



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

(21) **PI0614878-6 A2**

(22) Data de Depósito: 22/08/2006
(43) Data da Publicação: 19/04/2011
(RPI 2102)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 35/111

(54) Título: **CAMADAS CERÂMICAS E CORPOS MOLDÁVEIS ESTÁVEIS A ALTA TEMPERATURA**

(30) Prioridade Unionista: 22/08/2005 DE 10 2005 040 582.7

(73) Titular(es): ITN Nanovation AG

(72) Inventor(es): Martin Jost, Ralph Nonninger

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008246 de 22/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/022957 de 01/03/2007

(57) Resumo: CAMADAS CERÂMICAS E CORPOS MOLDÁVEIS ESTÁVEIS A ALTA TEMPERATURA. A presente invenção refere-se a camadas cerâmicas estáveis a altas temperaturas, a revestimentos e corpos moldáveis, assim como a sua preparação, seus empregos, e particularmente composições para sua preparação. Uma composição de acordo com a invenção abrange partículas de um componente inorgânico B, que é capaz de formar um sistema eutético um com o outro, e à temperatura de sinterização reagem pelo menos parcialmente um com o outro, sendo que é formado pelo menos um composto químico ternário, particularmente do tipo espinélio.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CAMADAS CERÂMICAS E CORPOS MOLDÁVEIS ESTÁVEIS A ALTA TEMPERATURA**".

Descrição

5 A presente invenção refere-se a camadas cerâmicas de revestimentos e corpos moldáveis estáveis a alta temperatura, assim como a sua preparação, suas aplicações e especialmente, também a composições para sua preparação.

10 Do estado da técnica sabe-se que nanopartículas inorgânicas são apropriadas como fase de ligação inorgânica na preparação de cerâmicos. Assim a WO 03/93195 descreve nanopartículas que, devido às suas elevadas energias tensoativas, podem iniciar um processo de difusão a temperaturas acima de 300°C, que pode ligar partículas mais ásperas umas com as outras no campo atômico. As nanopartículas empregadas dissolvem-se
15 assim e perdem sua forma precedente. Pode-se descrever também este processo de tal forma que as nanopartículas se colocam em locais de contato entre os grãos da matriz e levam a uma "ligação" dos grãos da matriz. Resultam deste processo, na maior parte das vezes, camadas cerâmicas porosas ou corpos moldados cerâmicos porosos.

20 Verifica-se então, no emprego prático, que as camadas ou corpos moldados inorgânicos, assim preparados, a elevadas temperaturas podem ser especialmente suscetíveis a ataques químicos. As nanopartículas que formam a fase de ligação, neste caso, apresentam locais fracos na textura das camadas e dos corpos moldados ligados às nanopartículas. Em um
25 ataque químico, especialmente a temperaturas elevadas, a fase de ligação mencionada acima é suprimida, o que reduz drasticamente e irreversivelmente a estabilidade mecânica da cerâmica.

A tarefa da presente invenção consiste então em se preparar um produto cerâmico com propriedades aperfeiçoadas que, a temperaturas elevadas, se apresenta especialmente estável perante ataques químicos. De
30 maneira ideal, o produto cerâmico desejável deve reunir boas propriedades a altas temperaturas, com propriedades positivas dos produtos cerâmicos

ligados por nanopartículas acima mencionadas, por meio de produtos cerâmicos ligados a nanopartículas a baixas temperaturas. Além do próprio produto cerâmico, também deve ser colocado à disposição um processo para sua preparação.

5 Essa tarefa é solucionada pela composição com as características da reivindicação 1, o produto de reação cerâmico de acordo com a reivindicação 11, e o processo de acordo com a reivindicação 28. Formas de execução preferidas da composição de acordo com a invenção e do produto de reação de acordo com a invenção são apresentadas nas reivindicações 2
10 até 10 ou 12 até 22 em anexo. As reivindicações 23 até 27 referem-se aos empregos preferidos das composições de acordo com a invenção e aos produtos de reação preparados. O teor de todas as reivindicações é feito, assim, por referência ao conteúdo dessa descrição.

15 Uma composição de acordo com a invenção é prevista para a preparação de camadas cerâmicas, revestimentos e corpos moldáveis estáveis a temperaturas elevadas, e abrange partículas de um componente inorgânico A e partículas de um componente inorgânico B. Essas reunidas podem formar uma mistura eutética e reagem à temperatura de sinterização, pelo menos parcialmente, uma com a outra, sendo formado pelo menos um
20 composto químico ternário (também um composto de 3 elementos), particularmente do tipo espinélio.

25 As camadas cerâmicas, revestimentos e corpos moldáveis podem se tratar, em algumas formas de execução preferidas, de produtos cerâmicos silicáticos ou de nessesilicatos tais como granadas, particularmente $Y_3Al_5O_{12}$ (YAL) e $Y_3Fe_5O_{12}$. Particularmente preferidos, todavia, são óxidos cerâmicos, também produtos cerâmicos de óxidos ou de compostos de óxi-
do, de preferência com teor reduzido ou nenhum teor de ácido silícico.

30 O termo "estável a elevada temperatura" significa no presente caso uma resistência das camadas cerâmicas, revestimentos e corpos moldados, perante ataques químicos (ácidos ou básicos) a temperaturas elevadas até pelo menos 900°C, de preferência até 1100°C, particularmente até 1400°C. Supõe-se que essa elevada resistência é explicável, pelo menos

parcialmente, pela formação de uma fase (do composto ternário) estável à alta temperatura, durante a sinterização.

Em uma mistura eutética existem pelo menos dois componentes no estado sólido, não miscíveis um com o outro, em uma tal proporção entre si que eles, como um todo, são líquidos ou sólidos a uma determinada temperatura. Via de regra essa temperatura situa-se abaixo da temperatura de fusão dos componentes individuais.

Sob compostos do tipo espinélio são compreendidos no presente caso, em particular, combinações de íons metálicos bivalentes com trivalentes ou tetravalentes em ligação com oxigênio e/ou outros calcogênios com a fórmula AB_2X_4 (A = metal bivalente, B = metal trivalente ou tetravalente e X = calcogênio, particularmente O, S).

Uma composição de acordo com a invenção apresenta de preferência, além das partículas dos componentes A e B, também partículas em escala nanométrica de um componente C inorgânico, particularmente com um tamanho médio de partículas < 100 nm. O tamanho médio das partículas em escala nanométrica situa-se especialmente entre 1 nm e 100 nm, particularmente preferido entre 5 nm e 50 nm, particularmente entre 5 nm e 25 nm.

Na sinterização de uma tal composição de acordo com a invenção as partículas em escala nanométrica atuam como ligante inorgânico (como descrito pela reivindicante na WO 03/93195) e enrijecem a camada cerâmica originada a temperaturas abaixo de 1000°C. A partir de temperaturas acima de 1000°C, particularmente acima de 1100°C, as partículas do componente A inorgânicas e partículas do componente B inorgânicas empregadas, já mencionadas, formam a fase estável a temperaturas elevadas. Essa formação é opcionalmente igualmente suportada pela presença das nanopartículas.

Em outras formas de execução preferidas da composição de acordo com a presente invenção, adicionalmente às partículas do componente C, ou no lugar das mesmas, também se apresentam partículas do componente A e/ou do componente B, pelo menos parcialmente em escala nanométrica. Como as partículas do componente C, elas apresentam tam-

bém de preferência um tamanho médio de partículas entre 1 nm e 100 nm. Neste âmbito, partículas com tamanhos entre 5 nm e 50 nm, e particularmente entre 5 nm e 25 nm, são mais preferidas. Também, uma tal forma de execução possibilita a adesão descrita na camada cerâmica que se formou na sinterização a temperaturas mais baixas, opcionalmente também na ausência de partículas do componente C.

O componente A apresenta de preferência pelo menos um composto metálico, particularmente com íons metálicos bivalentes, sendo que o composto metálico de preferência é escolhido do grupo com compostos Cu, Fe, Co, Zn, Mn, Ce, Sn, Cd, In, Ta, Nb, V, Mo, Y, Ni e W. Sob os compostos mencionados, óxidos de Cu, Fe, Co e Zn são especialmente preferidos. Também são empregáveis óxidos mistos, como óxido de índio-estanho (ITO) e óxido de antimônio-estanho (ATO) ou pré-etapas dos compostos mencionados. Como particularmente preferido, entre todos os compostos mencionados, é entretanto salientado CuO.

O composto B apresenta de preferência pelo menos um composto metálico ou semimetálico particularmente oxidico. Compostos metálicos e/ou semimetálicos, com íons metálicos trivalentes ou tetravalentes, particularmente do grupo com óxidos de Al, Fe, V, Cr, Si, Ti e Zr, são particularmente apropriados. Sob os compostos mencionados são ainda preferidos Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 , sendo que entre eles por sua vez Al_2O_3 é particularmente preferido.

O componente C abrange de preferência pelo menos um membro do grupo com compostos contendo calcogênio, carbetos e nitretos. É preferido o componente C de natureza oxidica. Desde que não esteja presente como parte dos componentes A ou B na composição, o componente C é especialmente pelo menos um membro do grupo com óxido de alumínio, boemita, óxido de zircônio, óxido de zircônio estabilizado com ítrio, óxido de cromo, óxido de cério, óxido de ferro, dióxido de silício, dióxido de estanho, e especialmente preferido dióxido de titânio.

São particularmente preferidas as composições, cujos componentes a temperaturas de sinterização reagem formando um aluminato e/ou

um espinélio de cromo-ferro ($\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$). Além disso, também podem ser preferidos titanatos. Especialmente preferidos são aluminatos, especialmente aluminato de cobre.

5 Em uma forma de execução especialmente preferida da composição de acordo com a invenção, o componente B apresenta-se em excesso. Na reação das partículas do componente A inorgânico com as partículas do componente B inorgânico, as partículas do componente A reagem respectivamente essencialmente totalmente, ao passo que as partículas do componente B, devido ao excesso, podem estar contidas em frações essenciais
10 também no produto de reação.

O componente A na composição, relativo ao peso total dos constituintes sólidos da composição, está contido de preferência em uma quantidade entre 1% em peso e 40% em peso, particularmente entre 5% em peso e 15% em peso.

15 O componente B na composição, relativo ao peso total dos constituintes sólidos da composição, está contido de preferência em uma quantidade entre 50% em peso e 90% em peso, particularmente entre 70% em peso e 90% em peso.

20 O componente C na composição, relativo ao peso total dos constituintes sólidos da composição, está contido de preferência em uma quantidade entre 1% em peso e 40% em peso, particularmente entre 5% em peso e 15% em peso.

25 Composições preferidas apresentam pelo menos um agente de suspensão polar. De preferência trata-se aqui de água. A quantidade do agente de suspensão contido na composição de acordo com a invenção é basicamente não crítica e pode ser variada, dependendo do emprego da composição. Em uma forma de execução preferida a composição apresenta-se na forma de uma suspensão de baixa viscosidade, particularmente aplicável em camada. Em uma outra forma de execução preferida a composição
30 é pastosa.

Além dos componentes já mencionados, as composições de acordo com a invenção apresentam freqüentemente partículas inorgânicas

e/ou fibras, de preferência mais brutas (com tamanhos até o âmbito de milímetros ou ainda maiores), particularmente como preenchedores.

Finalmente pode ser preferido, de acordo com a invenção, que composições de acordo com a invenção estejam essencialmente livres de compostos alcalinos e/ou de compostos alcalino-terrosos.

A invenção abrange, além disso, um produto de reação cerâmico sinterizado, que é preparável especialmente a partir de uma composição de acordo com a invenção. Ele abrange pelo menos um composto inorgânico que foi formado na sinterização por uma reação química, assim como pelo menos um outro composto inorgânico.

Pelo menos um composto formado por sinterização é especialmente um composto do tipo espinélio, de preferência um aluminato e/ou um espinélio de ferrocromo. Também titanatos podem ser preferidos, aluminato de cobre todavia deve ser salientado como especialmente preferido. Em outras formas de execução o composto formado por sinterização pode também ser um silicato.

Um outro composto inorgânico abrange de preferência pelo menos um composto, particularmente metálico ou semimetálico oxidico. Particularmente preferidos são compostos metálicos com íons metálicos trivalentes ou tetravalentes, particularmente pelo menos um membro do grupo com óxidos de Al, Fe, V, Cr, Si, Ti e Zr. Particularmente preferentemente eles abrangem pelo menos um composto inorgânico, pelo menos um membro do grupo Al_2O_3 , ZrO_2 , e TiO_2 , sendo que entre eles Al_2O_3 por sua vez é particularmente preferido.

Além disso, um produto de reação de acordo com a invenção nas formas de execução preferidas abrange pelo menos um composto finalmente dividido. Esse apresenta de preferência um tamanho de partícula médio $< 1 \mu\text{m}$, particularmente entre 50 nm e 200 nm. Um composto em escala nanométrica trata-se pelo menos particularmente de um composto contendo calcogênio, um carbeto e/ou um nitreto. Desde que não esteja contido pelo menos um outro composto inorgânico no produto de reação, um composto em escala nanométrica abrange pelo menos um membro do grupo com óxi-

do de alumínio, boemita, óxido de zircônio, óxido de zircônio estabilizado com ítrio, óxido de cromo, óxido de cério, óxido de ferro, SiO_2 , dióxido de estanho, e particularmente preferido dióxido de titânio.

5 Um produto de reação de acordo com a invenção apresenta de preferência uma estrutura heterogênea de diversas partículas, que estão ligadas firmemente umas às outras. Assim, o outro composto inorgânico apresenta-se no produto de reação de preferência na forma de partículas grandes longitudinais, de preferência com um comprimento médio $< 100 \mu\text{m}$, particularmente $< 50 \mu\text{m}$. Pelo menos um composto formado por sinterização
10 apresenta-se no produto de reação especialmente na forma de partículas com tamanhos médios de partícula $< 10 \mu\text{m}$, particularmente $< 5 \mu\text{m}$, que ligam as partículas longitudinais umas com as outras. Além disso, também estão dispostas opcionalmente partículas de pelo menos um composto em escala nanométrica nos espaços vazios (ocos) entre as partículas maiores.

15 A presença das partículas longitudinais pode ser opcionalmente observada, pelo fato de que partículas de cristal de uma composição de acordo com a invenção são formadas durante a sinterização, de preferência em uma direção. Isto é devido possivelmente ao surgimento de um eutético local nos limites do grão dos cristais, de modo que se forma uma fase de fundido que é responsável pelo crescimento dos cristais em uma direção
20 principal. Pressupõe-se opcionalmente que a presença de um composto em escala nanométrica leva a uma maior redução da temperatura necessária para formação da fase de fusão que leva à cerâmica de sinterização que se forma.

25 Os produtos de reação preferidos de acordo com a invenção apresentam de preferência uma composição, na qual os constituintes acima mencionados estão contidos nas seguintes frações:

- 50% em peso até 90% em peso, particularmente 70% em peso até 90% em peso, de pelo menos um outro composto inorgânico

30 - 5 % em peso até 25% em peso, particularmente 5% em peso até 15% em peso, de pelo menos um composto formado por sinterização.

Em uma forma de execução particularmente preferida da pre-

sente invenção o produto de reação consiste em 70% em peso até 90% em peso de óxido de alumínio, 5% em peso até 15% em peso de aluminato de cobre, assim como 5% em peso até 15% em peso de dióxido de titânio.

5 Em uma outra forma de execução particularmente preferida da presente invenção, o produto de reação consiste em 70% em peso até 90% em peso de óxido de alumínio, 5% em peso até 15% em peso de aluminato de ferro, assim como 5% em peso até 15% em peso de dióxido de titânio.

10 Produtos de reação de acordo com a presente invenção são de preferência essencialmente livres de íons alcalinos e/ou de íons alcalino-terrosos.

Um produto de reação de acordo com a invenção tanto pode estar presente na forma de um corpo moldável estável a altas temperaturas, como também na forma de uma camada ou revestimento estável a altas temperaturas. Ele distingue-se especialmente por uma solidez e dureza extremamente elevadas. Assim nas formas de execuções preferidas apresenta-se uma resistência à flexão na faixa de 200 MPa até 3400 MPa, particularmente de cerca de 250 MPa, (determinado de acordo com DIN ISO 60672). Para os produtos de reação preferidos de acordo com a invenção foram determinadas, de acordo com DIN ISO 6507, durezas de Vicker que
15
20 situam-se especialmente na faixa entre 12 -18 GPa.

Também é objeto da presente invenção, o emprego de uma composição de acordo com a invenção para preparação de um corpo moldável, camadas e/ou revestimentos inorgânicos, e um produto de reação de acordo com a invenção.

25 As composições de acordo com a invenção são particularmente bem-processadas posteriormente por fundição com argila líquida, laminação, extrusão, moldagem de argila líquida sob pressão, bem como pressão moldagem sob pressão isostática a frio e a quente, formando corpos moldados, camadas e/ou revestimentos.

30 Dentre os empregos preferidos podem ser salientados especialmente os revestimentos de objetos tais como tubulações de trocadores de calor em usinas elétricas. Durante a etapa de sinterização forma-se na tubu-

lação do trocador de calor, a partir de uma composição de acordo com a invenção, uma camada de proteção que pode, particularmente a elevadas temperaturas, resistir aos ataques químicos. Assim, por exemplo, escórias altamente agressivas, como as originadas nos processos de queima em usinas elétricas e instalações de queima, não atacam uma camada cerâmica ou revestimento de acordo com a invenção, mesmo a 900°C. Um outro campo de emprego interessante dos produtos de reação cerâmicos de acordo com a invenção situa-se no âmbito de filtros cerâmicos, sendo que o produto de reação é apropriado tanto como produto de reação como material carreador cerâmico, como também para revestimento de um carreador cerâmico. Verifica-se, além disso também que a preparação de corpos moldáveis monolíticos, cerâmicos de uma composição de acordo com a invenção, perante o estado da técnica oferece vantagens visíveis, já que consegue, já a baixas temperaturas, obter uma elevada resistência dos constituintes. Em outras palavras, consegue-se a realização de corpos cerâmicos moldáveis com elevadas resistências com temperaturas de sinterização comparativamente baixas.

Finalmente, a invenção abrange também um processo para preparação de um revestimento cerâmico estável a alta temperatura em um objeto, assim como todo o objeto, que é equipado com um produto de reação de acordo com a invenção, particularmente com um revestimento de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a invenção abrange a aplicação de uma composição de acordo com a invenção em um objeto, opcionalmente a remoção do solvente contido na composição e a sinterização da composição aplicada.

A sinterização da composição é assim realizada, de preferência, em uma temperatura > 900°C, especialmente > 1000°C. É preferida a sinterização da composição em um espaço de tempo de pelo menos 2 horas, especialmente entre 2 e 24 horas. Após o resfriamento obtém-se um revestimento cerâmico estável a alta temperatura.

As vantagens mencionadas e outras vantagens da invenção são

evidentes a partir da descrição dos exemplos e figuras que se seguem, em ligação com as reivindicações abaixo. Assim as características individuais da invenção podem ser realizadas por si só, ou em combinação umas com as outras.

5 As figuras mostram:

Figura 1: fotografia de varredura eletrônica do corpo cerâmico preparado de acordo com o Exemplo 1.

Figura 2: fotografia H-REM (fotografia de varredura eletrônica de alta resolução de uma amostra polida) da textura cerâmica preparada de
10 acordo com o exemplo 1.

Figura 3: fotografia EDX do âmbito claro grande da Figura 2.

Figura 4: camada de proteção equipada com escórias de usina elétrica.

EXEMPLO 1

15 Em um béquer de vidro equipado com um agitador de alta capacidade ajusta-se uma solução aquosa de HNO_3 no pH 2 com submicrons (tamanho médio de grão entre 100 nm e 1 μm) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (89,5 % em peso) e homogeniza-se por uma hora. Em seguida acrescenta-se TiO_2 em escala nanométrica (rutilo; 6,5 % em peso) sob forte agitação, bem como agita-se
20 microns de CuO (4 % em peso). O teor de sólidos da suspensão foi de 80% em peso após a homogenização.

A argila líquida obtida pode ser bem-trabalhada e é entornada em uma forma de gesso e secada durante a noite à temperatura ambiente. O corpo bruto é queimado a 1100°C por duas horas. A sinterização leva a
25 partes moldadas de coloração marrom com texturas as mais amplamente densas e com muito boa resistência e dureza mecânica.

Uma análise produziu uma estrutura cerâmica consistindo em Al_2O_3 , CuAl_2O_4 e TiO_2 .

30 A amostra, que se distingue por excelente resistência e propriedades a alta temperatura, consiste em acordo com avaliação difractométrica por raio X quantitativa de cerca de 87% de óxido de alumínio, tal como corundo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), de cerca de 7% de aluminato de cobre (CuAl_2O_4), assim

como de cerca de 6% de dióxido de titânio, tal como rutilo (TiO_2).

As figuras 1 e 2 mostram fotografias de varredura eletrônica da estrutura cerâmica preparada. Podem ser bem observados cristais em forma de hastes longitudinais os quais se tratam de cristais de óxido de alumínio. Supõe-se que, além da fase estável a elevadas temperaturas já mencionada, os cristais de alumínio em forma de hastes contribuem para uma solidez extremamente alta do produto cerâmico de reação.

O aparecimento dos cristais de alumínio em forma de hastes é atribuído ao fato de que os grãos de óxido de alumínio, na composição de partida durante a sinterização, crescem em uma direção. O óxido de cobre adicionado em quantidade inferior na composição de partida armazena-se nos limites do grão de óxido de alumínio. A temperaturas acima de 900°C , particularmente acima de 1000°C , forma-se, nos limites do grão, um eutético local, portanto uma fase de fusão que é responsável para que o grão de óxido de alumínio cresça em uma direção principal.

O eutético, que permite a formação de uma fase de fusão, é formado por cerca de 90% de óxido de alumínio e 10% de óxido de cobre. A existência do dióxido de titânio nanocristalino reforça este efeito ainda mais.

Além do óxido de alumínio, também partículas de TiO_2 assim como partículas de aluminato de cobre (ver particularmente marcas de uma amostra ponteaguda (HREM) na Figura 2 indicada na fotografia de retícula eletrônica altamente dissolvida) são reconhecidos nas figuras. A Figura 2 mostra que, além dos cristais de óxido de alumínio (escuros na figura), também estão presentes dióxido de titânio (pequeno âmbito claro) e aluminato de cobre, como CuAl_2O_4 ou como CuAlO_2 , (âmbito claro grande).

O aluminato de cobre pode ser constatado por mapeamento de elementos e espectros EDX (Figura 3) do âmbito claro grande na fotografia HREM. Aqui, foram observados quase que exclusivamente, oxigênio, cobre e alumínio, bem como quase nenhum titânio. Um mapeamento de elementos com varredura de EDX do âmbito escuro produziu exclusivamente oxigênio e alumínio, enquanto que os pequenos grãos claros podem ser reconhecidos como titânio e oxigênio.

EXEMPLO 2

112 g de uma mistura aquosa (teor de sólido 75% em peso, água 25% em peso) de um submicron de óxido de alumínio (70 % em peso) com dióxido de titânio em escala nanométrica (5% em peso) são homogeni-
zados por uma hora em um agitador de alta capacidade com disco dissolvente e pérolas trituradoras de ZrO_2 . A esta mistura são adicionados 3,2 g de Cr_2O_3 assim como 1,4 g $\gamma-Fe_2O_3$ e agitados por uma outra hora a um elevado índice de rotação. Obtem-se uma argila fundente relativamente líquida, fina, que igualmente pode ser entornada em gesso e secada durante a noite.
Após 4 horas de sinterização a $1100^\circ C$ forma-se um corpo moldado cinza, cuja análise revela uma mistura de óxido de alumínio, espinel de cromo ferro e dióxido de titânio (rutilo).

EXEMPLO 3

87,1 g de uma mistura (teor de sólido 75% em peso, água 25% em peso) de um submicron de óxido de alumínio (70% em peso) e dióxido de titânio (5% em peso) são homogenizados por uma hora em um agitador de alta capacidade com disco dissolvente e pérolas trituradoras de ZrO_2 . A esta mistura adiciona-se 2,5 g de ZnO e agita-se por uma outra hora a uma rotação elevada. Obtem-se uma argila líquida branca viscosa, que igualmente é vertida em gesso e é secada durante a noite. Após sinterização por cinco horas a $1100^\circ C$ forma-se um corpo moldado branco, cuja análise rende uma mistura de óxido de alumínio, aluminato de zinco e dióxido de titânio (rutilo).

EXEMPLO 4

271 g de óxido de alumínio bruto (tamanho do grão $5 \mu m$) são colocados em suspensão com 55 g de água totalmente dessalinizada, e são homogenizados por uma hora com um agitador de alta capacidade. A esta suspensão são sucessivamente introduzidos 1,1 g de microns de CuO e 19,7 g de TiO_2 nanocristalino e homogeniza-se por mais uma hora. Ao invés de CuO pode-se empregar aqui também $Cu(NO_3)_2$. Obtem-se uma argila de fundição avermelhada viscosa que é igualmente vertida em gesso e secada durante a noite. Após 12 horas de sinterização a $1100^\circ C$ forma-se um corpo

moldado marrom, cuja análise revela em uma mistura de óxido de alumínio, aluminato de cobre e dióxido de titânio (rutilo). Na reação de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, deve-se levar em consideração um tempo de parada de duas horas a 500°C .

EXEMPLO 5

5 200 ml de água são introduzidos e reagidos com 32,0 de Dura-max D 3005 (fábrica Rohm & Haas). Depois são introduzidos lentamente sob agitação 800 g de Al_2O_3 , depois 32,8 g de CuO e depois 58,2 g de TiO_2 . Em seguida a reação é homogenizada em um moinho de esferas.

10 A argila líquida de fundição assim obtida é bem processável e é vertida em uma forma de gesso e secada durante a noite à temperatura ambiente. O corpo bruto é queimado a 1100°C por duas horas. A sinterização leva a partes moldadas tingidas de marrom com estruturas o mais amplamente densas e com muito boa resistência mecânica e dureza.

15 Uma análise rendeu uma estrutura cerâmica consistindo em Al_2O_3 , CuAl_2O_4 e TiO_2 .

EXEMPLO 6

20 A argila líquida de fundição obtida no Exemplo 1 foi aplicada em uma camada a uma tubulação de troca de calor metálica e, após secagem durante a noite a uma temperatura de 1100°C , foi sinterizada em um espaço de tempo de 2 horas. A composição formou uma camada protetora na tubulação de trocador de calor.

25 A camada protetora foi colocada em contato para teste com escórias da usina elétrica de carvão alemã e foi aquecida em um espaço de tempo de 2 horas a 900°C . Não foi observada nenhuma reação entre as escórias e a camada de proteção (nenhuma aderência ou semelhante).

Na figura 4 é apresentada uma tal camada de proteção equipada com escórias de usina elétrica.

EXEMPLO 7

30 Uma composição preferida para preparação de um corpo cerâmico moldável compõe-se do seguinte:

- (1) 60,35 % em peso de Al_2O_3 (tamanho de partículas submícrons)
- (2) 2,49 % em peso de CuO (tamanho de partícula em mícrons)

- (3) 6,03 % em peso de celulose Walocell 40000
- (4) 10,86 % em peso de água (desionizada)
- (5) 11,67 % em peso de suspensão de TiO_2 (tamanho médio de partícula 20-30 nm, teor de sólidos 37,7 % em peso)
- 5 (6) 8,61% de plastificante PEG 400

Os componentes 1-3 (componentes secos) foram previamente misturados em um misturador Eirich a uma rotação média por 10 min. Os componentes 4-6 (componentes líquidos) foram igualmente previamente misturados e depois introduzidos a uma mistura de pó. A massa foi misturada por 5 minutos a uma elevada rotação. Resultou um granulado extrudável de granulação fina.

10

O granulado foi preenchido em um extrusor helicoidal (Firma ECT) e extrudado por meio de um respectivo bocal em tubos, tiras, perfis em U ou L. As peças extrudadas foram cortadas nos comprimentos requisitados (entre 10 cm e 100 cm) e secadas durante a noite ao ar. A sinterização dos corpos crus secos ocorreu a 1200°C com duas horas de tempo de repouso.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para preparação de uma camada cerâmica, revestimentos e corpos moldáveis, estáveis a alta temperatura, abrangendo partículas de um componente A inorgânico e partículas de um componente B inorgânico, que são capazes de formar uma mistura eutética uns com os outros e reagem uns com os outros pelo menos parcialmente na temperatura de sinterização, sendo que é formado pelo menos um composto químico ternário, particularmente do tipo espinélio.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, abrangendo partículas em escala nanométrica de um componente C inorgânico, particularmente com tamanho médio de partícula < 100 nm.

3. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as partículas do componente A e/ou do componente B pelo menos parcialmente são em escala nanométrica, e apresentam particularmente um tamanho médio de partículas < 100 nm.

4. Composição de acordo com uma das reivindicações de 1 até 3, caracterizado pelo fato de que o componente A apresenta pelo menos um composto metálico de preferência com dois íons metálicos bivalentes, sendo que o composto metálico é de preferência escolhido do grupo com compostos de Cu, Fe, Co, Zn, Mn, Ce, Sn, Cd, In, Ta, N, V, Mo, Y, Ni e W oxídicos, sendo que entre eles são por sua vez especialmente preferidos óxidos de Cu, Fe, Co e Zn.

5. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o componente B abrange de preferência pelo menos um composto metálico e/ou semimetálico oxídico, de preferência pelo menos um composto metálico com íons metálicos trivalentes ou tetravalentes, particularmente pelo menos um membro do grupo com óxidos de Al, Fe, V, Cr, Ti e Zr.

6. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o componente C abrange pelo menos um membro do grupo com compostos contendo calcogênio, carbetos e nitretos, e de preferência é oxídico.

7. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que seus componentes, a temperaturas de sinterização, reagem formando um aluminato e/ou um espinélio cromo ferro ($\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Fe})_2 \text{O}_4$).

5 8. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o componente B apresenta-se em excesso.

10 9. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que ela contém pelo menos um agente de suspensão polar.

10. Composição de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que, além dos componentes já mencionados, ela contém entre outros partículas inorgânicas e/ou fibras, particularmente como preenchedores.

15 11. Produto de reação cerâmico sinterizado, preparado ou preparável particularmente a partir de uma composição como definido em uma das reivindicações de 1 até 10, abrangendo pelo menos um composto inorgânico, que foi formado na sinterização por uma reação química, assim como pelo menos um outro composto inorgânico.

20 12. Produto de reação de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto formado na sinterização é um composto do tipo espinélio, particularmente um aluminato e/ou um espinélio cromo ferro.

25 13. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que eles abrangem pelo menos um outro composto inorgânico, um composto metálico ou semimetálico, de preferência oxidico, de preferência pelo menos um composto metálico com íon metálico trivalente ou tetravalente, particularmente pelo menos um membro do grupo dos óxidos com Al, Fe, V, Cr, Ti e Zr, particularmente preferido pelo menos
30 um membro do grupo com Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 .

14. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 até 13, caracterizado pelo fato de que ele apresenta uma estrutura hetero-

gênea de diferentes partículas, que estão ligadas umas às outras.

5 15. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 até 14, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto formado por sinterização no produto de reação se apresenta na forma de partículas com tamanhos médios de partícula $< 10 \mu\text{m}$, particularmente $< 5 \mu\text{m}$.

16. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 até 15, caracterizado pelo fato de que o outro composto inorgânico no produto de reação se apresenta na forma de partículas longitudinais, de preferência com um comprimento médio $< 100 \mu\text{m}$, particularmente $< 50 \mu\text{m}$.

10 17. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 até 16, abrangendo pelo menos um composto em escala nanométrica com um tamanho médio de partícula preferido $< 100 \text{nm}$, de preferência entre 1 nm e 100 nm, particularmente entre 5 nm e 50 nm, sendo que pelo menos um composto em escala nanométrica é particularmente pelo menos um
15 composto contendo calcogênio, um carbeto e/ou um nitreto.

18. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações 11 até 17, abrangendo

- 50% em peso até 90% em peso, particularmente 70% em peso até 90% em peso de pelo menos um outro composto inorgânico,

20 - 5 % em peso até 25% em peso, particularmente 5% em peso até 15% em peso, de pelo menos um composto formado por sinterização.

25 19. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações de 11 até 18, consistindo em 70% em peso até 90% em peso de óxido de alumínio, 5% em peso até 15% em peso de aluminato de cobre, assim como 5% em peso até 15% em peso de dióxido de titânio.

20. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações de 11 até 18, consistindo em 70% em peso até 90% em peso de óxido de alumínio, 5% até 15% em peso de aluminato de ferro, assim como 5% em peso até 15% em peso de dióxido de titânio.

30 21. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações de 11 até 20, caracterizado pelo fato de que ele se apresenta na forma de um corpo moldável estável a alta temperatura.

22. Produto de reação de acordo com uma das reivindicações de 11 até 20, caracterizado pelo fato de que ele se apresenta na forma de uma camada ou revestimento estável a alta temperatura.

5 23. Emprego de uma composição como definido em uma das reivindicações de 1 até 10 para preparação de um corpo moldável, camadas e/ou revestimentos inorgânicos.

24. Emprego de uma composição como definido em uma das reivindicações de 1 até 10 para revestimento de objetos, especialmente de tubos de trocadores de calor em usinas elétricas.

10 25. Emprego de um produto de reação como definido em uma das reivindicações de 11 até 22 como camada de proteção, especialmente em tubos trocadores de calor em usinas elétricas.

26. Emprego de um produto de reação como definido em uma das reivindicações de 11 até 22, como constituinte de um filtro cerâmico.

15 27. Objeto, equipado com um produto de reação, especialmente com um revestimento, como definido em uma das reivindicações de 11 até 22.

20 28. Processo para preparação de um revestimento cerâmico estável a altas temperaturas abrangendo a aplicação de uma composição como definido em uma das reivindicações de 1 até 10 no objeto, opcionalmente a retirada do solvente contido na composição, e a sinterização da composição aplicada.

1/4

Fig. 1

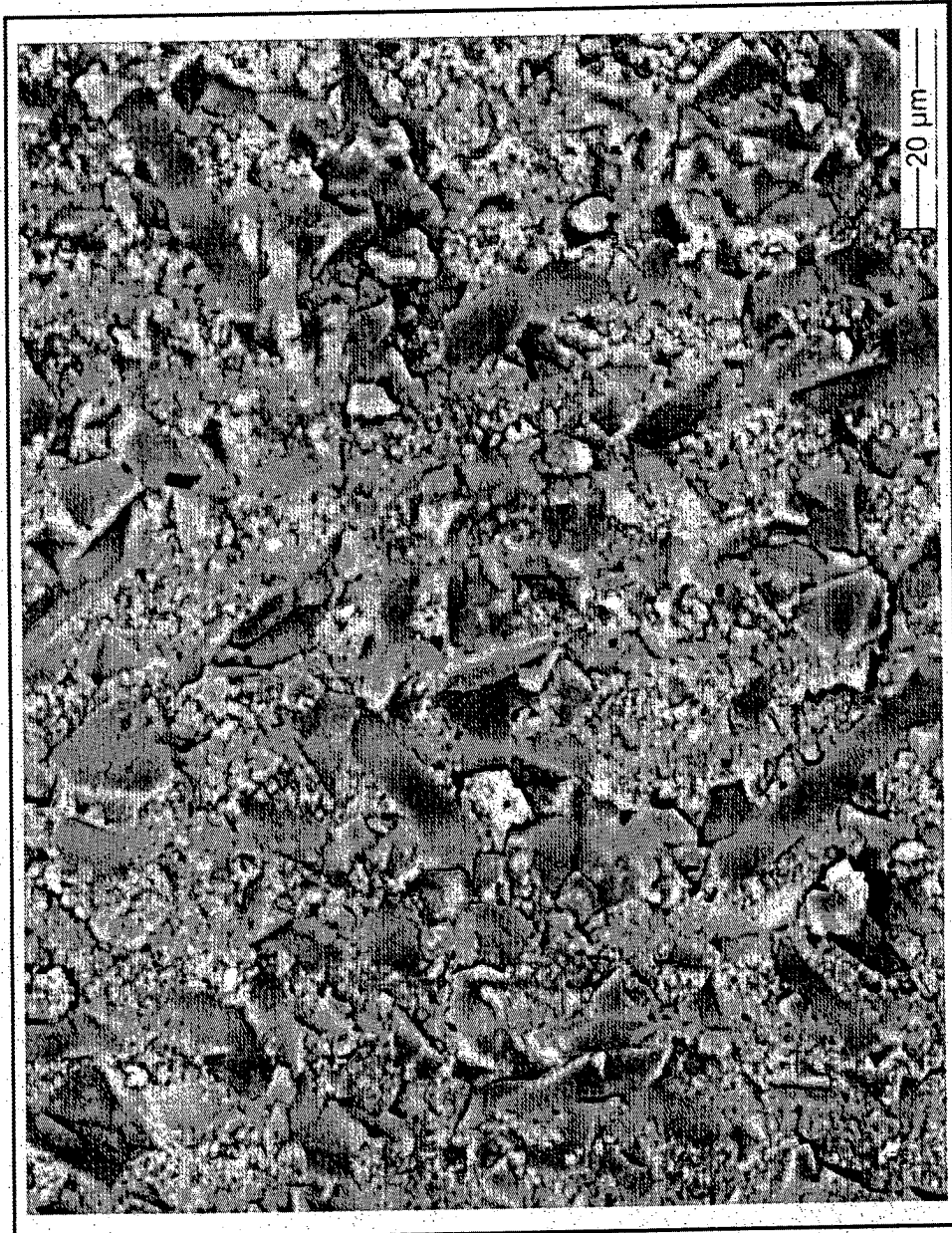
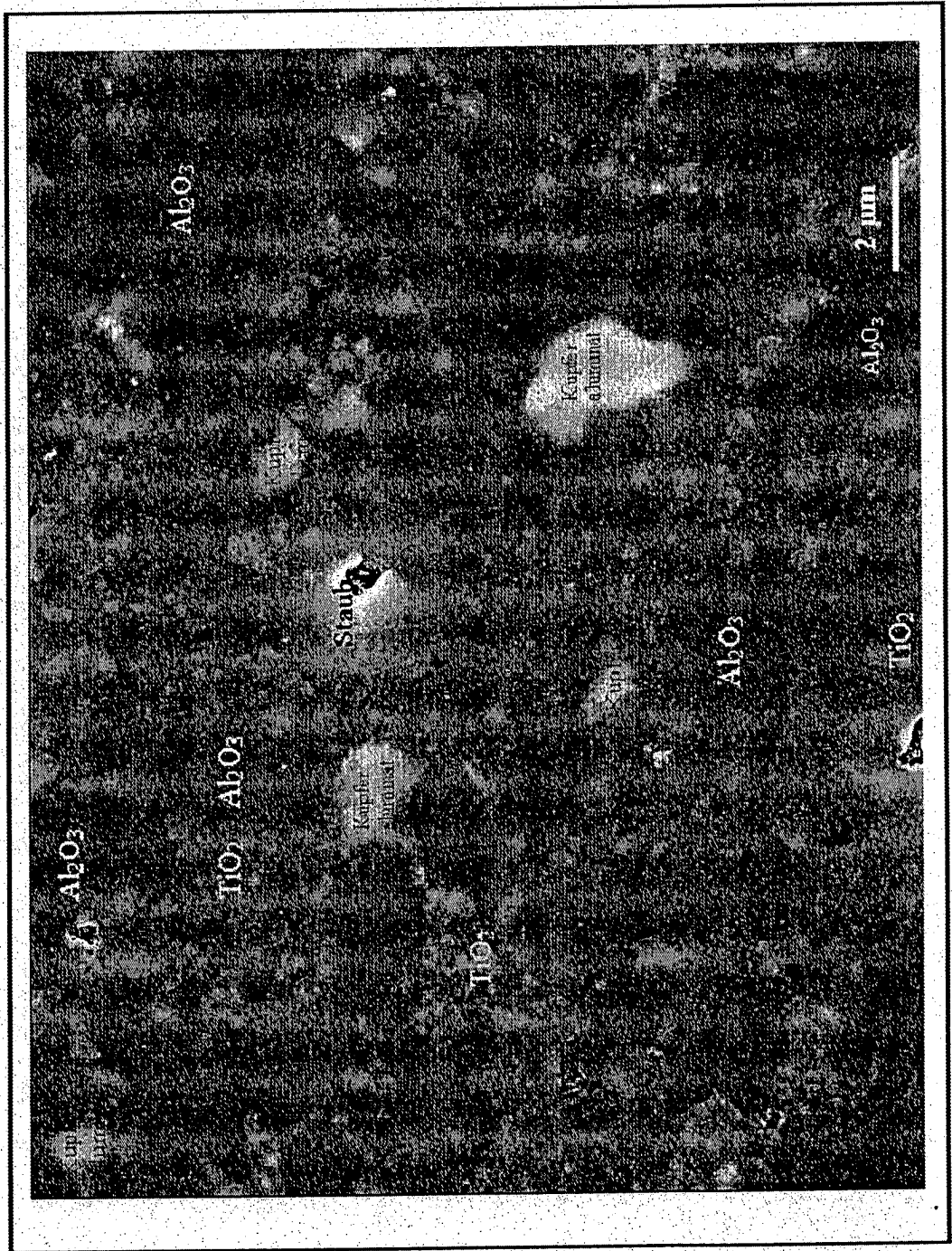


Fig. 2



3/4

Fig. 3

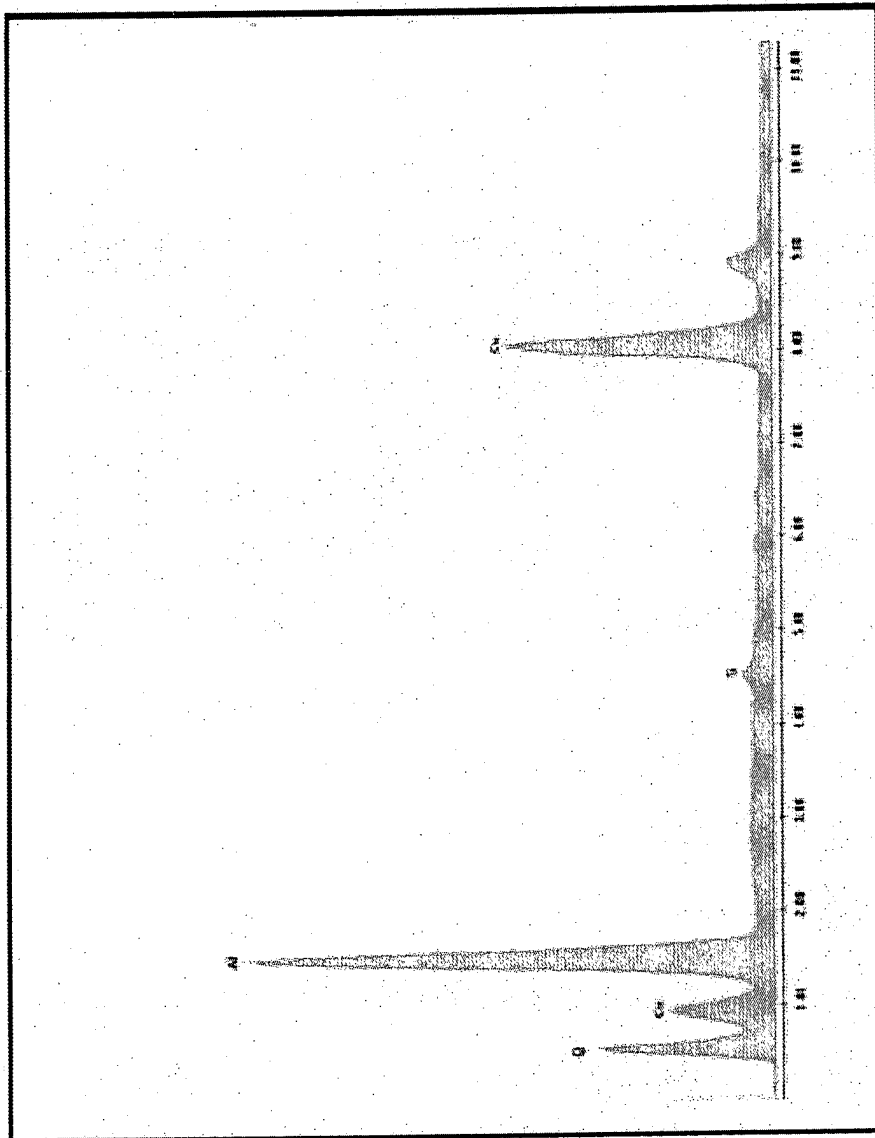
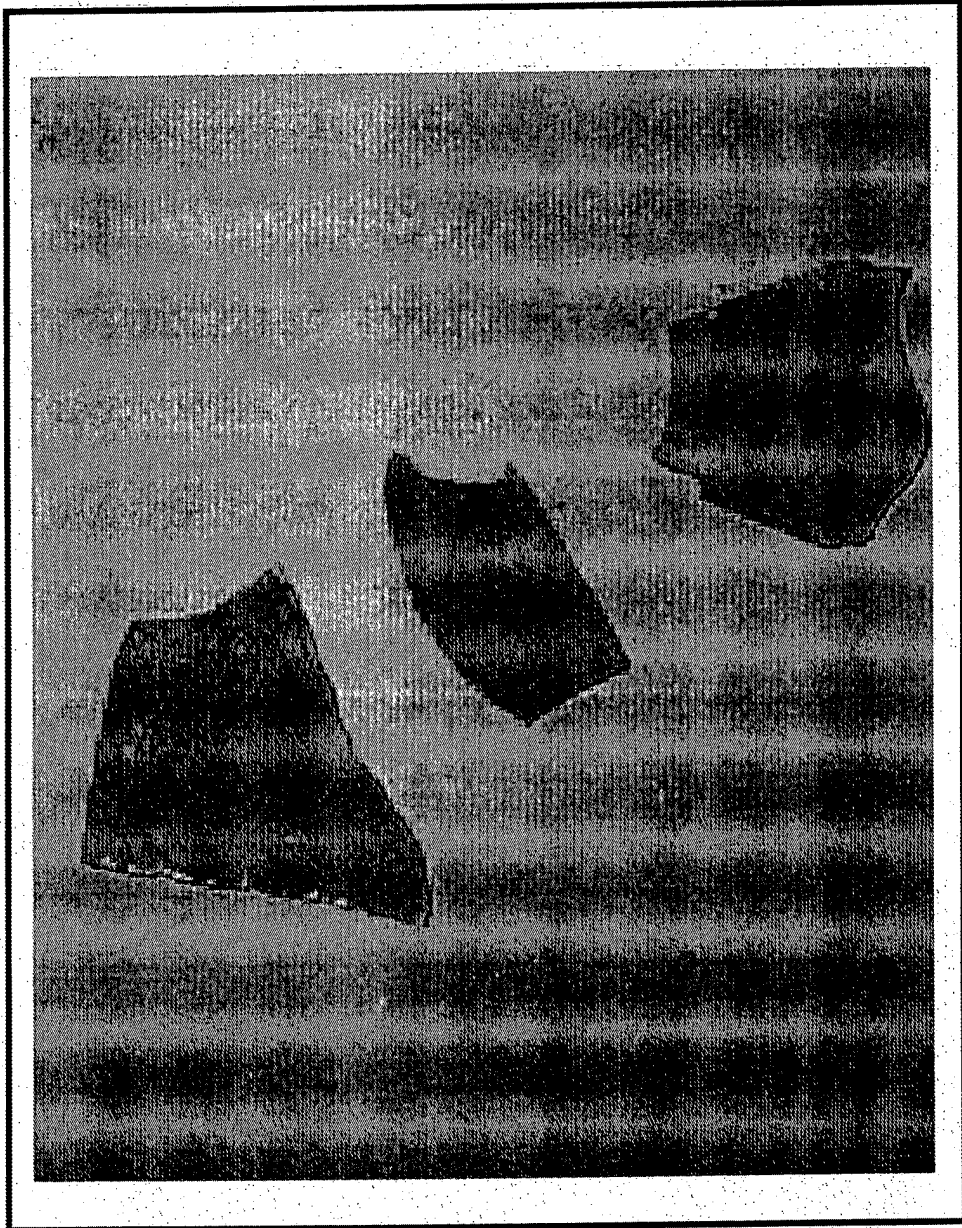


Fig. 4



RESUMO

Patente de Invenção: "**CAMADAS CERÂMICAS E CORPOS MOLDÁVEIS ESTÁVEIS A ALTA TEMPERATURA**".

5 A presente invenção refere-se a camadas cerâmicas estáveis a altas temperaturas, a revestimentos e corpos moldáveis, assim como a sua preparação, seus empregos, e particularmente composições para sua preparação. Uma composição de acordo com a invenção abrange partículas de um componente inorgânico B, que é capaz de formar um sistema eutético um com o outro, e à temperatura de sinterização reagem pelo menos parci-
10 almente um com o outro, sendo que é formado pelo menos um composto químico ternário, particularmente do tipo espinélio.