



(11) *Número de Publicação:* PT 815285 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C23C018/12 A

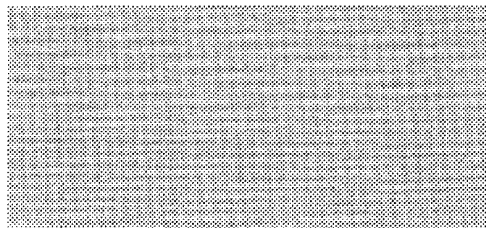
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.02.13	(73) <i>Titular(es):</i> QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON QUEEN'S UNIVERSITY KINGSTON, ONTARIO K7L 3N6 CA
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.03.22 US 409127	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.01.07	(72) <i>Inventor(es):</i> DAVID BARROW CA EDWARD T. PETROFF CA MICHAEL SAYER CA
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.08.22	(74) <i>Mandatário(s):</i> ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, Nº 14 - 3ª 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* MÉTEDO PARA PRODUZIR PELÍCULAS DE CÉRAMICA ESPESSAS POR MEIO DE UM PROCESSO DE REVESTIMENTO SOL-GEL

(57) *Resumo:*

MÉTEDO PARA PRODUZIR PELÍCULAS DE CÉRAMICA ESPESSAS POR MEIO DE UM PROCESSO DE REVESTIMENTO SOL-GEL



DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA PRODUZIR PELÍCULAS DE CERÂMICA ESPESSAS POR MEIO DE UM PROCESSO DE REVESTIMENTO SOL-GEL"

Campo da Invenção

Esta invenção refere-se à produção de películas de cerâmica espessas, incluindo películas mistas, sobre substratos seleccionados, usando uma técnica de revestimento sol-gel. Mais particularmente, esta invenção refere-se a uma técnica para depositar películas de cerâmica policristalina como titanato de zirconato de chumbo e zircona parcialmente estabilizada, em espessuras superiores a 10 μm .

Antecedentes da Invenção.

Os revestimentos cerâmicos podem ser preparados por meio de técnicas térmicas ou vaporizações de plasma e deposição de vapor físico (DVF). Na vaporização de plasma, um pó em massa é passado através de um plasma e é dirigido para um substrato onde arrefece ao contactá-lo. Deste modo, podem ser produzidas películas até 10 mm de espessura mas, geralmente, necessitam de tratamento térmico após a deposição porque a película depositada tem tendência a ser porosa (10% de porosidade é considerado bom). Outro inconveniente da técnica de vaporização de plasma é o de só poderem ser revestidas com sucesso geometrias de visibilidade directa. Na DVF são necessários sistemas de vácuo dispendiosos para o revestimento de películas de cerâmica de elevada qualidade com menos de 10 μm . Além disso, esta técnica é também limitada a geometrias de visibilidade directa.

Um método alternativo, que ganhou terreno e credibilidade consideráveis em anos recentes, é um processamento de sol-gel (cfr. US-A-4.921.931, JP-A-1.275.765, EP-A-0.433.915, EP-0.482.059, EP-A-0.564.966). São misturados compostos precursores organo-metálicos dos desejados óxidos cerâmicos e são dissolvidos num solvente adequado. A solução resultante é então hidrolizada para formar uma solução estruturada ou gel contendo polímeros organo-metálicos ou macro-aglomerados. Podem ser adicionados aditivos para controlar a viscosidade e a tensão superficial da solução sol-gel. As películas são preparadas quer por meio de revestimento por rotação, imersão ou vaporização ou pintura sobre um substrato apropriado. O substrato revestido é então cozido para remover a matéria orgânica e, usualmente, efectua-se um passo de aquecimento pós-cozedura para desenvolver completamente a estrutura final da cerâmica. O processo sol-gel tem várias vantagens sobre outros métodos de fabrico. É simples, mais economicamente viável e permite o revestimento de geometrias complexas, não necessariamente de visibilidade directa. Usualmente, podem ser depositadas numa única camada películas cerâmicas até cerca de 0,5 μm mas já se produziram películas até cerca de 3,0 μm usando um complexo tratamento de cozedura em vácuo controlado. Películas mais espessas, com uma espessura até cerca de 10 μm , já foram produzidas por revestimentos sucessivos em camadas de 0,1 μm . É evidente que uma película de 10 μm feita de 0,1 μm de cada vez é um processo muito moroso e laborioso. Para explorar as desejadas propriedades da cerâmica, é essencial que a película cerâmica seja isenta de fendas. As películas de sol-gel são, contudo, muito susceptíveis à interacção de substratos, defeitos e tensões dentro da película. Geralmente, quanto mais fina for a película menor serão as tensões internas e o número de defeitos. Os solventes e as matérias orgânicas podem sair de camadas de 0,1 μm com relativa facilidade mas, para camadas mais espessas, isto não acontece e resulta em defeitos que podem actuar como centros de nucleação para a propagação de

fendas. As películas de sol-gel também dependem de substratos e a maioria das películas estão limitadas a silício metalizado ou outros substratos altamente polidos. A tecnologia convencional de sol-gel não pode, portanto, ser usada para produzir películas de sol-gel espessas, de grandes dimensões.

Objecto da invenção

Um objecto da presente invenção é o de fornecer um método melhorado para aplicar películas de cerâmica aderentes a substratos metálicos em espessuras superiores a 5 μm e pelo menos até 200 μm sem fenderem.

Outro objecto é o de fornecer um processo sol-gel melhorado para produzir revestimentos de cerâmica policristalina numa vasta gama de substratos.

Breve Apresentação da Invenção

Utilizando um dos aspectos desta invenção é fornecido um processo para produzir uma película cerâmica policristalina sobre um substrato, isenta de fendas, compreendendo:

(a) misturar um solução de sol-gel organo-metálico seleccionado com 5% até cerca de 90% em peso da referida solução de um pó cerâmico seleccionado, finamente dividido, de maneira a produzir uma dispersão uniforme estável;

(b) aplicar a referida dispersão estável sobre um substrato seleccionado, como atrás referido, de maneira a colocar um revestimento sobre o mesmo com uma espessura até cerca de 6 μm ; e

(c) cozer o referido substrato revestido a uma temperatura até cerca de 1000°C de maneira a remover quaisquer constituintes orgânicos e produzir uma película policristalina de óxido metálico, estável e isenta de fendas, sobre o referido substrato.

Utilizando outro aspecto desta invenção é fornecido um processo para produzir uma película policristalina, seleccionada a partir de zircón ou titânia, sobre um substrato seleccionado a partir de folha de alumínio e aço inoxidável, compreendendo:

(a) misturar uma mistura sol-gel seleccionada a partir de titânia e zircón e uma solução de um sal metálico, com 5% até 90% em peso de pó de zircón estabilizada por ítria ou céria ou pó de titânia pura numa gama de tamanhos entre 0,1 e 10 microns, de maneira a produzir uma dispersão estável.

(b) aplicar a referida dispersão estável sobre um substrato seleccionado, como atrás referido, de maneira a produzir um revestimento com uma espessura até cerca de 6 μm ; e

(c) cozer os referidos substratos revestidos a uma temperatura até cerca de 500°C, de maneira a produzir uma película policristalina estável e isenta de fendas sobre o referido substrato.

Utilizando ainda outro aspecto desta invenção é fornecido um processo para produzir películas cerâmicas de compósito, policristalinas, sobre um substrato compreendendo:

a) misturar uma primeira solução de sol-gel organo-metálico seleccionado com 5% até 90% em peso de pó de cerâmica dividido de maneira a produzir uma primeira dispersão estável uniforme;

b) misturar uma segunda solução de sol-gel organo-metálico seleccionado com 5% a 90% em peso da referida solução de um segundo pó cerâmico finamente dividido, de maneira a produzir uma segunda dispersão estável uniforme;

c) aplicar um primeiro revestimento, de uma das referidas primeira e segunda dispersões estáveis, sobre um dos referidos substratos seleccionados;

d) cozer o referido primeiro revestimento a uma temperatura até cerca de 1000°C, de maneira a remover os constituintes orgânicos e produzir uma primeira película de óxido metálico, policristalina, estável e isenta de fendas sobre o referido substrato;

e) aplicar um segundo revestimento das outras referidas primeira e segunda dispersões estáveis, sobre a referida película de óxido, sobre o referido substrato;

f) cozer o referido segundo revestimento a uma temperatura até cerca de 1000°C de maneira a remover quaisquer constituintes orgânicos e produzir uma segunda película de óxido metálico, policristalina, estável e isenta de fendas, sobre a referida primeira película de óxido metálico.

Descrição Pormenorizada dos Modelos de Realização Preferidos

Tal como atrás referimos, as técnicas de processamento de sol-gel requerem, em primeiro lugar, a preparação de uma solução organo-metálica dos desejados precursores de óxido cerâmico num solvente orgânico, seguida de

hidrolização e pirolização para remover a fase orgânica. Técnicas similares são seguidas na presente invenção com a importante diferença de que a solução organo-metálica primária é misturada com partículas cerâmicas e sujeita a uma mistura ultrassônica para formar uma tinta à base de sol-gel que pode ser depositada sobre substratos de geometria simples ou complexa quer por rotação, imersão, vaporização ou pintura, seguida de hidrolização, pirolização e aquecimento ao ar. Descrevemos a seguir algumas formulações típicas e fazemos notar que estas formulações não são críticas podendo até ser muito variadas.

Preparação de soluções organo-metálicas

(a) Soluções de PZT

6 g de acetato de chumbo ou de nitrato de chumbo foram dissolvidos em 4 g de ácido acético glacial. 3,96 g de propóxido de zircônio, 2,091 g de isopropóxido de titânio foram misturados de maneira que a proporção molar de $Zr_x + Ti_{1-x} = Pb$, e a solução de chumbo foi adicionada à solução orgânica de titânio-zircônio. 2,5 g de água desionizada, 1 g de polietileno-glicol e 1 g de glicerol foram então adicionados para ajustar a viscosidade.

b) Soluções de Zircônia Estabilizada

(i) 1-2 g de acetato de cálcio ou de nitrato de cálcio ou acetato de ítrio ou acetato de cério foram dissolvidos em 4 g de ácido acético glacial. 8 g de propóxido de zircônio foram então adicionados e a solução foi muito bem misturada. 3 g de água desionizada foram então adicionados e a viscosidade foi ajustada por adições de etileno-glicol e glicerol.

(ii) Solução de zircona não estabilizada.

Propóxido de zircónio, acetilacetona e metoxi-etanol foram misturados numa proporção molar de 1:1:4. Água, glicerol e etileno-glicol foram então adicionados para ajustar a viscosidade.

(c) Soluções de Alumina

(i) 5g de derivado de 2-propanol-alumínio foram dissolvidos em 5 ml de ácido nítrico. 2 g de propanol foram adicionados e misturados. 2 g de água desionizada e 1 g de etileno-glicol foram adicionados para ajustar a viscosidade.

(ii) Dissolveram-se 5 g de propóxido de alumínio em 2 g de n-propanol. 2 g de água desionizada e 0,1 g de HCl foram adicionados, seguidos de 1 g de etileno-glicol para ajustar a viscosidade.

(d) Solução de silício

(i) 5 g de tetra-etil-orto-silicato foram misturados com 2,9 g de n-propanol, 2,2 g de água desionizada e 0,2 g de HCl. Adicionou-se etileno-glicol para ajustar a viscosidade.

(ii) 8 g de vidro depositado por centrifugação ("spin on glass") (Allied Signal) foram misturados com 2 g de água. Adicionou-se etileno-glicol para ajustar a viscosidade.

(e) Solução de Ferrite de Níquel-zinco

1 g de nitrato de níquel, 1 g de nitrato de zinco e 1 g de nitrato de

ferro foram dissolvidos em 2 g de uma parte de água, metoxi-etanol e etileno-glicol, sendo o etileno glicol adicionado para ajustar a viscosidade até 20 cp.

(f) Solução de Titânia

5 g de isopropóxido de titânio, 1,8 - 2 g de acetilacetona e 1,3 - 1,5 g de metoxi-etanol foram misturados para produzir uma proporção molar de 1:1:4. Adicionou-se água, glicerol e etileno-glicol para ajustar a viscosidade até à gama desejada.

Em todos os casos, a viscosidade das soluções foi aumentada, geralmente por adição de pequenas quantidades de etileno-glicol e/ou glicerol para produzir uma solução adequada para efectuar uma dispersão estável que não produzisse depósito quando o pó de cerâmica fosse adicionado e agitado ultrasonicamente. Geralmente, as soluções com uma viscosidade na gama dos 10-50 centipoises eram satisfatórias.

Preparação de Tintas de Sol-Gel

Adicionou-se às soluções (a) - (f) atrás referidas, pós de cerâmica seleccionados e foram misturados ultrassonicamente para produzirem dispersões estáveis uniformes. Os pós, cujas partículas apresentavam um diâmetro na gama dos 0,1 microns até 10 microns, foram usados em adições de 5-90% em peso da solução, sendo preferida uma adição de 50%. Os pós de cerâmica podem ser seleccionados a partir de uma vasta gama de materiais, incluindo alumina, sílica, titânia, zircona, carboneto de silício, carboneto de titânio e PZT. Os pós de cerâmica preferidos em soluções seleccionadas de sol-gel estão indicados no Quadro 1 que se segue.

Quadro 1

Pó	PZT¹	Zircona²	Alumina³	Silica⁴	Ferrite⁵ de zinco-níquel	Titânia⁶
(Ítria)	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Zircona						
(Céria)	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Zircona						
PZT	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Alumina	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Titânia	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim
Zirconato de Cálcio	Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
Silica	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Carboneto de Silício	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não
Nitreto de Titânio	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não
Hidroxi-apatite de Cálcio	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não
Ferrite de Zinco-níquel	Não	Não	Não	Não	Sim	Não

As tintas atrás preparadas podem ser aplicadas a qualquer substrato adequado quer por imersão, revestimento por centrifugação, vaporização ou pintura como se se tratasse do uso de qualquer sol-gel convencional. Substratos de geometria planar, co-axial e complexa podem ser facilmente revestidos. Exemplos destes incluem metais, o interior e exterior de tubos, objectos complexos como porcas de aço e implantes ortopédicos. Películas de espessura

superior a 5 μm e até pelo menos 200 μm podem ser aplicadas em camadas múltiplas por revestimento em rotação. Uma única camada até 6 μm de espessura pode ser depositada sem fender.

Depois da deposição da tinta de sol-gel/cerâmica sobre o substrato, este é aquecido ao ar até uma temperatura entre 400°C e 700°C, dependendo dos particulares substrato e revestimento, durante um período de 1 a 30 minutos, de maneira a remover as matérias orgânicas e formar os compostos de óxido. Depois da primeira cozedura, podem ser depositadas camadas adicionais e serem cozidas até se obter a espessura desejada. Seguidamente, as películas podem ser aquecidas a uma temperatura entre 400°C e 1000°C, preferivelmente cerca de 550°C durante um período de até cerca de 4 horas, preferivelmente cerca de 1 hora.

Todas as películas foram depositadas em cupões que tinham pelo menos uma área de 4 cm^2 ou em varetas com, pelo menos, 6 cm de comprimento.

Tentativas para depositar zircona e titânia sem aditivos inorgânicos sobre substratos de metal tiveram um sucesso limitado. Enquanto foi possível depositar o material sobre folha de alumínio, as películas sobre aço inoxidável lascaram. Contudo, utilizando um sol-gel de PZT com pós de zircona e de titânia, foi possível depositar excelentes películas sobre alumínio, aço-carbono e aço inoxidável. Modificando a química de sol-gel foi também possível depositar boas películas nestes substratos usando um sol-gel baseado em titanato de chumbo e zirconato de chumbo tanto com zircona como com titânia. Prepararam-se formulações sol-gel de zirconato e titanato usando um catião de metal (estrôncio, magnésio e cálcio) e, como enchimento, usou-se YSZ, CSZ ou titânia. Descobriu-se que, enquanto era possível produzir películas de qualidade razoável a boa a qualquer concentração de catião de metal, os melhores

resultados foram obtidos quando a proporção estequiométrica de catião de metal era de 1:2,5 - 3 quer para o catião de titânio ou de zircónio na solução.

As películas de titânia usando tanto o sol-gel de zirconato de cálcio como o de titanato de cálcio puderam ser depositadas sobre aço inoxidável e cozidas a 700°C e puderam ser aquecidas até 900°C. Contudo, ao arrefecer, partindo de 900°C até temperatura ambiente, o substrato começou a arquear e o revestimento de titânia começou a "pipocar". Crê-se que a película de titânia estalou devido a incompatibilidade de expansão térmica entre a cerâmica e o substrato. As películas de zircona foram preparadas de maneira similar às de titânia mas não estalaram. Portanto, parece que a zircona não sofre tanto com a incompatibilidade de expansão térmica quanto a titânia. As películas de YSZ e de CSZ foram preparadas usando uma solução sol-gel de zircona modificada por cálcio e foram depositadas sobre aço macio, aço inoxidável, inconel e compósito de carbono/carbono. As películas revestidas por rotação produziram excelentes resultados e forneceram películas que eram aderentes. A morfologia superficial destes revestimentos era rugosa e irregular. Contudo, quando foram metalizados com tinta de prata descobriu-se que as películas eram isoladoras indicando que estão isentas de furinhos e de fendas. O polimento da amostra com uma pasta de diamante de 0,3 µm resultou numa superfície lisa e brilhante sobre a cerâmica. A observação por microscopia de varrimento de eléctrodos da amostra polida não revelou quaisquer furos, poros ou defeitos na amostra. As espessuras da película foram determinadas pela montagem da amostra sobre resina epoxi, por uma das arestas, pelo polimento da aresta e pela comparação da amostra com uma grelha contida num microscópio óptico. A espessura da película de um revestimento de 20 camadas era de 60 µm. Um teste por meio de riscos efectuados sobre um revestimento de 25 camadas de CSZ sobre aço inoxidável indicou que a carga de rotura estava entre 2,2 e 2,4 kg. As películas de CSZ (20 camadas) foram preparadas por revestimento por rotação sobre um cupão de inconel de 2 cm por

3,5 cm, cozedura a 700°C e aquecimento durante a noite a 900°C. A amostra foi então, por dez vezes, submetida a um ciclo térmico desde temperatura ambiente até 1300°C. A amostra não apresentou deslaminação nem lascou depois do teste. As películas de YSZ e CSZ foram revestidas com sucesso sobre uma variedade de substratos, entre os quais se incluíram cupões de aço macio, aço inoxidável, inconel e compósitos de carbono/carbono e varetas de aço macio, aço inoxidável e inconel.

Descobriu-se que, na altura do processamento, substratos diferentes permitiam diferentes temperaturas de aquecimento antes de a incompatibilidade de expansão térmica se tornar um problema. Para o Inconel® a amostra podia ser aquecida a 1000°C durante dias sem apresentar problemas ao arrefecer. Contudo, para o aço inoxidável e o aço macio, as temperaturas de aquecimento mais elevadas eram de 900°C e 700°C antes de a incompatibilidade da expansão térmica ou degradação do metal se tornarem um problema.

As películas de PZT produzidas de acordo com a presente invenção têm aplicação industrial na produção de dispositivos sensores e actuadores integrados nos quais o dispositivo piezo-eléctrico e os circuitos de semi-condutores são depositados na mesma pastilha ("chip") para formarem as chamadas "estruturas inteligentes". As películas de PZT piezoeléctrico depositadas sobre fibras ópticas podem ser usadas como moduladores de fase óptica integrada ou para produzirem fibras ópticas direccionáveis. Os revestimentos de zircona e alumina têm aplicações estruturais. Exemplos destes são:

1. Revestimentos protectores onde a cerâmica é usada para proteger um substrato metálico do calor, da corrosão e da erosão.

2. Revestimentos de barreira térmica onde a cerâmica é usada para fornecer um gradiente térmico entre a superfície da película e o substrato de metal. Isto permite que os componentes metálicos em motores de turbina e permutadores de calor funcionem a temperaturas elevadas.

3. Revestimentos Potenciadores de Desempenho. Na extrusão de polímeros e em aplicações para moldes, os revestimentos de cerâmica melhoram as características de desempenho reológico e de libertação dos plásticos.

4. Barreiras Dielétricas em componentes electrónicos onde o revestimento fornece uma barreira em camada isoladora entre 2 condutores.

Exemplo 1

Películas de PZT

Numa típica receita de PZT dissolveram-se 4g de acetato de chumbo em 6 g de ácido acético. Foi necessário aquecer frequentemente para dissolver completamente o $Pb(OCOCH_3)_2$. Depois de se deixar arrefecer a solução adicionaram-se e misturaram-se bem 4 g de propóxido de zircónio, 2 g de isopropóxido de titânio, 2,5 g de água destilada, desionizada (DDW), 1 g de polietileno-glicol e 1 g de glicerol. Então, adicionou-se PZT em pó (6 g) à solução resultante e dispersou-se por mistura ultrassónica.

As películas foram depositadas sobre substratos planares por meio de revestimento por rotação e, subsequentemente, foram cozidas a 400°C. Conseguiram-se películas mais espessas repetindo a sequência até se obter a

desejada espessura. As películas foram então aquecidas a 650°C durante 1 hora. Fibras e fios foram revestidos usando um sistema de imersão automático.

As películas de PZT depositadas sobre substratos planares produziram películas isentas de fendas que tinham uma espessura de 9-60 μm . Descobriu-se que as películas eram isoladoras indicando que estavam isentas de furinhos. Sob observação por microscopia de varrimento de electrões, as películas surgiram densas. As propriedades dieléctricas e piezo-eléctricas obtidas para estas películas era comparável ao material em massa. Com efeito, descobriu-se que estas películas tinham qualidade suficiente para produzirem braços de suporte piezo-eléctricos que tinham 4 cm de comprimento e 0,5 cm de largura e, às frequências fundamentais de ressonância, vibram com deflecções observáveis a olho nu (0,8 mm). Os revestimentos de PZT sobre fibras e fios conseguiram revestimentos com uma espessura de 10-30 μm . Estes revestimentos eram também de qualidade suficientemente elevada para produzirem um dispositivo "Modular de Fase Óptica Em-linha" onde o PZT tinha uma espessura de 30 μm .

Exemplo 2

Películas de Zircônia e Titânia

O desenvolvimento de películas de zircônia e de titânia foi efectuado em duas fases. A primeira fase envolveu o fabrico de películas de zircônia e de titânia sem a adição de aditivos inorgânicos à solução de sol-gel e a segunda investigou o uso de aditivos inorgânicos para melhorar quer a distribuição das partículas dentro da película quer a sua aderência aos substratos.

As misturas de sol-gel de titânia e de zircona foram preparadas pela mistura de 4 g de propóxido de zircônio ou isopropóxido de titânio com 3g de ácido acético, 2 g de DDW, 0,5 g de polietileno-glicol e 0,5 g de glicerol. Adicionaram-se 4 g de zircona parcialmente estabilizada por ítria ou de pó de titânia à solução de sol-gel apropriada e a mistura foi sonificada durante pelo menos 5 min. As películas foram então depositadas sobre cupões de folha de alumínio e de aço inoxidável por meio de revestimento por centrifugação e cozedura a 500°C. As películas aquecidas acima de 600° apresentaram tendência para não aderir ao substrato e, sob fricção, podiam ser eliminadas.

As misturas de sol-gel modificado foram efectuadas pela adição de um sal de metal. 2 g de um sal de metal (quer nitrato de chumbo, acetato de chumbo, nitrato de cálcio, acetato de cálcio, acetato de estrôncio, nitrato de estrôncio, acetato de cério, nitrato de cério quer acetato de ítrio e nitrato de ítrio) foram dissolvidos em 4 g de ácido acético. À solução resultante foram adicionados 8 g de propóxido de zircônio ou isopropóxido de titânio ou uma mistura de propóxido de zircônio (6 g) e isopropóxido de titânio (4 g) juntamente com 2,5 g de DDW, 1 g de polietileno-glicol e 1g de glicerol. Pó de cerâmica (4g), quer de zircona parcialmente estabilizada por ítria ou céria (YSZ ou CSZ) quer de titânia, foi adicionado à solução e sonificado durante pelo menos 5 minutos. As películas foram então depositadas sobre cupões de aço inoxidável como no exemplo anterior e descobriu-se que tinham uma aderência excelente. Sem desejar limitar-nos a esta explicação, crê-se que o catião de metal adicionado suprime a disruptiva alteração de fase tetragonal até monoclinica que ocorre com a zircona. A zircona em sol-gel passa por uma série de alterações de fase como resultado de mudanças de temperatura. As películas convencionais de sol-gel (preparadas sem a adição de pós de cerâmica) são amorfas quando depositadas a temperaturas ambientes. O material torna-se tetragonal quando

aquecido até entre 400 e 600°C. Esta fase persiste quando o material volta a ser arrefecido até temperatura ambiente. Contudo, se a película for aquecida acima de 600°C e voltar a ser arrefecida até temperatura ambiente, a fase monoclinica também está presente no material. Esta fase monoclinica é 5 volumes % maior do que a tetragonal. As correspondentes variações no volume através do material multifásico faz com que a cerâmica estale (resultando numa fraca aderência). Contudo, quando os catiões de metal como cálcio, magnésio, céria ou ítria são adicionados a soluções de zircónia em sol-gel convencionais, esta transformação de fase tetragonal até monoclinica é suprimida e a integridade do corpo de cerâmica é mantida através de toda a gama de temperaturas abaixo de 2300°C.

Dos catiões de metal referidos, o cálcio é o preferido devido à sua elevada solubilidade em todos os solventes usados para efectuar as soluções de sol-gel. Outros catiões de metal, conquanto sejam também capazes de suprimir a alteração de fase tetragonal até monoclinica, não são tão solúveis como o cálcio e são mais difíceis de trabalhar.

Exemplo 3

Películas de Zircónia Modificada sobre Outros Substratos

Dispersões modificadas de sol-gel de CSZ e YSZ foram revestidas quer por centrifugação quer por imersão sobre aço macio, aço inoxidável, Inconel® e compósito de carbono/carbono. As dispersões foram preparadas por dissolução de 2 g de nitrato de cálcio em 4 g de ácido acético. À solução resultante, 8,5 g de propóxido de zircónio, 2,5 g de DDW e 1 g de polietileno-glicol e de glicerol, cada. Adicionou-se pó de cerâmica (4 g) como anteriormente. Os revestimentos sobre aço macio foram cozidos e aquecidos durante pelo menos 8 horas a 500°C. Os revestimentos sobre aço inoxidável e Inconel® foram cozidos a 700°C e aquecidos durante pelo menos 8 horas a 700°C e 900°C,

respectivamente. Os revestimentos sobre compósitos de carbono/carbono foram cozidos a 450°C. As varetas de aço-carbono, aço inoxidável e inonel foram revestidas por imersão e cozidas e aquecidas de maneira similar à dos cupões.

Exemplo 4

Películas bio-inertes

Os revestimentos de zirconato de cálcio foram depositados sobre cupões de aço inoxidável por meio de revestimento por rotação, cozedura a 700°C e aquecimento a 900°C durante pelo menos 8 horas. O sol-gel de zirconato de cálcio foi preparado pela dissolução de propóxido (8,5 g), DDW (2,5 g) e 1 g de polietileno-glicol e de glicerol, cada. Adicionou-se pó de zirconato de cálcio (4 g) à solução resultante e dispersou-se por sonificação durante pelo menos 5 minutos.

Exemplo 5

Camada Dielétrica

Os revestimentos dielétricos foram fabricados por camadas múltiplas, revestidas por imersão e por rotação, quer de películas de zircona estabilizada por céria (CSZ) quer por películas de alumina sobre substratos de alumina. Estes revestimentos, que têm uma espessura entre 10-60 µm, suportaram voltagens RF até 3,2 kV.

Exemplo 6

Porcas Pintadas

Depositaram-se películas de CSZ sobre porcas de aço-carbono e inoxidável pintando camadas múltiplas e aquecendo até 500°C durante 24 horas.

Exemplo 7

Interior/Exterior de tubos

Um tubo de aço-carbono com 1 ½ polegada (3,51 cm) de diâmetro foi revestido tanto no interior como no exterior com CSZ por camadas múltiplas revestidas por imersão.

Exemplo 8

Molde capilar para extrusão de materiais poliméricos

Um tubo com 6,4 mm de diâmetro interior e 4 cm de comprimento, foi revestido no interior, por imersão, com uma película de CSZ de 50 µm de espessura. O revestimento cozido melhorou a velocidade de extrusão e a regularidade superficial dos polímeros produzidos, em comparação com os moldes capilares não revestidos.

Exemplo 9

Têm sido fabricados transdutores de alta frequência, que exibem um modo de ressonância de espessuras na gama de frequências dos 35-60 MHz, depositando revestimentos de PZT sobre substratos de alumínio.

Exemplo 10

Têmpera

CSZ sobre uma chapa de aço-carbono (4" x 2") (10-16 cm x 5,09 cm) foi temperada de 550°C até temperatura ambiente por imersão em água da torneira fria. O revestimento permaneceu intacto, sem fragmentação.

Exemplo 11

Películas de carboneto de silício

Carboneto de silício (4 g) (1-10 microns, Johnson Mathey), tal como adicionado a uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2 g), ácido acético (3 g), isopropóxido de zircônio (8 g), água (1 g), glicerol (1 g) e poli(etileno-glicol) (1 g). Foram depositadas dez camadas sobre um substrato de silício em revestimento por centrifugação e cozeu-se a 600°C entre cada camada. A película foi então aquecida durante a noite a 600°C . As películas resultantes eram aderentes e a análise SEM mostrou que eram densas e com uma espessura de aproximadamente $12\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$.

Exemplo 12

Películas de Nitreto de Titânio

Nitreto de titânio (1-10 microns, Johnson Mathey) (4g) tal como adicionado a um solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2 g), ácido acético (3 g), isopropóxido de zircônio (8 g), água (1 g), glicerol (1 g) e poli(etileno-glicol) (1 g). Depositaram-se dez camadas sobre um substrato de silício revestindo por centrifugação e cozeu-se a 600°C entre cada camada. A película foi então aquecida durante a noite a 600°C .

As películas resultantes eram aderentes e a análise SEM mostrou-as como sendo densas e com uma espessura de aproximadamente $12\text{ }\mu\text{m}$.

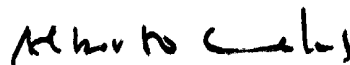
Exemplo 13

Compósito em Camadas de Carboneto de Silício/Nitreto de Titânio

Preparou-se uma tinta de carboneto de silício e outra de nitreto de

titânio como nos Exemplos 11 e 12, respectivamente. Camadas alternadas foram aplicadas revestindo por rotação e cozeu-se a 600°C entre cada camada. A película foi então aquecida durante a noite a 600°C. As películas resultantes eram aderentes e a análise SEM mostrou-as como sendo densas e com uma espessura de aproximadamente 12 µm.

Lisboa, 28 de Setembro de 2001



ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para produzir uma película de cerâmica policristalina sobre um substrato compreendendo:

(a) misturar uma solução de sol-gel com 5%-90% em peso da referida solução de um pó de cerâmica, de maneira a produzir uma dispersão uniforme estável;

(b) aplicar a referida dispersão estável sobre um substrato, de maneira a produzir um revestimento sobre o mesmo até 6 μm de espessura; e

(c) cozer o referido substrato revestido a uma temperatura até cerca de 1000°C de maneira a remover quaisquer constituintes orgânicos e produzir uma película de cerâmica policristalina estável contendo o referido pó de cerâmica sobre o referido substrato.

2. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 1 onde, no passo (b) não há um diferencial de temperatura substancial entre a dispersão estável e o substrato.

3. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 1 ou na Reivindicação 2 onde os passos (b) e (c) são repetidos pelo menos cinco vezes, de maneira a produzirem uma película policristalina estável, com uma espessura de pelo menos 10 μm .

4. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 1, 2 ou 3, incluindo o passo de aquecer a referida película de cerâmica sobre o referido substrato a uma temperatura até cerca de 1000°C depois da referida cozedura.

5. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 1 a 4, onde o pó de cerâmica é seleccionado a partir do grupo consistindo em óxidos, carbonetos e nitretos.

6. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 1 a 5 onde o referido pó de cerâmica é seleccionado a partir do grupo consistindo em zircona estabilizada por ítria, zircona estabilizada por céria, PZT, alumina, titânia, zirconato de cálcio, sílica, carboneto de silício, nitreto de titânio e ferrite de zinco-níquel.

7. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 1 a 4, onde o referido pó de cerâmica é hidroxi-apatite de cálcio.

8. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das anteriores Reivindicações, onde a referida solução de sol-gel é seleccionada a partir do grupo consistindo em soluções de PZT, zircona, alumina, sílica, ferrite de zinco-níquel e titânia.

9. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das anteriores Reivindicações, onde a referida película é seleccionada a partir do grupo consistindo numa película bio-inerte e numa película dieléctrica.

10. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 9, onde a referida película bio-inerte compreende zirconato de cálcio.

11. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 9, onde a referida película dieléctrica é seleccionada a partir do grupo consistindo em alumina, zircona modificada por cálcio, e zircona estabilizada por céria.

12. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das anteriores Reivindicações, onde o referido substrato é seleccionado a partir do grupo consistindo em porcas de aço inoxidável, porcas de aço-carbono, tubos de aço-carbono, chapas de aço-carbono e substratos de alumínio.

13. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 12, onde o referido substrato é um tubo de aço-carbono e a referida película é depositada nas superfícies interior e exterior do mesmo.

14. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das Reivindicações anteriores, onde a referida película está isenta de fendas.

15. Um processo para produzir uma película policristalina seleccionada a partir do grupo consistindo em zircón e titânia sobre um substrato seleccionado a partir do grupo consistindo em folha de alumínio e aço inoxidável, compreendendo:

(a) misturar uma mistura sol-gel seleccionada a partir do grupo consistindo em titânia e zircón e uma solução de um sal de metal com 5% a 90% em peso de um pó seleccionado a partir do grupo consistindo em titânia e zircón estabilizada por ítria de maneira a produzir uma dispersão estável;

(b) aplicar a referida dispersão estável sobre o referido substrato, de maneira a produzir um revestimento com uma espessura até 6 μm ; e

(c) cozer o referido substrato revestido a uma temperatura até cerca de 500°C de maneira a produzir uma película policristalina estável sobre o referido substrato.

16. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 15, onde a referida película está isenta de fendas.

17. Um processo para produzir uma película de cerâmica de compósito, policristalina, sobre um substrato, compreendendo:

(a) misturar uma primeira solução de sol-gel com 5% até cerca de 90% em peso da referida primeira solução de um primeiro pó de cerâmica de maneira a produzir uma primeira dispersão estável uniforme;

(b) misturar uma segunda solução de sol-gel com 5% até cerca de 90% em peso da referida segunda solução de um segundo pó de cerâmica, de maneira a produzir uma segunda dispersão estável uniforme;

(c) aplicar um primeiro revestimento, de uma das referidas primeira e segunda dispersões estáveis, sobre o referido substrato;

(d) cozer o referido primeiro revestimento a uma temperatura até cerca de 1000°C, de maneira a remover quaisquer constituintes orgânicos e produzir uma primeira película de cerâmica, policristalina, estável, contendo um dos respectivos pós de cerâmica atrás referidos sobre o referido substrato;

(e) aplicar um segundo revestimento da outra das referidas primeira e segunda dispersões estáveis sobre a referida primeira película de cerâmica sobre o referido substrato; e

(f) cozer o referido segundo revestimento a uma temperatura até cerca de 1000°C de maneira a remover os constituintes orgânicos e produzir

uma segunda película de cerâmica, policristalina, estável, contendo o outro dos respectivos pós de cerâmica atrás referidos sobre a referida primeira película de cerâmica.

18. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 17 onde no passo (c) não há um diferencial de temperatura substancial entre as dispersões estáveis e o substrato.

19. Um processo como reivindicado na Reivindicação 17 onde os passos (c) (d), (e) e (f) são repetidos, de maneira a produzirem uma camada de cerâmica de compósito com pelo menos 10 μm de espessura.

20. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 17 e 19 onde o referido primeiro pó de cerâmica é carboneto de silício e o referido segundo pó de cerâmica é nitreto de titânio.

21. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 17 a 20, onde as referidas primeira e segunda soluções de sol-gel são iguais.

22. Um processo, como reivindicado nas Reivindicações 17 a 21, onde a referida película está isenta de fendas.

23. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das Reivindicações 1 a 14, onde a referida solução de sol-gel é organo-metálica ou um sal.

24. Um processo, como reivindicado em qualquer uma das Reivindicações 17 a 22 onde as referidas primeira e segunda soluções de sol-gel são organo-metálicas ou sais.

25. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 8, onde a referida solução de PZT é seleccionada a partir do grupo consistindo em alcóxidos, sais de metal, carboxilatos e cetonas.

26. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 8, onde a referida zircona é seleccionada a partir do grupo consistindo em alcóxidos, sais de metal, carboxilatos e cetonas.

27. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 8, onde a referida titânia é seleccionada a partir do grupo consistindo em alcóxidos, sais de metal, carboxilatos e cetonas.

28. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 24, onde as referidas soluções de sol-gel são aquosas, orgânicas ou misturas das mesmas.

29. Um processo, como reivindicado na Reivindicação 8, onde a referida solução de sol-gel é aquosa, orgânica ou uma mistura das mesmas.

Lisboa, 28 de Setembro de 2001



ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA