pd/Sn);

3. pulverização de uma solução de surfactante com vista ao espalhamento da deposição metálica;

4. determinação da tensão superficial e ajuste da quantidade de surfactante adicionado à solução de metalização;

5. metalização por pulverização em contínuo de um banho de metalização química clássica contendo iões de cobre.

Os processos descritos nas referências atrás indicadas compreendem, obrigatoriamente, uma etapa de sensibilização com $SnCl_2$ e/ou uma etapa de activação com $PdCl_2$ ou $AgNO_3$. Isto é particularmente limitativo no plano industrial.

O espectro dos substratos possíveis para estes processos conhecidos é relativamente restrito. Estas técnicas têm, igualmente, o inconveniente de serem relativamente complexas e onerosas. As películas de metalização obtidas por estes processos são simplesmente fisicamente adsorvidas sobre a superfície. Isto significa que as suas características de adesão ao substrato não são fiáveis. Definitivamente, estas técnicas de pulverização que começaram por parecer sedutoras acabaram por se revelar decepcionantes, no que se refere a custo e a qualidade dos revestimentos metálicos obtidos, tal como no que respeita à simplicidade de funcionamento e ao espectro de substratos tratáveis.

Por outro lado, os documentos anteriores

relativos à metalização por pulverização de aerossóis oxidantes/redutores limitam-se à prata e ao ouro. Além disso, tendo em conta os seus defeitos de base, não podem ser senão uma etapa intermediária na metalização de um substrato e não uma técnica de metalização em si. Por outro lado, não permitem a hipótese de se realizarem deposições à base de ligas metálicas ou deposições de revestimentos metálicos compósitos. Além disso, as espessuras de prata são muito limitadas (máximo de 0,15 µm) e, cineticamente, muito lentas.

Para remediar estes inconvenientes, propôs-se, na patente FR-B-2763962, um processo de metalização química por projecção de aerossol ou de aerossóis oxidante(s)/redutor(es) (Ox/Red), no qual se efectua a projecção de acordo com uma ou várias sequências judiciosamente escolhidas de fases de projecção e de fases de afrouxamento, de durações específicas, procedendo-se de maneira que a relação electrónica Ox/Red na massa líquida projectada pelo aerossol sobre o substrato, esteja compreendida num determinado intervalo.

Este processo não electrolítico de metalização de um substrato, por projecção de pelo menos um aerossol contendo pelo menos um metal sob forma catiónica (oxidante) e pelo menos um redutor, apto a transformar o catião metálico em metal, é caracterizado por consistir essencialmente em:

- a) eventualmente, sensibilizar e/ou activar a superfície do substrato a metalizar,

- b) efectuar a projecção de acordo com uma sucessão de pelo menos duas fases de projecção, em alternância com fases de afrouxamento;

(i) fixar a duração das fases de projecção entre 10^{-2} e 5 s, de preferência entre 10^{-1} e 3 s para uma mesma unidade de superfície, e a duração das fases de afrouxamento entre 1 x 10^{-2} e 10 s, de preferência entre 2 x 10^{-1} e 4 s para uma mesma unidade de superfície, sendo as durações destas fases de projecção e de afrouxamento idênticas ou diferentes, entre si.

(ii) ajustar o(s) débito(s) de projecção de maneira que a relação electrónica Ox/Red esteja compreendida entre 0,01 e 15, de preferência entre 0,5 e 8, e permitir assim a formação de uma película metálica quimicamente aderente ao substrato;

- c) interromper a projecção a partir do momento em que se atinja a pretendida taxa de deposição de metal.

Este processo apresenta, nomeadamente, as seguintes vantagens:

i) é aplicável a uma multiplicidade de

substratos condutores ou não condutores,

ii) o espectro dos metais ou ligas depositáveis é muito vasto,

iii) é simples pô-lo em prática e é económico,

iv) as soluções utilizadas são estáveis,

v) a espessura do depósito é facilmente controlável,

vi) é possível efectuar ligas ou revestimentos compósitos,

vii) os níveis de aderência da película metálica relativamente ao substrato são verdadeiramente satisfatórios,

viii) as etapas anteriores de sensibilização e/ou activação não são absolutamente necessárias.

PROBLEMA A RESOLVER - OBJECTIVOS

Um dos objectivos essenciais da presente invenção é aperfeiçoar o processo de metalização química por projecção de aerossol ou aerossóis oxidante(s)/redutor(es) (Ox/Red) de acordo com a patente FR-B-2 763 962.

As melhorias pretendidas situam-se, nomeadamente, em pelo menos um dos domínios seguintes:

→ industrialização e automatização do processo;

→ favorecimento da mistura de substâncias activas (oxidante e redutor);

→ homogeneidade e regularidade de superfície e de espessura da mistura projectada atrás referida;

→ aumento da duração das deposições;

→ diminuição do consumo das matérias-primas;

→ optimização da economia da metalização por reciclagem dos subprodutos.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Este objectivo, entre outros, é alcançado pela presente invenção que visa, em primeiro lugar, um processo não electrolítico aperfeiçoado de metalização de pelo menos uma parte da superfície de um substrato (a seguir denominada superfície a metalizar), por projecção com o auxílio de meios adaptados com pelo menos um aerossol aquoso e/ou orgânico contendo pelo menos um metal sob forma catiónica (oxidante) e pelo menos um redutor, apto a

transformar o catião metálico em metal, do tipo dos que consistem essencialmente em: -a- eventualmente, sensibilizar e/ou activar a superfície a metalizar; -b- efectuar a projecção de metalização de acordo com uma sucessão de pelo menos duas fases de projecção, em alternância com fases de afrouxamento; (i) fixando a duração Dp das fases de projecção entre 10^{-2} e 5 s, de preferência entre 10^{-1} e 3 s, para uma mesma unidade de superfície, e a duração Dr das fases de afrouxamento entre 10^{-2} e 10 s, de preferência entre 2 x 10^{-1} e 4 s para uma mesma unidade de superfície, sendo as durações Dp e Dr destas fases de projecção e de afrouxamento idênticas ou diferentes entre elas, (ii) e ajustando o(s) débito(s) de projecção, de maneira que a relação electrónica Ox/Red esteja compreendida entre 0,01 e 15, de preferência entre 0,5 e 8, e permita assim a formação de uma película metálica quimicamente aderente ao substrato; -c- interromper a projecção a partir da altura em que seja atingida a taxa de deposição de metal pretendida,

sendo que, nomeadamente, o aperfeiçoamento consiste em se prever o seguinte:

- realizar pelo menos uma etapa prévia -a_p- de humedecimento do substrato consistindo em colocar este último em contacto com pelo menos um fluido de humedecimento, de maneira a formar sobre pelo menos uma parte da sua superfície uma película líquida;

- e, na sequência do humedecimento -a_p-, iniciar a projecção de acordo com a etapa -b- o mais tardar 60 s, de preferência o mais tardar 40 s e ainda mais preferencialmente o mais tardar 20 s depois do fim do humedecimento.

As durações Dp e Dr, de projecção e afrouxamento, respectivamente, são definidas a partir de uma constante k de metalização intrínseca a cada metal tal como k = Dp+Dr, estando a constante k compreendida, de preferência, entre 10^{-1} e 13 s e ainda mais preferencialmente entre 0,5 e 9 s.

De preferência, o aperfeiçoamento apresenta igualmente as seguintes características:

- pelo menos uma parte da projecção de metalização é efectuada de maneira dinâmica deslocando os meios de projecção relativamente ao substrato, de maneira a efectuar um varrimento periódico de pelo menos 80%, de preferência pelo menos 90% e ainda mais preferencialmente de pelo menos 95% da superfície a metalizar;

- para uma determinada unidade de superfície e compreendida na zona de varrimento:

a fase de projecção tem uma duração Dp correspondendo à duração durante a qual a unidade de superfície considerada é submetida à projecção, de preferência contínua, do aerossol,

o a fase de afrouxamento que se segue a esta fase de projecção tem uma duração Dr correspondendo à duração do varrimento do resto da superfície a metalizar pelos meios de projecção ou correspondendo à duração durante a qual o substrato não é submetido à projecção,

o o deslocamento dos meios de projecção é definido de maneira que:

- os referidos meios de projecção se desloquem segundo uma trajectória T_{OA} entre um ponto de origem (O) e um ponto de chegada (A) a uma velocidade de deslocação em projecção V_{OA},

a partir do momento em que os meios de projecção atingem o ponto (A), regressam ao ponto (O) a uma velocidade V_{AO} de deslocação sem projecção segundo uma trajectória T_{AO};

sendo que V_{AO} é calculado tendo em conta a distância entre (A) e (O) e V_{OA}, para que a duração Dr da fase de afrouxamento de cada unidade de superfície da superfície a metalizar varrida pelos meios de projecção seja tal como atrás definida, sendo este cálculo realizado, de preferência, por uma unidade de cálculo e de comando UCC (de preferência um microcomputador) à qual são sujeitos os meios de projecção e um sistema de deslocação dos referidos meios de projecção;

- eventualmente, durante pelo menos uma parte da projecção de metalização, o substrato é colocado em rotação.

Numa variante, o aperfeiçoamento apresenta as seguintes características:

. pelo menos uma parte da projecção de metalização é efectuada de maneira dinâmica deslocando os meios de projecção relativamente ao substrato e/ou deslocando o substrato relativamente aos meios de projecção, de maneira a efectuar um varrimento periódico de pelo menos 80%, de preferência pelo menos 90% e ainda mais preferencialmente de pelo menos 95% da superfície a metalizar,

. para uma determinada unidade de superfície e compreendida na zona de varrimento:

- a fase de projecção tem uma duração Dp correspondendo à duração durante a qual a unidade de superfície considerada é submetida à projecção, de preferência contínua, do aerossol,

- a fase de afrouxamento que se segue a esta fase de projecção tem uma duração Dr correspondendo à duração do varrimento do resto da superfície a metalizar pelos meios de projecção.

. a deslocação do substrato relativamente aos meios de projecção é, de preferência, uma rotação.

O aperfeiçoamento de acordo com a invenção confere ao processo de metalização que visa uma dimensão industrial (estádio piloto e maior escala), ao mesmo tempo que melhora a qualidade das deposições metálicas sobre grandes superfícies, em termos de regularidade e de duração das camadas metálicas depositadas mas igualmente em relação ao controlo e à reprodutibilidade das propriedades das referidas camadas metálicas depositadas, entre outras. Estes avanços tecnológicos são adquiridos sem prejudicar as vantagens do processo de metalização de acordo com a patente FR-B-2 763 962, a saber, nomeadamente as vantagens i) a viii). Estas últimas podem mesmo ser melhoradas em alguns dos casos atrás enunciados.

O processo de metalização aperfeiçoado de acordo com a invenção permite igualmente que se obtenham camadas metálicas cuja resistividade é reduzida (melhor condução). Sem querer ater-nos à teoria, isto pode explicar-se devido ao facto de a oxidação das camadas ser mínima e isto devido à melhor gestão que a invenção oferece, tratando-se das contribuições em soluções químicas consumidas (Ox/Red).

A presente invenção visa, em segundo lugar, um dispositivo para a elaboração do processo aperfeiçoado de metalização não electrolítica de acordo com a invenção, caracterizado por compreender:

- meios para suportar o substrato a metalizar, eventualmente equipados com meios para colocar o substrato em rotação,

- meios para o humedecimento prévio do substrato,

- meios de projecção do metal sob forma catiónica (oxidante) e do redutor,

- eventuais meios de enxaguamento,

- um sistema de deslocação dos meios de projecção, até mesmo meios de humedecimento e/ou meios de enxaguamento

- e pelo menos uma unidade de cálculo e de comando UCC (de preferência um microcomputador) à qual são sujeitos os meios de projecção e o sistema de deslocação dos referidos meios de projecção.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

O processo aperfeiçoado de acordo com a invenção apresenta a vantagem de ser aplicável a uma multiplicidade de substratos condutores ou não condutores, entre os quais podemos citar metais tais como cobre, alumínio não anodizado, aço macio, ferro, níquel, magnésio, titânio e as ligas metálicas como latão, bronze, aços inox ou plásticos

tais como ABS, PVC, policarbonatos, polipropilenos, polimetacrilatos de metilo, resinas epoxi, vidro, cerâmicas, polímeros semi-cristalinos, madeira, poliésteres.

Da mesma maneira, o espectro dos metais ou ligas depositáveis é muito vasto. Tratando-se de metais, estes podem ser vantajosamente seleccionados no grupo VIII da classificação, assim como entre os grupos Ib, IIb, IIIa, IVa (metais de transição) e VI b da classificação. A título de exemplo, podemos citar cobre, níquel, zinco, cobalto, estanho, boro, tungsténio e ligas dos mesmos. Diferentes ligas binárias e terciárias à base de Ni, Co, Zn, Fe, Cu e B são realizáveis utilizando-se uma mistura de sais metálicos. A título de exemplo de ligas podemos citar: Ni-B, Ni-B-Zn, Ni-Cu-B, Ni-Co-B, Ni-Fe-B, Ni-Cu-Co-B, NiSn-B...

Este processo aperfeiçoado tem também a seu favor a simplicidade de elaboração e o seu baixo custo. Permite metalizar peças de muito grandes dimensões sem investimento importante. A infra-estrutura necessária à elaboração deste processo é leve, portanto pouco dispendiosa, e reutilizável seja quais forem as soluções de oxidantes e de redutores empregues.

Permite obter deposições localizadas ao projectar os reactivos, como para uma pintura, através de uma máscara que define formas geométricas em duas dimensões ou

projectando directamente sobre o objecto previamente mascarado. É igualmente possível não cobrir senão uma única face de um objecto a fim de evitar a operação de mascarar a outra face. A estabilidade das soluções utilizadas é uma mais-valia segura num contexto industrial. A espessura da deposição é facilmente controlável. É possível realizar ligas ou revestimentos compósitos, ou seja, camadas múltiplas, nas quais são sobrepostas, em alternância, camadas de pelo menos dois metais diferentes.

Os níveis de aderência da película metálica relativamente ao substrato são realmente satisfatórios. Aliás é de notar, a este respeito, que a película metálica obtida de acordo com este processo é adsorvida quimicamente sobre a superfície do substrato. É um elemento que é determinante relativamente à aderência e que é, por outro lado, perfeitamente distintivo relativamente às deposições de acordo com o estado da técnica. É de notar que as etapas anteriores de sensibilização e/ou activação não são absolutamente necessárias como acontecia anteriormente para os substratos não catalíticos. Com efeito, para os substratos não catalíticos, prevê-se, em conformidade com a invenção, realizar a etapa a e/ou realizar uma activação *in situ* que consista em incorporar no aerossol ou aerossóis de projecção pelo menos um agente de fixação ou de acoplamento, que actue como modificador de superfície e que permita melhorar a aderência das películas metálicas sobre os substratos não catalíticos tais como os plásticos e/ou catalisar a reacção à superfície. Esta variante

simplificadora será seguidamente exposta em mais pormenor.

Em conformidade com a invenção, pareceu oportuno controlar a temperatura do recinto de metalização. A título de exemplo, esta temperatura do recinto pode estar compreendida entre 20 e 60° C.

A regulação da temperatura do recinto de metalização obtém-se facilmente com o auxílio de todos os materiais de acondicionamento de ar apropriados.

As etapas facultativas -a- de sensibilização e/ou de activação, prévias, são realizadas, de maneira sobejamente conhecida, por aplicação (por exemplo, pulverização, imersão) de solutos de cloreto de estanho ($SnCl_2$) ou de uma solução de $SNSO_4/H_2SO_4$/quinol/álcool seguidas de uma aplicação (pulverização ou imersão) de uma solução de paládio ou de prata apta a reagir com o SN^{2+} para formar centros de nucleação à superfície do substrato, ou então de uma solução coloidal de PdSn formada *ex situ*. Para maior precisão, poderemos referir-nos, por exemplo, a "Metal Finishing Guidebook and Directory Issue", publicação *Metal Finishing* de 1996, página 354, 356 e 357. H. Narcus *Metallizing of Plastics*, Reinhold Publishing Corporation, 1960m Capítulo 2, página 21. F. Lowenheim, *Modern electroplating*, publicação de John Wiley & Sons, 1974, Capítulo 28, página 636.

Um dos elementos do aperfeiçoamento de acordo com

a invenção recai sobre a etapa anterior -a_p- de humedecimento do substrato, de maneira a formar uma película líquida sobre este, sabendo que a projecção de acordo com a etapa -b- é vantajosamente iniciada quando a película líquida gerada pelo humedecimento está ainda presente na superfície do substrato. Por outras palavras, há vantagem em que a projecção de acordo com a etapa -b- se inicie o mais tardar 60 segundos, de preferência o mais tardar 40 segundos e ainda mais preferencialmente o mais tardar 20 segundos depois do fim do humedecimento.

No sentido da presente invenção, entende-se por exemplo, pela expressão "fim do humedecimento" o momento em que se interrompe definitivamente o contacto de toda ou parte da superfície do substrato com pelo menos uma fonte de fluido (líquido ou vapores) de humedecimento.

A presença desta película gerada pelo humedecimento, de preferência em combinação com a movimentação do substrato, permite assegurar uma deposição homogénea da camada metálica, favorecendo a mistura das duas substâncias activas (oxidante e redutor) projectadas simultaneamente, assim como o espalhamento da mistura.

Vantajosamente, a etapa anterior -a_p- de humedecimento, ou seja a colocação de toda a ou parte da superfície do substrato em contacto com pelo menos uma fonte de fluido (líquido ou vapores) de humedecimento, é realizada por projecção de um aerossol de líquido de

humedecimento e/ou por imersão num banho de líquido de humedecimento, sendo o referido líquido de humedecimento eventualmente aquecido, e/ou por projecção sobre o substrato de vapores de líquido de humedecimento, os quais condensam sobre a superfície do referido substrato.

O aquecimento do líquido de humedecimento, tal como o controlo da temperatura do recinto de metalização, são modalidades interessantes para catalisar a cinética de deposição no arranque da etapa -b- de projecção do aerossol oxidante/redutor. A título de exemplo, a temperatura de aquecimento do líquido de humedecimento pode estar, por exemplo, compreendida entre 20° C e 60° C.

A escolha do líquido de humedecimento efectua-se, preferivelmente, no grupo compreendendo: água desionizada ou não, eventualmente adicionada com pelo menos um tensioactivo aniónico, catiónico ou neutro, uma solução alcoólica compreendendo pelo menos um álcool (por exemplo, isopropanol ou etanol) e suas misturas.

Na variante de humedecimento segundo a qual se transforma o líquido de humedecimento em vapores que são projectados sobre o substrato sobre o qual condensam, é preferível que o líquido seja essencialmente aquoso por razões evidentes de conveniência industrial.

Como se entendeu, a duração do humedecimento não é um parâmetro primordial do aperfeiçoamento de acordo com

a invenção. Esta duração do humedecimento depende da superfície do substrato considerado, da técnica escolhida de projecção ou imersão e, no caso do humedecimento por projecção, do débito de projecção do aerossol de humedecimento.

Os meios para efectuar a projecção de um aerossol ou de vapores de líquido de humedecimento para esta etapa anterior -a_p- podem ser idênticos ou diferentes dos que são utilizados para a projecção do aerossol de oxidante/redutor. De preferência, estes meios de projecção são diferentes. É possível recorrer, por exemplo, a uma pistola pneumática independente com um só bico.

Vantajosamente, a UCC pode comandar e controlar igualmente a realização da etapa anterior -a_p- de humedecimento, nomeadamente accionando a projecção do aerossol ou de vapores de líquido de humedecimento e a deslocação dos meios de projecção correspondentes.

Além deste aspecto de humedecimento, o aperfeiçoamento de acordo com a invenção consiste em parte num modo de funcionamento dinâmico na altura das fases de projecção e de afrouxamento. Este modo dinâmico visa, por um lado, os meios de projecção e, por outro, de maneira facultativa mas nem por isso menos vantajosa, o próprio substrato. Assim, de acordo com esta última variante facultativa, o substrato pode ser colocado em rotação pelo menos parcial no decorrer da projecção de metalização

(etapa -b-). O substrato é colocado em rotação durante a etapa -b-, de preferência de maneira intermitente, a uma velocidade compreendida entre 1 e 30 rpm, de preferência entre 5 e 20 rpm. O eixo de rotação do substrato pode ser qualquer um. Por exemplo, no caso em que os meios de projecção tenham uma trajectória rectilínea, o eixo de rotação do substrato pode ser sensivelmente ortogonal no eixo de deslocação dos meios de projecção. A rotação do substrato pode ser encarada sobre uma secção angular limitada. Assim, quando o substrato apresenta uma forma geral plana, a sua rotação pode efectuar-se sobre um ângulo compreendido de preferência entre 1 e 120° e correspondendo, por exemplo, a 45°.

Esta rotação do substrato pode ser intermitente no decorrer das fases de projecção/afrouxamento.

Na prática, o eixo de rotação do substrato passa ou não pelo centro de gravidade do referido substrato.

A velocidade de rotação do substrato pode variar entre 1 e 20 rotações por segundo, por exemplo da ordem de 10 $\pm$ 2 rotações por segundo.

Em conformidade com o aperfeiçoamento de acordo com a invenção, a projecção de metalização é efectuada de modo dinâmico.

Assim, os meios de projecção varrem a superfície

do substrato a metalizar, ao mesmo tempo que projectam, de preferência de maneira contínua, o aerossol oxidante/redutor.

De preferência, o varrimento cobre a totalidade da superfície a metalizar.

Este varrimento é periódico, ou seja, quando os meios de projecção tiverem percorrido a trajectória T_{OA} entre o ponto de origem O e o ponto de chegada A, a uma velocidade de deslocação em projecção V_{OA}, regressam o ponto de origem O a uma velocidade V_{AO} de deslocação sem projecção, de acordo com uma trajectória T_{AO}.

Segundo um modelo de realização preferido do processo aperfeiçoado de acordo com a invenção, a etapa -b- é cíclica, sendo que cada ciclo compreende uma fase de projecção e uma fase de afrouxamento, o que corresponde a um ida/volta dos meios de projecção entre O e A e, por outro lado, o número total de N ciclos realizados é escolhido em função da taxa de deposição de metal pretendida no final e da taxa de deposição de metal obtida em cada ciclo, estando este número total de N ciclos compreendido entre 2 e 5000, de preferência entre 50 e 500, mais preferencialmente ainda entre 80 e 200.

A taxa de deposição de metal final e a taxa de deposição de metal por ciclo são parâmetros que, nomeadamente, dependem dos débitos de projecção e da

velocidade de deslocação em projecção V_{OA}.

De acordo com uma característica vantajosa, os débitos de projecção na etapa -b- são ajustados de tal maneira que, no termo de cada fase de projecção, as quantidades em catião ou catiões metálico(s) (oxidante) e em redutor(es) por cm^2 de superfície a metalizar sejam os seguintes (em mg/cm^2):

- de 0,1 a 60, de preferência de 0,5 a 20 para o oxidante,

- de 0,1 a 60, de preferência de 0,5 a 20 para o redutor.

Neste caso particular em que o oxidante é níquel de grau de oxidação II, este último está presente à razão de 1 até 7 mg/cm^2, ao passo que o redutor está presente sobre a superfície do substrato à razão de até 14 mg/cm^2, no termo de cada fase de projecção.

No que respeita à velocidade V_{OA} de deslocação em projecção, a mesma é escolhida em função do tipo de metal. Com efeito, certos metais necessitam de uma projecção mais longa e, portanto, de uma velocidade V_{OA} de deslocação em projecção mais lenta.

Para fixar as ideias caso a trajectória T_{OA} seja rectilínea e directa, esta velocidade V_{OA} de deslocação em

projecção está, por exemplo, compreendida entre 0,01 e 10 m/s, de preferência entre 0,5 e 2 m/s, até mesmo, mais precisamente, por exemplo, da ordem de 1 m/s.

Naturalmente, a invenção não se limita ao caso em que a trajectória T_{OA} é rectilínea e directa. Assim, é previsível que, para peças tridimensionais (de forma geral não plana), esta trajectória T_{OA} seja igualmente tridimensional, por exemplo, helicoidal, para varrer o conjunto da superfície a metalizar do substrato em questão.

Tratando-se da trajectória de regresso T_{AO}, prevê-se, em conformidade com o aperfeiçoamento de acordo com a invenção, que a velocidade de regresso V_{AO} nesta trajectória T_{AO} seja de molde que, para cada unidade de superfície da superfície a metalizar e para cada ciclo, a fase de afrouxamento responda às especificações da duração Dr compreendida entre 10^{-2} e 10 s, de preferência entre $2,10^{-2}$ e 4 s.

Os tempos de projecção e de afrouxamento são definidos por uma constante k que varia consoante o tipo de metal entre 10^{-1} a 13 s de preferência entre 0,5 e 9 s.

Convém, portanto, programar a unidade de cálculo e de comando UCC, de maneira que esta última determine e comande a deslocação de regresso dos meios de projecção do ponto de chegada A até ao ponto de origem O, a uma velocidade V_{AO}. Para isso, a UCC actua sobre os meios de

projecção para os parar a partir do momento em que o ponto de chegada A seja alcançado e actua, por outro lado, sobre o sistema de deslocação dos referidos meios de projecção para os trazer de novo ao estado inactivo no seu ponto de origem.

Num modelo de realização particular, segundo o qual a trajectória T_{AO} é rectilínea e directa, a fórmula de cálculo de V_{AO} é a seguinte:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})]$$

Vantajosamente, a UCC é programada para comandar igualmente o arranque dos meios de projecção assim como a sua deslocação sobre a trajectória T_{OA} "ida" a uma velocidade V_{OA} que pode, por exemplo, estar compreendida entre 0,1 e 20 m/s, de preferência entre 1 e 6 m/s.

De maneira mais geral, a velocidade V_{OA} pode estar, por exemplo, compreendida entre 0,01 e 20 m/s, de preferência entre 0,1 e 6 m/s.

De acordo com uma disposição interessante da invenção, prevê-se pelo menos uma fase de enxaguamento, de preferência, após cada sequência ΔS de n ciclos de projecção/afrouxamento. Vantajosamente, o número n de ciclos de projecção/afrouxamento de cada sequência ΔS, está compreendido, por exemplo, entre 2 e 30, de preferência entre 5 e 20.

Vantajosamente, a etapa de enxaguamento, ou seja, a colocação em contacto de toda ou parte da superfície do substrato com pelo menos uma fonte de líquido de enxaguamento, é realizada por projecção de um aerossol de líquido de enxaguamento e/ou por imersão num banho de líquido de enxaguamento. Os meios para efectuar a projecção de um aerossol de líquido de enxaguamento podem ser idênticos ou diferentes dos que são utilizados para a projecção do aerossol de oxidante/redutor e/ou dos que são realizados para a etapa anterior -ap- de humedecimento. De preferência, estes meios de projecção são diferentes dos meios utilizados para a projecção do aerossol de oxidante/redutor e são os mesmos dos de humedecimento que podem, por exemplo, ser uma pistola pneumática independente com um só bico.

Tal como os meios de projecção do aerossol de humedecimento, os meios de projecção do líquido de enxaguamento estão, preferivelmente, associados a um sistema de deslocação dos referidos meios.

De acordo com uma modalidade interessante da presente invenção, a UCC pode igualmente comandar e controlar a realização da etapa de enxaguamento, nomeadamente accionando a projecção do aerossol de líquido de enxaguamento e a deslocação dos meios de projecção correspondentes.

Os aerossóis projectados sobre o substrato no processo de acordo com a invenção, são, de preferência,

obtidos:

. a partir de soluções, vantajosamente aquosas, de catião ou catiões metálicos oxidantes, de redutor(es),

. ou a partir de soluções de enxaguamento,

. ou ainda, se for caso disso, a partir de soluções de sensibilização e/ou de activação.

Segue-se que, de acordo com uma disposição preferida da invenção, o aerossol ou aerossóis de projecção são efectuados por nebulização e/ou atomização da solução ou soluções e/ou da dispersão ou dispersões, de maneira a se obter uma nuvem de gotículas de tamanho inferior a 100 µm, de preferência a 60 µm e ainda mais preferencialmente compreendida entre 0,1 e 50 µm.

Segundo uma primeira possibilidade de realização do processo aperfeiçoado da invenção, projecta-se simultaneamente sobre a superfície, num ou em vários aerossóis, pelo menos uma solução de catião ou catiões metálico(s) e pelo menos uma solução de redutor(es) e isto numa mesma fase de projecção. Nesta configuração, a mistura entre a solução oxidante e a solução redutora pode ser efectuada imediatamente antes da formação do aerossol de projecção ou, alternativamente, por fusão de um aerossol produzido a partir da solução oxidante e de um aerossol

produzido a partir da solução redutora, de preferência antes da entrada em contacto com a superfície do substrato metalizado.

Em conformidade com uma segunda possibilidade de realização do processo aperfeiçoado segundo a invenção, a etapa b consiste em projectar, na altura de cada fase de projecção e por meio de um ou vários aerossóis, pelo menos uma solução de catião ou catiões metálico(s) ou pelo menos uma solução de redutor(es), sabendo-se que está prevista pelo menos uma fase de projecção exclusiva de catião metálico oxidante e pelo menos uma fase de projecção exclusiva de redutor, as fases de projecção do oxidante, por um lado, e as do redutor, por outro, intervindo de preferência em alternância. Esta segunda possibilidade corresponde a uma projecção alternada da(s) solução ou soluções redutora(s) e do(s) sal ou sais metálico(s).

Deve notar-se que as durações das fases de afrouxamento podem ser idênticas ou diferentes entre si. O mesmo acontece com as fases de projecção, assim como com todas as fases em conjunto.

Na prática, de acordo com esta segunda possibilidade, prevê-se uma ou várias sequências $\Delta S"$ de n" ciclos de projecção/afrouxamento nas quais os ciclos de projecção/afrouxamento do redutor alternam com os ciclos de projecção/afrouxamento do sal metálico oxidante. O número total N" destes ciclos de projecção/afrouxamento depende da

superfície a metalizar e da espessura pretendida para a camada de metalização. Este número N" pode, por exemplo, estar compreendido entre 4 e 5000, de preferência entre 50 e 500, ainda mais preferencialmente entre 80 e 200.

Nas duas possibilidades de realização atrás descritas, é possível recorrer, de acordo com uma variante, a vários catiões metálicos oxidantes diferentes e a um ou vários redutores, de maneira a realizar uma camada múltipla de metais ou de ligas diferentes. Para o fazer efectuam-se diferentes subsequências ΔS de m ciclos de projecção/afrouxamento sucessivos, correspondendo cada uma destas subsequências a um metal ou a uma liga determinados, destinados a formar uma camada de metalização. m é superior ou igual a 2 e, de preferência, compreendido entre 2 e 10 na primeira possibilidade de realização. Estas sub-sequências têm uma duração idêntica ou diferente e compreendem e/ou são separadas umas das outras por uma ou várias fases de enxaguamento. Na prática, preferir-se-á prever pelo menos um enxaguamento entre duas subsequências correspondendo a metais ou ligas diferentes, ou seja, depois de cada subsequência ΔS de m ciclos de projecção/afrouxamento; sendo que m está compreendido entre 2 e 30, de preferência entre 5 e 20.

No quadro da segunda possibilidade de realização, a associação de vários catiões metálicos oxidantes para formar uma multicamada de metais ou de ligas diferentes é de molde a que os diferentes sais sejam, de preferência,

projectados naturalmente em separado do redutor mas igualmente separados uns dos outros e sucessivamente. Bem entendido, além da natureza diferente dos catiões metálicos, está prevista a utilização de contra-aniões diferentes entre si.

Para permitir a realização da etapa -c-, segue-se o crescimento do revestimento metálico depositado de preferência através da evolução do peso, por exemplo com o auxílio de uma balança de quartzo equipada com uma sonda sujeita à projecção da mesma maneira que a superfície a metalizar.

De acordo com outra variante da invenção, procede-se de maneira que a mistura do(s) oxidante(s) e do(s) redutor(es) seja metastável e, após projecção da mistura, activa-se esta de maneira a desencadear a transformação em metal, de preferência por contacto com um iniciador, vantajosamente efectuado por intermédio de pelo menos um aerossol, antes, durante ou depois da projecção da mistura de reacção. Esta variante permite misturar previamente o oxidante e o redutor ao mesmo tempo que se retarda a sua reacção até revestirem a superfície do substrato depois da projecção. O início, ou a activação, da reacção é seguidamente obtido por qualquer meio físico (temperatura, UV...) ou químico.

Além das considerações metodológicas atrás apresentadas e a seguir ilustradas nos exemplos, importa

agora prestar algumas informações mais precisas quanto aos produtos elaborados no processo de acordo com a invenção.

A água aparece como sendo o solvente melhor adaptado, sem excluir, no entanto, a possibilidade de utilizar solventes orgânicos, para a produção das soluções a partir das quais serão produzidos os aerossóis projectados. As concentrações em sal metálico oxidante estão compreendidas entre 1g/l e 60g/l e, de preferência, entre 7 e 30 g/l.

A selecção dos redutores recai, de preferência, no grupo de produtos que se seguem: boro-hidretos de sódio, dimetilaminoborano, hidrazina, hipofosfito de sódio, formol, alumino-hidretos de lítio, açúcares redutores e misturas dos mesmos. A selecção do redutor impõe que se tenha em conta o pH e as propriedades visadas pela película de metalização. Estas detecções de rotina estão ao alcance do especialista na técnica. As concentrações em redutor estão compreendidas entre 0,5 g/l e 60 g/l e, de preferência, entre 8 e 20 g/l.

Como já atrás foi explicado, as soluções aquosas constituem a base mais cómoda para a produção de aerossóis de projecção oxidante/redutor. De acordo com uma disposição preferida, pode prever-se a adição de pelo menos uma das soluções de partida:

- e/ou pelo menos uma resina ou ligante natural ou de síntese,

- e/ou pelo menos um corante e/ou pigmento orgânico ou inorgânico,

- pelo menos um agente de fixação (ou de acoplamento), de preferência escolhido entre os seguintes produtos: titanatos, aluminatos, silanos, zirconatos, zircoaluminatos ou misturas dos mesmos;

- e/ou pelo menos um abrilhantador, de preferência seleccionado entre os seguintes produtos:

sulfamidas, sulfonamidas, sulfonatos, álcool propargílico, tioureia, mercaptobenzotiazole ou misturas dos mesmos;

- e/ou pelo menos um tensioactivo;

- e/ou pelo menos uma carga, de preferência seleccionada entre os seguintes produtos:

* fibras ou partículas de vidro, carbono, Teflon, carbureto de silício, grafite, diamante, óxidos tais como alumina, cerâmicas,

* microcápsulas contendo lubrificante,

* ou ainda carbonatos de cálcio ou de sódio, sulfatos de bário, talco, silicatos,

* com efeito, qualquer carga capaz de modificar as propriedades reológicas e as propriedades mecânicas das películas metálicas,

* e as misturas destes produtos.

Os agentes de fixação actuam como modificadores de superfície graças à sua capacidade de se hidrolisarem em meio aquoso para dar lugar a uma película amorfa e inorgânica, quimissorvida à superfície que serve de "primário" para a superfície e, eventualmente, de catalisador para a reacção.

A título de classe de produtos preferidos para a selecção destes modificadores de superfície, referir-nos-emos a: titanatos, aluminatos, silanos, zirconatos e zircoaluminatos.

Os titanatos são particularmente apropriados. A vantagem desta activação pelos titanatos ou análogos é a de se desenvolverem *in situ* sem que seja necessário prever uma etapa de activação antes da projecção do oxidante do redutor. As propriedades da película de titanato dependem da quantidade utilizada. O rendimento é máximo quando a superfície a modificar contém agrupamentos funcionais (cetona, amina, epoxi...). O emprego de titanatos permite melhorar a aderência das películas, nomeadamente de níquel, sobre os substratos plásticos, assim como catalisar a reacção de óxido-redução *in situ*, à superfície. As

concentrações em titanatos nas soluções estão compreendidas entre 0,1 e 12% em peso e, de preferência, entre 1 e 7%. A título de exemplo de abrilhantadores, podemos citar:

- as sulfimidas como a sacarina, utilizada em concentrações que vão de 0,1 g/l até 10 g/l e, de preferência, entre 1 e 5 g/l;

- as sulfonamidas como a benzossulfonamida utilizada em concentrações que vão de 0,1 g/l até 12 g/l e, de preferência, de 1 a g/l;

- os sulfonatos como o naftaleno trissulfonato de sódio, utilizado em concentrações inferiores a 4 g/l;

- álcool propargílico, tioureia, mercapto-benzotiazoles, utilizados em concentrações inferiores a 3 g/l.

Os tensioactivos utilizáveis são-no a concentrações que vão de 1 até 5 vezes a concentração micelar crítica CMC do tensioactivo utilizado. A título de exemplos do tensioactivo podemos citar: dodecilsulfato de sódio SDS (aniónico:2xCMC), laurilsulfonato de sódio (aniónico:4xCMC) e éter polioxietilenonil fenílico (aniónico:1xCMC).

A adição de partículas e/ou fibras nas soluções projectadas permite obter deposições compósitas. Estas partículas ou estas fibras de carga orgânica ou inorgânica

conferem à película compósita cuja matriz é metálica, características interessantes de fricção, abrasão, dureza e tenacidade.

As cargas orgânicas podem, por exemplo, ser esferas de Teflon ou PTFE politetrafluoroetileno. As cargas inorgânicas podem ser, por exemplo, partículas de grafite, esferas de vidro, partículas de silício ou então pigmentos ou corantes. As partículas ou as fibras são colocadas em suspensão, por exemplo, na solução de sais metálicos. Pode-se utilizar nesta solução qualquer partícula capaz de modificar as propriedades tribológicas da película metálica depositada.

Seja como for, as películas compósitas obtidas pelo processo de acordo com a invenção possuem todas as propriedades das películas metálicas simples e são homogéneas. Em conformidade com a invenção, as soluções podem ser adicionadas com numerosos outros aditivos, em particular tais como os agentes modificadores de viscosidade, como o etilenoglicol. Um ajuste afinado da viscosidade permite, com efeito, evitar os fenómenos de derramamento sobre o substrato. Os reactivos mantêm-se portanto mais tempo no mesmo local em contacto com o substrato. Segue-se que a massa depositada e, portanto, o rendimento da reacção de óxido-redução são melhoradas. Por outro lado, o aumento da viscosidade melhora a dispersão e a suspensão das partículas ou fibras no caso da realização de deposição compósita.

As vantagens do processo aperfeiçoado de acordo com a invenção são numerosas. É automatizado. As soluções são utilizadas em quantidades limitadas compatíveis com as exigências económicas à escala industrial. A aderência da deposição é excelente seja qual for o substrato (metal, matéria plástica, cerâmica). É possível atingir espessuras importantes em alguns minutos com cinéticas de várias dezenas de mícrones por hora. O revestimento pode ser obtido a temperatura ambiente, de maneira instantânea, sem necessidade de tratamento posterior (por exemplo, térmico). Todavia, é evidente que esses tratamentos podem ser previstos se se pretender modificar a estrutura superficial da deposição.

As deposições realizadas podem sê-lo para fins decorativos, de acabamento, de protecção contra a corrosão (níquel, zinco, Cu...). Estas deposições podem igualmente permitir a funcionalização do substrato conferindo-lhe propriedades de superfície particulares (eléctricas, magnéticas, mecânicas). Pode tratar-se, por exemplo, da protecção de caixas plásticas para equipamento electrónico com vista a blindagem electromagnética.

O processo aperfeiçoado de acordo com a invenção permite não só reduzir o consumo em matérias-primas mas oferece vantajosas possibilidades de reciclagem.

Assim, de acordo com uma modalidade vantajosa do processo aperfeiçoado em conformidade com a invenção:

- recuperam-se as lamas que se produzem em consequência da metalização e que contêm óxidos metálicos;

- filtram-se estas lamas;

- dissolve-se o retentato com o auxílio de pelo menos um ácido forte;

- aumenta-se o pH da solução de retentato no ácido forte de maneira a fazer precipitar o hidróxido metálico ou, sucessivamente, os diferentes hidróxidos metálicos correspondentes ao metal ou aos metais utilizado(s) na metalização;

- recolhem-se, separadamente, o(s) precipitado(s) de hidróxido(s) metálico(s);

- e, eventualmente, recicla-se este(s) hidróxido(s) metálico(s) no processo de metalização.

A recuperação das lamas é uma operação fácil de realizar, tal como a filtração.

O interesse do processo aperfeiçoado em conformidade com a invenção é que a filtração permite, por um lado, isolar a matéria sólida das lamas que contêm os óxidos metálicos recicláveis e, por outro lado, produzir um filtrado líquido não ecotóxico que seja, portanto, fácil de gerir no plano ambiental.

O ácido forte susceptível de ser utilizado para a dissolução do retentato de filtração é, por exemplo, escolhido no grupo compreendendo ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido acético e suas misturas.

A solução de ácido(s) forte(s) utilizado(s) para esta dissolução apresenta uma concentração em ácido(s) forte(s) compreendida entre 0,5 e 5 moles por litro, de preferência da ordem de 1 mole por litro.

Para aumentar o pH da solução de retentato no ácido forte utiliza-se, por exemplo, uma base escolhida no grupo compreendendo: soda, amoníaco, cal e misturas dos mesmos.

A concentração da solução básica utilizada para este fim está, por exemplo, compreendida entre 0,1 e 5 moles/l, de preferência entre 0,5 e 3 moles/l e, ainda mais preferencialmente, entre 1 e 2 moles/l.

A recolha do(s) precipitado(s) de hidróxidos metálicos faz-se facilmente por filtração, decantação ou centrifugação, por exemplo.

O(s) diferente(s) hidróxido(s) metálico(s) sólido(s) obtido(s) podem ser facilmente repostos em solução e reutilizado(s) no processo aperfeiçoado de metalização de acordo com a invenção.

De acordo com outro destes aspectos, a presente

invenção visa um dispositivo para a realização do processo aperfeiçoado tal como atrás definido.

A título de ilustração do dispositivo de acordo com a invenção, descreve-se a seguir um exemplo de realização entre outros, faz-se referência aos desenhos em anexo, nos quais:

- **a figura 1** representa uma vista de frente do substrato a metalizar, suportado por meios de suporte que desempenham igualmente o papel de meios para colocar o referido substrato em rotação;

- **a figura 2** representa, esquematicamente, uma vista de cima do dispositivo de acordo com a invenção, no qual foram retomados os elementos da figura 1;

- **a figura 3** representa uma vista de frente do substrato a metalizar de acordo com o protocolo do exemplo comparativo 1;

- **as figuras 4A e 4B** representam, esquematicamente, um corte longitudinal das deposições metálicas obtidas em sequência das metalizações de acordo com o exemplo comparativo 1 e o exemplo 1, respectivamente.

A figura 1 mostra um substrato de forma geral plana rectangular, designado pela referência 1. Este substrato 1 é, portanto, neste exemplo, uma placa

paralelepipédica fina, de polímero plástico. Esta placa 1 é suportada por meios de manutenção 2 compreendendo meios para accionar a rotação 3 (por exemplo, um motor associado a um variador numérico) e meios de suporte 4 que suportam directamente o substrato 1. O eventual accionamento da rotação, de preferência parcial e em alternância, do substrato 1 efectua-se em redor do eixo vertical Z-Z.

A figura 2 retoma, em vista de cima, o substrato 1 montado de maneira móvel em rotação sobre os meios de accionamento da rotação 3 equipados com um variador numérico. O dispositivo da figura 2 comporta igualmente meios 5 de projecção do metal sob forma catiónica (oxidante) e do redutor. Estes meios de projecção 5 compreendem uma porção 6, portadora de pelo menos um bico de projecção 7, neste caso, um, e uma porção 8 de admissão e, eventualmente, de mistura das soluções oxidante e redutora. Estes meios de projecção 5 estão montados sobre um sistema de deslocação 9 compreendendo um eixo 10 que suporta os meios 5 e é accionável em rotação por um motor 11.

Como mostra a figura 2, o dispositivo inclui igualmente uma Unidade de Cálculo e de Comando: UCC, de preferência um microcomputador, à qual estão sujeitos os meios de projecção 5, o sistema de deslocação 9 dos referidos meios de projecção 5 e os meios de accionamento em rotação 3 do substrato 1.

O dispositivo compreende meios 5'/5" de projecção do aerossol ou de vapores de líquido de humedecimento e de líquido de enxaguamento. Estes meios 5'/5" são constituídos por uma porção 6'/6" portadora de pelo menos um bico de projecção 7'/7", neste caso, um, e uma porção 8'/8" de admissão do fluido de humedecimento sob forma líquida ou vapor. Estes meios de projecção 5'/5" são montados sobre o sistema de deslocação 9 atrás descrito e que permite pôr em movimento a(s) pistola(s) de projecção de vapores e/ou de aerossol de líquido de humedecimento ou de líquido de enxaguamento por translação segundo as trajectórias T_{OA} e T_{AO}.

O dispositivo comporta, por outro lado, reservatórios 12_1, 12_2, 14_1 e 14_2 ligados a um compressor de ar 13, de maneira a poderem alimentar, respectivamente, os meios de projecção 5 com solução oxidante 12_1 e com solução redutora 12_2 e os meios de projecção 5'/5" com vapores de líquido de humedecimento ou com líquido de humedecimento 14_1 e com líquido de enxaguamento 14_2, consoante o caso.

O duplo tracejado com setas que ligam a UCC aos meios de projecção 5, ao sistema 9 de deslocação e aos meios 3 de accionamento em rotação do substrato 1, simbolizam o controlo exercido pela UCC sobre estes elementos. Naturalmente, pode prever-se que os sinais analógicos ou numéricos que transitam por estas ligações circulam não só no sentido UCC → periféricos, mais igualmente no sentido inverso.

A figura 2 compreende igualmente um eixo AO que simboliza a trajectória "ida" T_{OA} e a trajectória "volta" T_{AO} de varrimento dos meios de projecção 7 arrastados pelo sistema de deslocação 9 para a metalização do substrato 1 accionável em rotação em redor do eixo Z-Z apresentado na figura 1.

No exemplo da figura 2, o eixo Z-Z é sensivelmente ortogonal ao eixo AO que simboliza as trajectórias T_{OA} e T_{AO} dos meios de projecção em deslocação.

O bico 7 dos meios de projecção 5 ou o bico 7'/7" dos meios de projecção 5'/5" produz, na altura do trajecto OA correspondente à fase de projecção, um cone de projecção de aerossol Ox e/ou Red ou um cone de projecção de aerossol ou de vapores de líquido de humedecimento que varre a superfície a metalizar, a humedecer ou a enxaguar do substrato 1.

A invenção é susceptível de ser aplicável em todos os domínios interessados no tratamento de superfícies, a saber, por exemplo, automóvel, aeronáutica, mecânica, electrónica e, em geral, todos os domínios onde o níquel químico é utilizado. Os exemplos de realização do processo de acordo com a invenção que se seguem farão com que a invenção, suas vantagens e variantes sejam melhor compreendidas.

EXEMPLOS

I - DISPOSITIVO UTILIZADO

O dispositivo utilizado nos exemplos é do tipo do que foi atrás descrito em referência às figuras 1 e 2.

Os meios de manutenção 2 do substrato a metalizar compreendem um motor 3 de accionamento em rotação do substrato 1 (servomotor sem escovas controlado por um variador numérico SERAD MD230/M/2). Este motor está equipado com uma platina rotativa sobre a qual pode ser fixo o substrato.

O conjunto de projecção compreende três porções principais:

1. Uma fonte de ar comprimido 13 proveniente de um compressor a óleo (1-8 bares) ou então uma fonte de azoto armazenada sob pressão.

2. Dois reservatórios distintos 12: contendo, cada, uma solução (o oxidante e o redutor, respectivamente) cuja mistura vai constituir o meio de reacção. Cada reservatório é estanque o que permite exercer uma sobrepressão no interior. Um tubo de aço inoxidável mergulha nas soluções, permitindo veiculá-las em direcção à pistola por meio de um tubo flexível. Um distensor ligado à fonte de ar comprimido permite fazer variar a pressão sobre as soluções e sobre o seu débito nos meios de projecção 5.

3. Estes meios de projecção 5 comportam uma pistola 6 que é uma pistola automática AGPV 569/579 comercializada pela sociedade ITW - Surface & Finitions S.A. A pistola 6 comporta uma porção 8 de admissão das soluções Ox/Red e dois bicos 7 concêntricos em inox permitindo nebulizar e homogeneizar a mistura das duas soluções. Reguladores ao nível da cabeça das pistolas permitem que se obtenha um jacto cónico mais ou menos homogéneo.

O sistema de deslocação 9 dos meios de projecção 5 comporta uma estrutura em alumínio que inclui um eixo 10 - eixo linear ELZ60 - motorizado (motor 11 servomotor sem escovas) controlado por um variador numérico SERAD MD230/M/2 que permite movimentar a(s) pistola(s) 6,7 de pulverização por translação segundo as trajectórias T_{OA} e T_{AO}.

O dispositivo compreende meios combinados de projecção 5'/5" do aerossol ou de vapores de líquido de humedecimento e de líquido de enxaguamento. Estes meios 5'/5" são constituídos por uma pistola pneumática com um só bico de projecção 7'/7" ligada a uma porção portadora 6'/6". Estes meios 5'/5" estão associados ao sistema de deslocação 9 atrás descrito que permite movimentar a(s) pistola(s) de projecção combinada 6'/6", 7'/7" de humedecimento ou de enxaguamento, por translação segundo as trajectórias T_{OA} e T_{AO}.

A automatização é assegurada por uma UCC (um microcomputador) que gere:

- os débitos das soluções de maneira a ajustar a proporção do débito de Ox/Red,

- o motor 3 de accionamento em rotação do substrato 1,

- os meios de humedecimento 5',

- os meios de projecção 5 de Ox/Red,

- os meios 5" de enxaguamento,

- e o sistema de deslocação 9 dos meios de projecção 5, 5' e 5".

Em particular, a UCC está apta a gerir a comutação humedecimento/enxaguamento no interior dos meios combinados 5'/5".

O desenvolvimento das películas metálicas é seguido com o auxílio de uma balança de quartzo do tipo "Maxtek PM 500". É um aparelho que permite medir a massa depositada sobre uma determinada superfície, neste caso sobre uma sonda exposta à projecção de metalização com o mesmo título da superfície a metalizar. Deste modo, é possível restabelecer a espessura da película conhecendo alguns factores importantes tais como a densidade e a

impedância acústica da película depositada.

A medição efectua-se durante as fases de afrouxamento, ou seja, durante o varrimento segundo T_{OA}, e mede-se a espessura da película com a balança depois das fases de enxaguamento.

II - METODOLOGIA

II.1 TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS PARA AS DEPOSIÇÕES

As superfícies dos substratos podem ser ou não submetidas a um tratamento químico e/ou mecânico. Este último pode ser um polimento por abrasão com lixas ou por jacto de areia com grânulos de alumina. No que respeita aos tratamentos químicos utilizam-se soluções clássicas de ataque, tais como as misturas sulfocrómicas ou os permanganatos. O objectivo destes tratamentos é aumentar a aderência das películas. Para uniformizar e normalizar a superfície dos substratos pode-se utilizar um primário de impressão (verniz), previamente depositado sobre a superfície. Para os substratos plásticos é necessária uma etapa de activação com uma solução coloidal de PdSn. Uma duração de 25 minutos na solução coloidal permite activar até saturação. A etapa de aceleração pelo HCl 1M dura um minuto. Para o desengorduramento utilizam-se álcoois como por ex.: metanol 1 para os plásticos e uma mistura de 50/50 de tolueno e acetona para os substratos condutores. Em qualquer dos casos, pode-se recorrer a desengordurantes

aquosos para simplificar o processo e preservar o ambiente.

II.2 PROCESSO DE PROJECÇÃO

Os exemplos 1 a 8 que se seguem ilustram este processo.

Exemplo comparativo 1

Processo de metalização de acordo com a patente FR-B-2763962

Deposição de uma película metálica constituída por uma liga de Ni-B sobre um substrato de ABS (plástico). Define-se:

Δt: duração de projecção em ms.

Γ: duração do afrouxamento em ms.

ΔS: sequência da projecção em ms.

$*q_r$: débito da solução redutora em ml/pulsação (projecção)

$*q_m$: débito da solução ou soluções de sal ou sais metálico(s) em ml/pulsação (projecção).

O dispositivo de projecção elaborado compreende um compressor a ar, 2 reservatórios e uma pistola manual do

tipo MSV 2K.

Condições de funcionamento

1. Solução oxidante: $NiCl_2$, $6H_2O$ a 13 g/l.

2. Solução redutora: KBH_4 a 15 g/l.

3. Água de enxaguamento: Água desionizada.

4. Substrato: Um polímero de ABS com uma superfície de 300 cm^2 (30 cm*10cm).

Como apresentado na figura 3, o substrato está subdividido em 3 zonas sobre cada uma das quais se realiza a projecção de uma nuvem obtida por nebulização das 2 soluções oxidante e redutora misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm, de acordo com um protocolo tal como definido na figura 1 da patente FR-B-2 763 962.

R: Etapa de enxaguamento t: tempo M: massa.

Durante o tempo Δt = 550 ms, as soluções são projectadas.

Durante o tempo r = 900 ms, as soluções não são projectadas, a película líquida à superfície do substrato já não é alimentada com reactivo.

ΔS representa uma sequência de projecção correspondendo a 50 pulsações (ou projecções) afrouxamentos.

Entre cada etapa de sequência de projecções, é realizada uma etapa de enxaguamento, sendo que R = 1500 ms.

As condições de distância de projecção são de molde a que a trajectória seja rectilínea relativamente à superfície.

A nuvem de projecção é provocada por nebulização das soluções cujo tamanho de gotículas é de 50 µm.

Exemplo 1

Processo de metalização de acordo com a invenção

Deposição de uma película metálica constituída por uma liga de Ni-B sobre um substrato de ABS (plástico).

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante: $NiCl_2$, $6H_2O$ a 13 g/l.

2. Solução redutora: KBH_4 a 15 g/l.

3. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5' configurados em meios de projecção para o humedecimento.

4. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados em meios de projecção para enxaguamento.

5. Substrato: um polímero de ABS com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm) tal como representado nas figuras 1 e 2.

6. k: constante do níquel compreendida entre 1 e 6 s.

7. V_{OA}: 0,5 m/s.

8. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação começa depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

● Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 5' durante o trajecto OA.

● Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

● Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento : varrimento OA e, depois, AO.

O Accionamento pela UCC da pistola de projecção a uma velocidade V_{OA} = 0,5 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das 2 soluções oxidante e redutora misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem segundo a trajectória AO a uma velocidade,

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,2 \text{ m/s}$$

● Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n = 10), é realizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção de um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

● O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 100.

Exemplo 2

Resultados do exemplo comparativo 1 e do exemplo 1

Exemplo comparativo 1: A deposição de níquel obtida é soldável e aderente. A dureza da deposição é da ordem de 400 a 500 Vickers.

Exemplo 1: A película de níquel assim obtida é soldável e muito aderente em toda a superfície da peça. É perfeitamente homogénea. A sua espessura é de 0,5 µm. A dureza da deposição é da ordem de 400 a 500 Vickers.

As figuras 4A e 4B representam as deposições obtidas no exemplo comparativo 1 e no exemplo 1.

As deposições obtidas pelo processo do exemplo comparativo 1 não são homogéneas em toda a superfície. Pelo contrário, pelo processo de aperfeiçoamento do exemplo 1, a deposição é perfeitamente homogénea em toda a superfície do substrato.

O consumo de matérias-primas no exemplo 1 é nitidamente inferior ao do exemplo comparativo 1. Mais precisamente, a gestão informatizada dos débitos permite uma relação de consumo da solução oxidante e da solução redutora no exemplo comparativo 1, para consumo da solução oxidante e da solução redutora no exemplo 1, da ordem de 1,5.

Exemplo 3

*Deposição de uma película metálica de Cu sobre um substrato de polímero Epoxi carregado de fibra de vidro com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm)*

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante: $CuSO_4$, $8H_2O$ a 9 g/l.

2. Solução redutora: KBH_4 a 15 g/l.

3. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5' configurados em meios de projecção para o humedecimento.

4. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados como meios de projecção para enxaguamento.

5. Substrato: um polímero de epoxi com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm) tal como representado nas figuras 1 e 2.

6. k: constante do cobre compreendida entre 2 e

9 s.

7. V_{OA}: 0,05 m/s.

8. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade de: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação começa depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

● Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6' durante o trajecto OA.

● Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

● Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento : varrimento OA e, depois, AO.

o Accionamento pela UCC da pistola de projecção a uma velocidade V_{OA} = 0,05 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das 2 soluções oxidante e redutora misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem

segundo a trajectória AO a uma velocidade,

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,3 \text{ m/s}$$

- Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n = 10), é realizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção de um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 100.

Resultados:

As películas de cobre assim obtidas são soldáveis e muito aderentes a toda a superfície da peça. São perfeitamente homogéneas. A sua espessura é da ordem de 0,5 µm. A resistividade eléctrica da película metálica obtida é da ordem de 0,02 Ω/cm.

Exemplo 4

Deposição de uma película metálica constituída por uma liga ternária de Ni-B-P sobre um substrato de ABS (plástico)

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em 1 e representado na figura 2.

1. Solução oxidante: $NiSO_4$, NaH_2PO_2. Proporção molar entre 0,15 e 0,5.

2. Débito: 0,5 ml/projecção.

3. Solução redutora: KBH_4 a 15 g/l.

4. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5' configurados como meios de projecção para o humedecimento.

5. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados como meios de projecção para enxaguamento.

6. Substrato: um polímero de ABS com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm) tal como representado nas figuras 1 e 2.

7. V_{OA}: 4 m/s.

8. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade de: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação começa depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

. Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do

substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6' durante o trajecto OA.

. Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

. Recinto do dispositivo termo-controlado entre 25 e 45° C.

. Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento OA e, depois, AO.

o Accionamento pela UCC da pistola de projecção a uma velocidade V_{OA} = 4 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das 2 soluções oxidante e redutora misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem segundo a trajectória AO a uma velocidade,

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 2m/s$$

. Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n = 10), é realizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção de um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 100.

Resultados:

A película de níquel-boro-fósforo assim obtida é soldável e muito aderente sobre toda a superfície do substrato. É perfeitamente homogénea. A sua espessura é de 0,64 µm. A deposição contém de 4 a 5% de Boro e 4 a 5% de Fósforo. A densidade é de p = 7,3.

Exemplo 5

Deposição de uma película metálica constituída por uma liga ternária de Ni-B-P com partículas de PTFE sobre um substrato de ABS (plástico)

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante: $NiSO_4$, NaH_2PO_2. Proporção molar entre 0,15 e 0,5.

2. Débito: 0,5 ml/projecção.

3. Solução redutora: KBH_4 a 15 g/l.

4. Suspensão de esferas de Teflon TPFE de

diâmetro médio = 500 nm, a uma concentração de 15 g/l na solução oxidante.

5. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 5 ml/s, com meios de projecção 5' configurados em meios de projecção para o humedecimento.

6. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 1 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados em meios de projecção para enxaguamento.

7. Substrato: um polímero de ABS com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm) tal como representado nas figuras 1 e 2.

8. V_{OA}: 4 m/s.

8. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade de 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação começa depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

. Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6' durante o trajecto OA.

. Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

. Recinto do dispositivo termo-controlado entre 25 e 45° C.

. Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento : varrimento OA e, depois, AO.

o Accionamento pela UCC da pistola de projecção a uma velocidade V_{OA} = 4 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das 2 soluções oxidante e redutora misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem segundo a trajectória AO a uma velocidade,

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 2m/s$$

. Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n = 10), é realizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção com um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 100.

Resultados:

A película de níquel-boro-fósforo-PTFE assim obtida é soldável e muito aderente sobre toda a superfície da peça. É perfeitamente homogénea. A sua espessura é de 0,64 µm. A deposição contém de 4 a 5% de Boro, 4 a 5% de Fósforo e 22% de PTFE. A densidade é de p = 6,2. O coeficiente de fricção obtido é da ordem de 0,1.

Exemplo 6

*Deposição de uma película metálica de camadas múltiplas alternadas Cu/Ni sobre um substrato de polímero Epoxi carregado com fibra de vidro, com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm)*

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante 1: $CuSO_4$, $8H_2O$ a 9 g/l.

2. Solução redutora 1: KBH_4 a 15 g/l.

3. Solução oxidante 2: $NiCl_2$, $6H_2O$ a 13 g/l.

4. Solução redutora 2: KBH_4 a 15 g/l.

5. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5'

configurados como meios de projecção para humedecimento.

6. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados como meios de projecção para enxaguamento.

7. Substrato: um polímero de epoxi com uma superfície de 300 cm^2 (30cm*10cm) tal como representado nas figuras 1 e 2.

8. V_{OA}: 0,5 m/s.

9. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade de: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação inicia-se depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

. Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6' durante o trajecto OA.

. Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

. Recinto do dispositivo termo-controlado entre 25 e 45° C.

. Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento com, em alternância:

. uma subsequência ΔS de m=15 ciclos de projecção/afrouxamento de um aerossol de solução oxidante 1 e de solução redutora 1 para formar uma camada de cobre: varrimento OA e, depois, AO.

o Accionamento pela UCC da pistola de projecção a uma velocidade V_{OA} = 0,5 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das duas soluções oxidante 1 e redutora 1 misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem segundo a trajectória AO a uma velocidade,

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,3 \text{ m/s}$$

. Após 15 ciclos de projecção/afrouxamento, é realizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção de um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

. uma subsequência ΔS de m=15 ciclos de projecção/afrouxamento de um aerossol de solução oxidante 2 e de solução redutora 2 para formar uma camada de níquel: varrimento OA e, depois, AO.

o Accionamento pela UCC da pistola de

projecção a uma velocidade V_{OA} = 0,5 m/s com projecção contínua de uma nuvem obtida por nebulização das duas soluções oxidantes 2 e redutora 2 misturadas, sendo o tamanho das gotículas desta nuvem de 50 µm.

o Regresso da pistola 6 ao ponto de origem segundo a trajectória AO a uma velocidade

$$V_{AO} = AO / [Dr - (OA / V_{OA})] = 0,3 m/s$$

o Após 15 ciclos de projecção/afrouxamento, é efectuada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção com um só bico 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

. Esta sucessão destas duas subsequências alternadas é repetida 10 vezes, de maneira que o número total N de ciclos de projecção/afrouxamento é de 150.
Resultados:

Obtém-se uma película de camadas múltiplas alternadas Cu/Ni. Esta película é soldável e muito aderente sobre toda a superfície da peça. É perfeitamente homogénea. A sua espessura é da ordem de 0,7 µm. A película metálica de camadas múltiplas obtida tem uma resistência ao vapor salino da ordem de 500 horas, no teste ASTM B117 com 5% de NaCl, a 35° C, a pH 6,5 e 7.

Exemplo 7

Deposição de uma película metálica de Ag

sobre um substrato de ABS (cilíndrico)

com dimensão(diâmetro: 5 cm, altura: 9 cm)

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante 1: sais de prata a 2 g/l.

2. Solução redutora 1: Glicose a 15 g/l.

3. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5' configurados como meios de projecção para humedecimento.

4. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados como meios de projecção para enxaguamento.

5. Substrato: um substrato de ABS cilíndrico *(diâmetro: 5 cm, altura: 9 cm)*

6. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma

velocidade de: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação inicia-se depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

. Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6' durante o trajecto OA.

. Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

. Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento: varrimento OA e, depois, AO.

. Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n=10), é utilizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms durante um trajecto OA.

O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 40.

Resultados:

As películas de prata assim obtidas são soldáveis e muito aderentes sobre toda a superfície da peça. São perfeitamente homogéneas. A sua espessura é da ordem de

0,15 µm. A deposição é brilhante e muito reflectora.

Exemplo 8

Deposição de uma película metálica de Ag

sobre um substrato (cilíndrico) de ABS

com dimensão(diâmetro: 5 cm, altura: 9 cm)

Condições de funcionamento

O dispositivo de projecção utilizado é o que foi descrito em I e representado na figura 2.

1. Solução oxidante 1: sais de prata a 2 g/l.

2. Solução redutora 1: Glicose a 15 g/l.

3. Solução de humedecimento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 10 ml/s, com os meios de projecção 5' configurados como meios de projecção para humedecimento.

4. Água de enxaguamento: Água desionizada projectada sobre a superfície a metalizar, segundo um débito de 20 ml/s, com os meios de projecção 5" configurados como meios de projecção para enxaguamento.

5. Substrato: um substrato de ABS cilíndrico *(diâmetro: 5 cm, altura: 9 cm)*

6. Rotação segundo o eixo Z-Z das figuras 1 e 2 que é mediano e ortogonal ao comprimento da placa a uma velocidade de: 8 rps "com fases de paragem durante o ciclo". A rotação inicia-se depois da fase de enxaguamento (ângulo de 30°).

. Arranque pela UCC do humedecimento -a_p- do substrato para formar uma película líquida à superfície: Solução de humedecimento projectada durante 10 s pelo bico 6'.

. Accionamento do movimento rotativo do substrato. Velocidade Vr.

. Arranque pela UCC logo (10s) que termine o humedecimento dos 10(n=10) ciclos de projecção/afrouxamento.

. Após 10 ciclos de projecção/afrouxamento (n=10), é utilizada uma etapa de enxaguamento com a pistola pneumática de projecção 6", sendo que cada etapa de enxaguamento dura 1500 ms.

O número total N de ciclos de projecção/afrouxamento efectuados é de 40.

Resultados:

As películas de prata assim obtidas são soldáveis

e muito aderentes sobre toda a superfície da peça. São perfeitamente homogéneas. A sua espessura é da ordem de 0,15 µm. A deposição é brilhante e muito reflectora.

Lisboa,22 de Junho de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Processo não electrolítico aperfeiçoado para metalização de pelo menos uma parte da superfície de um substrato (a seguir denominada superfície a metalizar), por projecção com o auxílio de meios adaptados com pelo menos um aerossol aquoso e/ou orgânico contendo pelo menos um metal sob forma catiónica (oxidante) e pelo menos um redutor, apto a transformar o catião metálico em metal, do tipo dos que consistem essencialmente em: -a- eventualmente, sensibilizar e/ou activar a superfície a metalizar, -b- efectuar a projecção de metalização de acordo com uma sucessão de pelo menos duas fases de projecção, em alternância com fases de afrouxamento: (i) fixando a duração Dp das fases de projecção entre 10^{-2} e 5 s, de preferência entre 10^{-1} e 3 s para uma mesma unidade de superfície, e a duração Dr das fases de afrouxamento entre 10^{-2} e 10 s, de preferência entre 2 x 10^{-1} e 4 s para uma mesma unidade de superfície, sendo que as durações Dp e Dr destas fases de projecção e de afrouxamento são idênticas ou diferentes entre elas, (ii) e ajustando o(s) débito(s) de projecção, de maneira que a relação electrónica Ox/Red esteja compreendida entre 0,01 e 15, de preferência entre 0,5 e 8, e permita assim a formação de uma película metálica quimicamente aderente ao substrato; -c- a interromper a projecção a partir do momento em que a deposição de metal visada seja atingida, **caracterizado pelo facto de** o aperfeiçoamento consistir, nomeadamente, **em**

estar previsto:

➢ realizar pelo menos uma etapa anterior -a_p- de humedecimento do substrato que consiste em colocar este último em contacto com pelo menos um fluido de humedecimento, de maneira a formar uma película líquida sobre pelo menos uma porção da sua superfície;

➢ e, a seguir ao humedecimento -a_p- iniciar a projecção de acordo com a etapa -b- o mais tardar 60 s, de preferência o mais tardar 40 s e, ainda mais preferencialmente, o mais tardar 20 s depois do fim do humedecimento.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo facto de** as durações Dp e Dr, respectivamente de projecção e de afrouxamento, são definidas a partir de uma constante k de metalização intrínseca a cada metal tal como k = Dp+Dr, estando a constante k de preferência compreendida entre 10^{-1} e 13 s, ainda mais preferencialmente entre 0,5 e 9 s.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo facto de:**

. pelo menos uma porção da projecção de metalização ser efectuada de maneira dinâmica deslocando-se os meios de projecção relativamente ao substrato de maneira a efectuar um varrimento periódico de pelo menos 80%, de

preferência pelo menos 90% e, ainda mais preferencialmente, pelo menos 95% da superfície a metalizar;

. para uma determinada unidade de superfície e compreendida na zona de varrimento:

➢ a fase de projecção tem uma duração Dp correspondendo à duração durante a qual a unidade de superfície considerada é submetida à projecção, de preferência contínua, do aerossol,

➢ a fase de afrouxamento que se segue a esta fase de projecção tem uma duração Dr correspondendo à duração do varrimento do resto da superfície a metalizar pelos meios de projecção,

. a deslocação dos meios de projecção ser definida de maneira que:

➢ os referidos meios de projecção se desloquem segundo uma trajectória T_{OA} entre um ponto de origem (O) e um ponto de chegada (A) a uma velocidade de deslocação em projecção V_{OA},

➢ logo que os meios de projecção atinjam o ponto (A), regressem ao ponto (O) a uma velocidade V_{AO} de deslocação sem projecção segundo uma trajectória T_{AO};

sendo que V_{AO} é calculada tendo em conta a

distância entre (A) e (O) e a V_{OA}, para que a duração Dr da fase de afrouxamento de cada unidade de superfície da superfície a metalizar varrida pelos meios de projecção, assim como a constante k intrínseca ao metal depositado, seja tal como atrás definida,

sendo este cálculo realizado, de preferência, por uma unidade de cálculo e de comando UCC (de preferência um microcomputador) à qual estão sujeitos os meios de projecção e um sistema de deslocação dos referidos meios de projecção;

. eventualmente, durante pelo menos uma parte da projecção de metalização, o substrato ser colocado em rotação.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** o aperfeiçoamento apresentar as seguintes características:

. pelo menos uma parte da projecção de metalização é efectuada de maneira dinâmica deslocando-se os meios de projecção relativamente ao substrato e/ou deslocando-se o substrato relativamente aos meios de projecção de maneira a efectuar um varrimento periódico de pelo menos 80%, de preferência pelo menos 90% e, ainda mais preferencialmente, pelo menos 95% da superfície a metalizar;

. para uma determinada unidade de superfície e compreendida na zona de varrimento:

➢ a fase de projecção tem uma duração Dp que corresponde à duração durante a qual a unidade de superfície considerada é submetida à projecção, de preferência contínua, do aerossol,

➢ a fase de afrouxamento que se segue a esta fase de projecção tem uma duração Dr que corresponde à duração do varrimento do resto da superfície a metalizar pelos meios de projecção.

. sendo que a deslocação do substrato relativamente aos meios de projecção é, de preferência, uma rotação.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** a duração Dr da fase de relaxamento corresponder à duração durante a qual a unidade de superfície considerada não é submetida à projecção do aerossol.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** se controlar a temperatura do recinto de metalização, estando esta temperatura de preferência compreendida entre 20 e 60° C.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** a etapa anterior -a_p- de humedecimento se realizar por projecção de vapores de líquido de humedecimento e/ou de um aerossol de líquido de humedecimento e/ou por imersão num banho de líquido de humedecimento, sendo o referido líquido de humedecimento eventualmente aquecido.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** o líquido de humedecimento ser escolhido no grupo compreendendo água desionizada ou não, a que eventualmente se adicionou pelo menos um tensioactivo aniónico, catiónico ou neutro, uma solução alcoólica compreendendo pelo menos um álcool (por exemplo, isopropanol ou etanol) e misturas dos mesmos.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 8, **caracterizado pelo facto de** a etapa b ser cíclica, compreendendo cada ciclo uma fase de projecção e uma fase de afrouxamento, o que corresponde a uma ida/volta dos meios de projecção entre (O) e (A), e **pelo facto de** o número total de N ciclos realizados ser escolhido em função da taxa de deposição de metal visada no final e da taxa de deposição de metal obtida em cada ciclo, estando este número total de N ciclos compreendido entre 2 e 5000, de preferência entre 50 e 500, ainda mais preferencialmente entre 80 e 200.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** o substrato ser colocado em rotação durante a etapa -b-, de preferência de maneira intermitente, a uma velocidade compreendida entre 1 e 30 rpm, de preferência entre 5 e 20 rpm.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 10, **caracterizado pelo facto de** a trajectória T_{AO} ser rectilínea e directa.

12. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo facto de** a fórmula de cálculo de V_{AO} ser a seguinte:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})]$$

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo facto de** V_{OA} estar compreendida entre 0,01 e 20 m/s, de preferência entre 0,1 e 6 m/s.

14. Dispositivo para a realização do processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** compreender:

➢ meios de manutenção (2) do substrato (1) a metalizar, eventualmente equipados com meios para colocar o substrato (1) em rotação (3);

➢ meios de humedecimento (5') prévio do substrato (1);

➢ meios de projecção (5) do metal sob forma catiónica (oxidante) e do redutor;

➢ eventuais meios de enxaguamento (5");

➢ um sistema de deslocação (9) dos meios de projecção (5), ou mesmo dos meios de humedecimento (5') e/ou dos meios de enxaguamento (5");

➢ e pelo menos uma unidade de cálculo e de comando UCC (de preferência um microcomputador) à qual estão sujeitos os meios de projecção (5,5',5") e o sistema de deslocação (9) dos referidos meios de projecção 5,5',5").

15. Dispositivo de acordo com a reivindicação 14 para realização do processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado pelo facto de** compreender meios de humedecimento (5') por projecção do líquido, **pelo facto de** estes meios de humedecimento (5') serem deslocáveis, de preferência com o auxílio do sistema de deslocação (9) dos meios de projecção (5), e **pelo facto de** esta deslocação dos meios de humedecimento (5') estar

também sujeita a uma unidade de cálculo e de comando UCC (de preferência um microcomputador).

Lisboa, 22 de Junho de 2011

FIG.1.

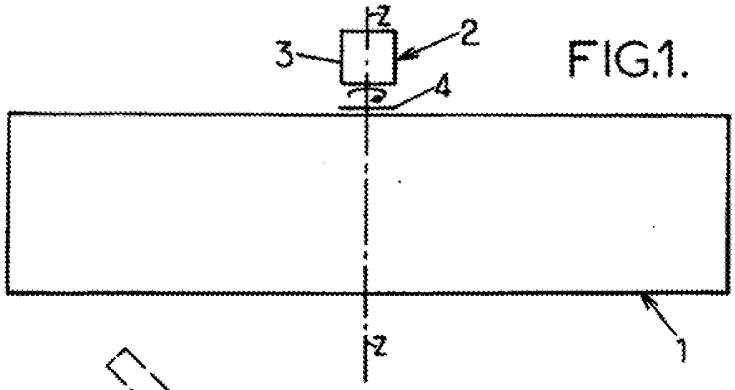

Z
2
3
4
Z
1

FIG.2.

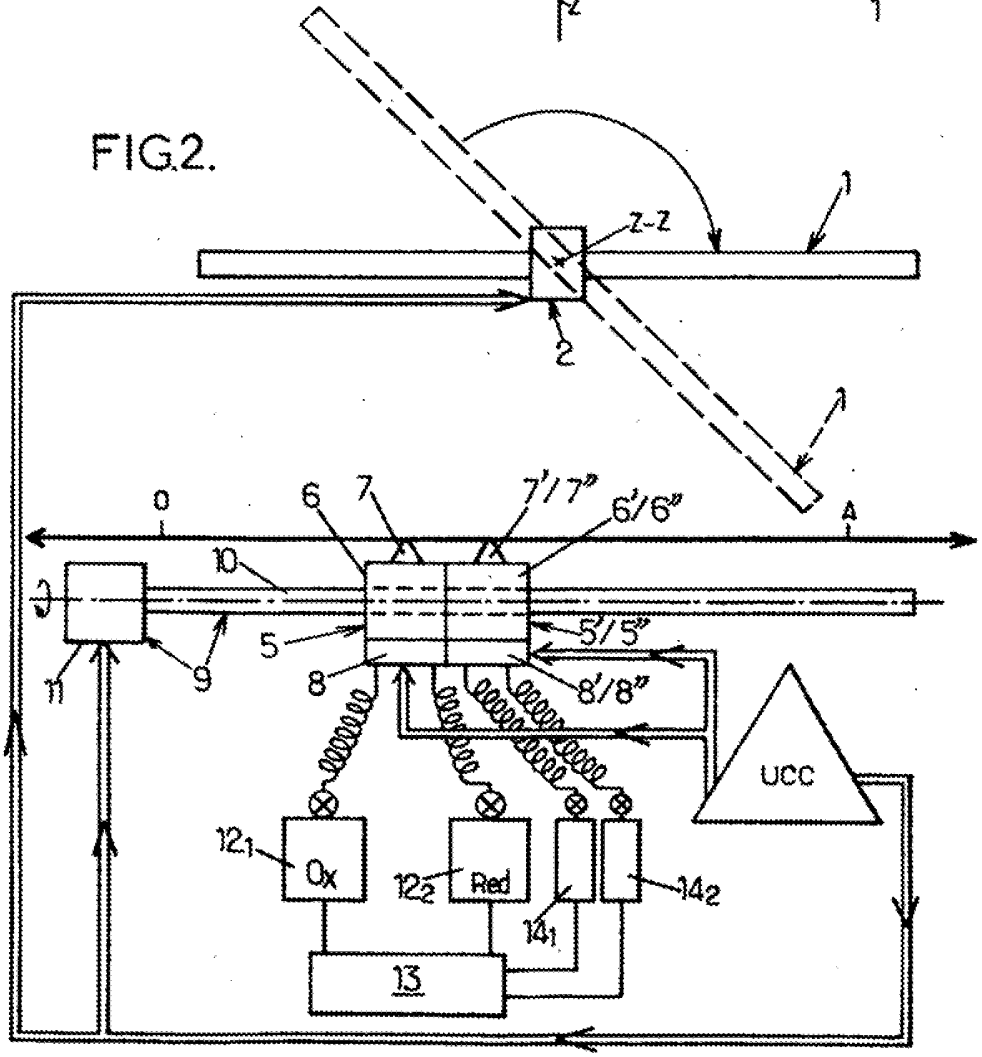

1
Z-Z
2
1
A
0
6
7
7'/7"
6'/6"
10
5
5'/5"
11
9
8
8'/8"
UCC
12₁
Ox
12₂
Red
14₂
14₁
13

FIG.3.

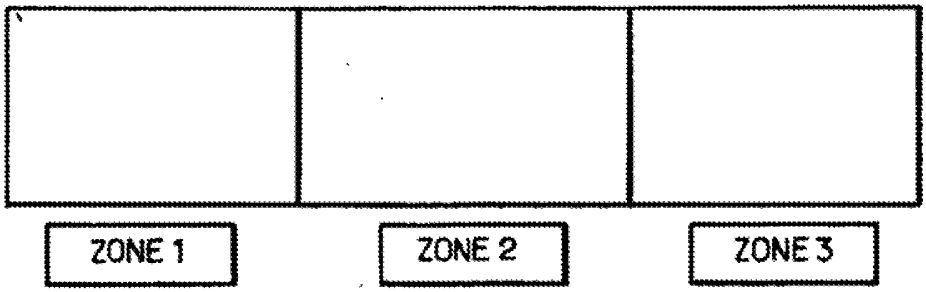




FIG.4A.



FIG.4B.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente visa unicamente auxiliar o leitor e não faz parte do documento de patente europeia. Mesmo que se tenha tido o maior cuidado com a sua concepção, erros ou omissões não podem ser excluídos e o GEP declina qualquer responsabilidade a este respeito.

Documentos de patente citados na descrição

. US 5492613 B

. FR 2763962 B

. US 6268016 B1

Literatura sem ser de patente citada na descrição

. *Metal Finishing Guidebook and Directory Issue*. Metal Finishing publication, 1996, 354, 356, 357

. **H. Narcus**. *Metallizing of Plastics*. Reinhold Publishing Corporation, 1960

. **F. Lowenheim**. *Modern electroplating*. John Wiley & Sons publication, 1974, 636