



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

(11) PI 1010877-7 B1



(22) Data do Depósito: 08/06/2010

(45) Data de Concessão: 15/09/2020

(54) Título: REVESTIMENTO DE MULTICAMADAS RESISTENTE À CORROSÃO E MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C25D 5/10; C25D 5/20; C25D 15/00; C25D 5/18.

(30) Prioridade Unionista: 08/06/2009 US 61/185,020.

(73) Titular(es): MODUMETAL, INC.

(72) Inventor(es): CHRISTINA LOMASNEY.

(86) Pedido PCT: PCT US2010037856 de 08/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/144509 de 16/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/12/2011

(57) Resumo: COBERTURAS E REVESTIMENTOS NANOLAMINADAS ELETRODEPOSITADAS PARA PROTEÇÃO À CORROSÃO A presente invenção refere-se à cobertura e revestimento de multicamadas resistente à corrosão que compreende camadas múltiplas em nanoescalas, que variam periodicamente em espécies eletrodepositadas ou microestruturas eletrodepositadas. Os revestimentos podem compreender metais eletrodepositados, cerâmicas, polímeros ou combinações dos mesmos. Também são aqui descritos métodos para a preparação das coberturas e revestimentos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"REVESTIMENTO DE MULTICAMADAS RESISTENTE À
CORROSÃO E MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO"**.

[001] Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório U.S. No. 61/185.020, depositado em 08 de junho de 2009, intitulado "Electrodeposited, Nanolaminate Coatings and Claddings for Corrosion Protection", incorporado neste documento por referência na sua totalidade.

ANTECEDENTES

[002] A presente invenção refere-se a metais laminados, e em particular os metais nanolaminados, são de interesse para aplicações estruturais e térmicas por causa da sua dureza incomparável, resistência à fadiga e estabilidade térmica. Para proteção à corrosão, no entanto, relativamente pouco sucesso tem sido relatado na formação de revestimentos resistentes à corrosão que são laminados em nanoescala.

[003] A eletrodeposição tem sido utilizada com sucesso para depositar revestimentos nanolaminados sobre os componentes de metal e liga para uma variedade de aplicações de engenharia. A eletrodeposição é reconhecida como um método de baixo custo para a formação de um revestimento denso em qualquer substrato condutor. A eletrodeposição tem sido demonstrada como um meio viável para a produção de revestimentos nanolaminados, em que os laminados individuais podem variar na composição do metal, cerâmica ou composição orgânica de metal ou outro aspecto de microestrutura. Pelos parâmetros de eletrodeposição com variação de tempo tais como densidade de corrente, composição de banho, pH, taxa de mistura, e/ou temperatura, os materiais multilaminados podem ser produzidos em um banho único. Alternativamente mediante o movimento de um mandril ou substrato de um banho para outro, cada um dos quais representa uma

combinação diferente de parâmetros que são mantidos constantes, materiais multilaminados ou revestimentos podem ser realizados.

[004] O comportamento da corrosão dos revestimentos orgânicos, cerâmicos, metálicos e contendo metal depende principalmente de sua química, microestrutura, aderência, espessura e interação galvânica com o substrato ao qual eles são aplicados. No caso de revestimentos de metal sacrificial ou contendo metal, tais como zinco sobre um substrato à base de ferro, o revestimento é menos eletronegativo do que o substrato e assim a oxidação do revestimento ocorre de modo preferencial, protegendo assim o substrato. Pela razão destes revestimentos protegerem mediante o fornecimento de uma camada sacrificial preferida da oxidação, eles continuarão a funcionar mesmo quando danificado ou riscado. O desempenho dos revestimentos sacrificiais depende muito da taxa de oxidação da camada de revestimento e da espessura da camada sacrificial. A proteção contra a corrosão do substrato dura apenas enquanto o revestimento sacrificial está no lugar e pode variar dependendo do ambiente a qual o revestimento é submetido e a taxa resultante da oxidação do revestimento.

[005] Alternativamente, no caso de um revestimento de barreira, tal como o níquel sobre um substrato à base de ferro, o revestimento é mais eletronegativo do que o substrato e, portanto, funciona mediante a criação de uma barreira à corrosão oxidativa. Em metais tipo A, tais como Fe, Ni, Cr e Zn, é geralmente verdade que quanto mais elevada a eletronegatividade, tanto maior a nobreza (sem reatividade). Quando o revestimento for mais nobre do que o substrato, se este revestimento for danificado ou riscado de qualquer maneira, ou se a cobertura não estiver completa, estes revestimentos não irão funcionar, e pode acelerar o progresso da corrosão do substrato no substrato: interface de revestimento, resultando no ataque preferencial do substrato. Isto

também é verdade quando os revestimentos cerâmicos forem usados. Por exemplo, foi relatado na técnica anterior que embora totalmente densos, os revestimentos TiN são mais nobres do que o aço e alumínio na resistência a vários ambientes corrosivos, furos de pinos e microporos que podem ocorrer durante o processamento destes revestimentos são prejudiciais às suas propriedades de resistência à corrosão. No caso de revestimentos de barreira, os furos de pino no revestimento podem acelerar a corrosão do metal subjacente mediante a formação de sulcos, fendas ou mecanismos de corrosão galvânica.

[006] Muitas abordagens têm sido utilizadas para melhorar a resistência à corrosão de revestimentos de barreira, tais como a redução de defeitos de furo de pino através da utilização de uma camada intermediária metálica ou esquemas de múltiplas camadas. Tais abordagens são geralmente direcionadas na redução da probabilidade de defeitos ou redução da susceptibilidade a falhas no caso de um defeito, dano ou risco. Um exemplo de um esquema de múltiplas camadas é a prática comumente observada na disposição de revestimentos industriais, que envolve o uso de uma base, contendo um metal sacrificial tal como o zinco, acoplado com um acabamento altamente reticulado de energia superficial baixa (tal como um acabamento fluorado ou de poliuretano). Nesse caso, o acabamento atua como uma barreira à corrosão. No caso a integridade do acabamento é comprometida por qualquer motivo, o metal contido na base funciona como um meio sacrificial, assim sacrificialmente protegendo o substrato contra a corrosão.

[007] A dezincificação é um termo usado para significar a corrosão longe de um constituinte de qualquer liga deixando ficar os outros mais ou menos in situ. Este fenômeno é talvez mais comum em latões contendo altas porcentagens de zinco, mas os mesmos fenômenos ou paralelos são familiares na corrosão dos bronzes de alumínio e outras

ligas de metais de afinidades químicas muito diferentes. A dezincificação geralmente torna-se evidente como uma área com limites bem definidos, e dentro da qual o metal mais nobre se torna concentrado em comparação com a liga original. No caso de latão, o zinco é muitas vezes quase completamente removido e o cobre está presente quase em estado puro, mas em uma condição mecânica muito fraca. A corrosão por dezincificação geralmente depende do diferencial galvânico entre os metais diferentes e as condições ambientais que contribuem para a corrosão. A dezincificação das ligas resulta na perda total da integridade estrutural da liga e é considerada uma das formas mais agressivas de corrosão.

[008] Os revestimentos que podem representar o melhor tanto do revestimento sacrificial quanto do revestimento de barreira são aqueles que são mais nobres do que o substrato e cria uma barreira à corrosão, mas, no caso de que o revestimento está comprometido, também é menos nobre do que o substrato e sacrificialmente irá corroer, protegendo assim o substrato do ataque direto.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[009] Em uma forma de concretização da tecnologia aqui descrita, os fenômenos observados na dezincificação de ligas são alavancados para permitir revestimentos resistentes à corrosão que são mais e menos nobres do que o substrato, e que protegem o substrato mediante a atuação tanto como uma barreira quanto como um revestimento sacrificial. Outras formas de concretização e vantagens dessa tecnologia se tornarão evidentes após consideração da seguinte descrição.

[0010] A tecnologia aqui descrita inclui em uma forma de concretização uma cobertura ou revestimento de múltiplas camadas resistente à corrosão eletrodepositada, que compreende múltiplas camadas em nanoescala, que variam periodicamente em espécies

eletrodepositadas ou microestruturas eletrodepositadas (microestruturas de espécies eletrodepositadas), em que as variações em ditas camadas de ditas espécies eletrodepositadas ou microestrutura de espécies eletrodepositadas nas interações galvânicas entre as camadas, ditas camadas em nanoescala tendo interfaces entre elas.

[0011] A tecnologia aqui descrita também fornece um método de eletrodeposição para produzir um revestimento uma cobertura ou revestimento de múltiplas camadas resistente à corrosão compreendendo as etapas de:

a) colocar um mandril ou um substrato a ser revestido em um primeiro eletrólito contendo um ou mais íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

b) aplicar a corrente elétrica e variar no tempo uma ou mais de: a amplitude da corrente elétrica, temperatura do eletrólito, concentração de aditivo de eletrólito, ou agitação de eletrólito, a fim de produzir camadas periódicas de espécies eletrodepositadas ou camada periódica de microestruturas de espécies eletrodepositadas; e

c) desenvolver um revestimento múltiplas camadas sob tais condições até que a espessura desejada do revestimento de multicamadas seja alcançada.

[0012] Um tal método pode ainda compreender após a etapa (c), a etapa (d), que compreende a remoção do mandril ou do substrato do banho e enxágue.

[0013] A tecnologia aqui descrita fornece ainda um método de eletrodeposição para produzir uma cobertura ou revestimento de multicamadas resistente à corrosão compreendendo as etapas de:

a) colocar um mandril ou substrato a ser revestido em um primeiro eletrólito contendo um ou mais íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

b) aplicar a corrente elétrica e a variável no tempo uma ou mais de: a corrente elétrica, temperatura de eletrólito, concentração de aditivo de eletrólito, ou agitação de eletrólito, a fim de produzir camadas periódicas de espécies eletrodepositadas ou camada periódica de microestruturas de espécies eletrodepositadas; e

c) desenvolver uma camada de espessura nanométrica sob tais condições; e

d) colocar dito mandril ou substrato a ser revestido em um segundo eletrólito contendo um ou mais íons de metal que é diferente de dito primeiro eletrólito, dito segundo eletrólito contendo íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

e) repetir as etapas de (a) a (d) até que a espessura desejada do revestimento de multicamadas seja alcançada;

em que as etapas de (a) a (d) são repetidas pelo menos duas vezes. Tal método pode ainda compreender após a etapa (e), a etapa (f) que compreende a remoção do mandril ou do substrato revestido do banho e enxágue.

[0014] Também é aqui descrito um revestimento de múltiplas camadas resistente à corrosão eletrodepositado, que compreende múltiplas camadas em nanoescala que variam na microestrutura de espécies eletrodepositadas, cujas variações de camada resultam em interações galvânicas que ocorrem entre as camadas. Também é descrito uma cobertura ou revestimento de multicamadas resistente à corrosão, que compreende múltiplas camadas em nanoescala que variam na espécie eletrodepositada, cujas variações de camada resultam em interações galvânicas que ocorrem entre as camadas.

[0015] A cobertura e revestimentos aqui descritos são resistentes à corrosão devido à oxidação, redução, estresse, dissolução, dezincificação, ácido, basicidade, ou sulfidação e similares.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0016] A Figura 1 mostra um diagrama esquemático de um substrato tendo o "Revestimento de Múltiplas Camadas" de uma forma de concretização preferida (no lado esquerdo da Figura 1) e um diagrama esquemático de um substrato tendo um "Revestimento Homogêneo" como é conhecido na técnica (no lado direito da Figura 1). Ambos os lados esquerdo e direito esquemáticos representam como um furo de pino, um microporo ou dano a um revestimento altera ao longo do tempo (em sequência a partir da parte superior até a parte inferior da Figura 1) em relação ao substrato mostrado na parte inferior de cada uma das sequências. O diagrama esquemático ilustra algumas camadas representativas que não estão em escala com o substrato. Nas formas de concretização típicas as camadas de revestimento estão em nanoescala e presentes em um maior número do que as mostradas na Figura 1.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0017] Em uma forma de concretização um revestimento de multicamadas resistente à corrosão eletrodepositado compreendido de camadas individuais com espessuras na escala nanométrica é fornecido. Em uma tal forma de concretização as camadas individuais podem diferir na eletronegatividade das camadas adjacentes.

[0018] Em outras formas de concretização, a presente tecnologia fornece coberturas ou revestimentos de multicamadas resistentes à corrosão (em conjunto aqui referido como um "revestimento") que compreendem múltiplas camadas em nanoescala tendo variações na composição dos componentes de metal, liga, polímero ou cerâmica, ou combinação dos mesmos (em conjunto aqui referido como "espécies eletrodepositadas").

[0019] Em tais formas de concretização as variações nas composições entre as camadas resultam em interações galvânicas que

ocorrem entre as camadas.

[0020] Em outra forma de concretização , a presente tecnologia fornece um revestimento de multicamadas resistente à corrosão que compreende múltiplas camadas em nanoescala tendo variações de camada no tamanho de grão, orientação do cristal, geometria do contorno do grão, ou combinação dos mesmos (em conjunto aqui referido como "microestrutura de espécies eletrodepositadas"), em que as variações de camada resultam em interações galvânicas que ocorrem entre as camadas.

[0021] Em outra forma de concretização a cobertura ou revestimento de multicamadas é fornecido, em que as camadas variam na eletronegatividade ou na nobreza, e em que a taxa de corrosão pode ser controlada através do controle da diferença na eletronegatividade ou na reatividade (ou "nobreza") das camadas adjacentes.

[0022] Uma forma de concretização da presente tecnologia fornece uma cobertura ou revestimento de multicamadas em que uma das camadas periódicas é menos nobre do que a outra camada e é menos nobre do que o substrato, estabelecendo assim uma camada sacrificial periódica no revestimento de multicamadas.

[0023] Como aqui usado "camadas que variam de forma periódica", significa uma série de duas ou mais camadas não idênticas ("camadas periódicas" não idênticas) que são repetidamente aplicadas sobre uma superfície subjacente ou mandril. A série de camadas não idênticas pode incluir um padrão de alternância simples de duas ou mais camadas não idênticas (por exemplo, camada 1, camada 2, camada 1, camada 2, etc.) ou em outra forma de concretização pode incluir três ou mais camadas não idênticas (por exemplo, camada 1, camada 2, camada 3, camada 1, camada 2, camada 3, etc.). Os padrões de alternância mais complexos podem envolver duas, três, quatro, cinco ou mais camadas dispostas em sequências constantes ou variáveis (por exemplo,

camada 1, camada 2, camada 3, camada 2, camada 1, camada 2, camada 3, camada 2, camada 1, etc.). Em uma forma de concretização, uma série de duas camadas é alternativamente aplicada 100 vezes para fornecer um total de 200 camadas tendo 100 camadas periódicas de um primeiro tipo alternado com 100 camadas periódicas de um segundo tipo, em que o primeiro e o segundo tipos de camada periódica não são idênticos. Em outras formas de concretização, as "camadas que periodicamente variam" incluem 2 ou mais, 3 ou mais, 4 ou mais, ou 5 ou mais camadas que são repetidamente aplicadas ao redor de 5, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000, 15000, 20000 ou mais vezes.

[0024] Como aqui usado, uma "camada periódica" é uma camada individual dentro de "camadas que periodicamente variam".

[0025] Em outra forma de concretização, a presente tecnologia fornece uma cobertura ou revestimento de múltiplas camadas em que uma das camadas periódicas é mais nobre do que a outra camada e é mais nobre do que o substrato, estabelecendo assim uma camada de barreira à corrosão periódica no revestimento de multicamadas.

[0026] Em outra forma de concretização, a presente tecnologia fornece uma cobertura ou revestimento de multicamadas em que uma das camadas periódicas é menos nobre do que as camadas adjacentes e todas as camadas são menos nobres do que o substrato.

[0027] Em mais outra forma de concretização, a presente tecnologia fornece uma cobertura ou revestimento de multicamadas em que uma das camadas periódicas é mais nobre do que as camadas adjacentes e todas as camadas são mais nobres do que o substrato.

[0028] Uma forma de concretização da presente tecnologia fornece composições de cobertura ou revestimento de multicamadas resistente à corrosão que compreendem camadas individuais, onde as camadas não são discretas, mas de preferência apresentam interfaces difusas

com as camadas adjacentes. Em algumas formas de concretização a região difusa entre as camadas pode ser de 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 400, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 ou 10000 nanômetros. Em outras formas de concretização a região difusa entre as camadas pode ser de 1 a 5, ou de 5 a 25, ou de 25 a 100, ou de 100 a 500, ou de 500 a 1000, ou de 1000 a 2000, ou de 2000 a 5000, ou de 4000 a 10000 nanômetros. A espessura da interface difusa pode ser controlada em uma variedade de maneiras, incluindo a taxa em que as condições de eletrodeposição são alteradas.

[0029] Outra forma de concretização da tecnologia aqui descrita fornece um método para produzir um revestimento resistente à corrosão de múltiplas camadas que compreende múltiplas camadas em nanoescala ("nanolaminados") que variam nas espécies eletrodepositadas ou microestrutura de espécies eletrodepositadas ou uma combinação destas, cujas camadas que são produzidas por um processo de eletrodeposição.

[0030] Onde as variações nas espécies eletrodepositados ou suas combinações forem empregadas, em algumas formas de concretização, as espécies eletrodepositadas podem compreender um ou mais de Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg e Cr, Al₂O₃, SiO₂, TiN, BoN, Fe₂O₃, MgO, e TiO₂, epóxi, poliuretano, polianilina, polietileno, poli éter éter cetona, polipropileno.

[0031] Em outras formas de concretização as espécies eletrodepositadas podem compreender um ou mais metais selecionados de Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg e Cr. Alternativamente, os metais podem ser selecionados de: Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg e Cr; ou de Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Ti, Mg e Cr; ou de Ni, Zn, Fe, Sn e Cr. O metal pode estar presente em qualquer percentual. Em tais formas de concretização o percentual de cada metal pode ser independentemente selecionado ao redor de

0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 ou 100 por cento das espécies eletrodepositadas.

[0032] Em outras formas de concretização as espécies eletrodepositadas podem compreender um ou mais cerâmicos (por exemplo, óxidos de metal ou nitretos de metal), selecionados de Al₂O₃, SiO₂, TiN, BoN, Fe₂O₃, MgO, SiC, ZrC, CrC, partículas de diamante, e TiO₂. Em tais formas de concretização a porcentagem de cada cerâmico pode ser independentemente selecionada ao redor de 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 ou 100 por cento das espécies eletrodepositadas.

[0033] Em mais outras formas de concretização as espécies eletrodepositadas podem compreender um ou mais polímeros selecionados de epóxi, poliuretano, polianilina, polietileno, poli éter éter cetona, polipropileno e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirenosulfonato). Em tais formas de concretização a porcentagem de cada polímero pode ser independentemente selecionada de cerca de 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1,5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 ou 100 por cento das espécies eletrodepositadas.

[0034] Outra forma de concretização da presente tecnologia fornece um método de eletrodeposição para produzir um revestimento resistente à corrosão nanolaminado que reduz os defeitos de furo passante no revestimento resistente à corrosão geral. Tais métodos incluem aqueles em que as coberturas ou revestimentos de multicamadas são aplicados a um substrato ou mandril conforme ilustrado na Figura 1.

[0035] Como mostrado no lado esquerdo da Figura 1, o revestimento de múltiplas camadas de uma forma de concretização

preferida é disposto para ter duas camadas de alternância (claras e escuras) que cobrem um substrato. Na forma de concretização do lado esquerdo da Figura 1, a camada clara é uma camada protetora e a camada escura é uma camada sacrificial. Como mostra a sequência, ao longo do tempo o orifício na camada clara se expande ligeiramente em uma direção paralela à superfície do substrato, e a camada escura sacrificial sob a camada clara danificada é consumida em uma direção paralela com a superfície do substrato. Também é observado que o orifício na camada externa (exposta) do revestimento de multicamadas não se expande para romper a segunda camada clara disposta entre o orifício e o substrato, protegendo assim o substrato contra a corrosão. Em uma forma de concretização preferida, a corrosão se limita às camadas menos nobres (as camadas escuras), com as camadas sendo protegidas catodicamente e a corrosão prosseguindo de forma lateral em vez de na direção do substrato.

[0036] Como mostrado no lado direito da Figura 1, o revestimento homogêneo da técnica anterior é disposto a ter uma camada única que cobre um substrato. Como mostra a sequência, ao longo do tempo o orifício na camada única se expande em uma direção normal para a superfície do substrato até que finalmente atinge o substrato, que é depois disso afetado pela corrosão ou outras formas de degradação.

[0037] Em uma forma de concretização, a tecnologia aqui descrita descreve um método para produzir um revestimento nanolaminado de múltiplas camadas por um processo de eletrodeposição realizado em um único banho, compreendendo as etapas de:

a) colocar um mandril ou um substrato a ser revestido em um primeiro eletrólito contendo um ou mais íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

b) aplicar a corrente elétrica e a variável a tempo um ou mais de: a amplitude da corrente elétrica, temperatura do eletrólito,

concentração de aditivo de eletrólito, ou agitação de eletrólito, a fim de produzir camadas periódicas de espécies eletrodepositadas ou camada periódica de microestruturas de espécies eletrodepositadas, e

c) desenvolver um revestimento de multicamadas sob tais condições até que a espessura desejada do revestimento de multicamadas seja alcançada.

[0038] Tal método pode ainda compreender após a etapa (c), a etapa (d) de remoção do mandril ou do substrato do banho e enxágue.

[0039] A tecnologia aqui descrita também apresenta um método para produzir uma cobertura ou revestimento de multicamadas nanolaminadas usando a eletrodeposição de série em dois ou mais banhos compreendendo as etapas de:

a) colocar um mandril ou substrato a ser revestido em um primeiro eletrólito contendo um ou mais íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

b) aplicar a corrente elétrica e a variável a tempo um ou mais de: a corrente elétrica, temperatura do eletrólito, concentração de aditivo de eletrólito, ou agitação de eletrólito, a fim de produzir camadas periódicas de espécies eletrodepositadas ou camada periódica de microestruturas de espécies eletrodepositadas, e

c) desenvolver uma camada de espessura nanométrica sob tais condições; e

d) colocar dito mandril ou substrato a ser revestido em um segundo eletrólito contendo um ou mais íons de metal que é diferente de dito primeiro eletrólito, dito segundo eletrólito contendo íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos ; e

e) repetir as etapas de (a) a (d) até que a espessura desejada do revestimento de multicamadas seja alcançada; em que as etapas de (a) a (d) são repetidas pelo menos duas vezes.

[0040] Um tal método pode ainda compreender após a etapa (e), a etapa (f) de remoção do mandril ou do substrato revestido do banho e enxágue.

[0041] Os revestimentos de multicamadas resistentes à corrosão podem ser produzidos em um mandril, em lugar de diretamente em um substrato para produzir um material ou revestimento estável livre. O revestimento produzido dessa maneira pode ser anexado ao substrato por outros meios, incluindo soldagem, colagem ou através da utilização de outros materiais adesivos.

[0042] Os revestimentos de multicamadas podem compreender camadas de metais que são eletroliticamente depositadas a partir da solução aquosa, tal como Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb e Cr. O revestimento de múltiplas camadas também pode compreender ligas desses metais, incluindo, mas não limitados a estes: ZnFe, ZnCu, ZnCo, NiZn, NiMn, NiFe, NiCo, NiFeCo, CoFe, CoMn. A multicamada também pode compreender metais que são eletroliticamente depositados a partir de uma solução de sal fundido ou líquido iônico. Estes incluem aqueles metais anteriormente listados, e outros, incluindo, mas não limitado a Al, Mg, Ti e Na. Em outras formas de concretização os revestimentos de multicamadas podem compreender um ou mais metais selecionados de Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg e Cr. Alternativamente, um ou mais metais a serem eletroliticamente depositados podem ser selecionados de: Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg e Cr; ou de Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Ti, Mg e Cr; ou de Ni, Zn, Fe, Sn e Cr.

[0043] O revestimento de múltiplas camadas pode compreender cerâmicos e polímeros que são eletroforeticamente depositados para soluções aquosas ou líquidas iônicas, incluindo, mas não limitado a Al₂O₃, SiO₂, TiN, B₂O₃, Fe₂O₃, MgO, e TiO₂. Os polímeros adequados incluem, mas não são limitados a estes, epóxi, poliuretano, polianilina,

polietileno, poli éter éter cetona, polipropileno.

[0044] O revestimento de multicamadas também pode compreender combinações de metais e cerâmicas, metais e polímeros, tais como os metais acima mencionados, cerâmicos e polímeros.

[0045] A espessura das camadas individuais (camadas em nanoescala) pode variar grandemente como, por exemplo, entre 0,5 e 10000 nanômetros, e em algumas formas de concretização é de cerca de 200 nanômetros por camada. A espessura das camadas individuais (camadas em nanoescala) também pode ser de cerca de 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 75, 100, 200, 400, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 ou 10000 nanômetros. Em outras formas de concretização as camadas podem ser de cerca de 0,5 a 1, ou de 1 a 5 ou de 5 a 25, ou de 25 a 100 ou de 100 a 300 ou de 100 a 400 ou de 500 a 1000, ou de 1000 a 2000, ou de 2000 a 5000, ou de 4000 a 10000 nanômetros.

[0046] As camadas individuais podem ser da mesma espessura ou diferentes espessuras. As camadas que variam periodicamente também podem variar na espessura.

[0047] A espessura total da cobertura ou revestimento pode variar muito como, por exemplo, entre 2 microns e 6,5 milímetros ou mais. Em algumas formas de concretização a espessura total da cobertura ou revestimento também pode estar entre 2 nanômetros e 10000 nanômetros, 4 nanômetros e 400 nanômetros, 50 nanômetros e 500 nanômetros, 100 nanômetros e 1000 nanômetros, 1 microns a 10 microns, 5 microns a 50 microns, 20 microns a 200 microns, 200 microns a 2 milímetros (mm), 400 microns a 4 mm, 200 microns a 5 mm, 1 mm a 6,5 mm, 5 mm a 12,5 mm, 10 mm a 20 mm, 15 mm a 30 mm.

[0048] A espessura da camada pode ser controlada pela, entre outras coisas, aplicação da corrente no processo de eletrodeposição. Esta técnica envolve a aplicação de corrente ao substrato ou mandril para causar a formação da cobertura ou revestimento sobre o substrato

ou mandril. A corrente pode ser aplicada de forma contínua ou, mais preferivelmente, de acordo com um padrão predeterminado tal como uma forma de onda. Em particular, a forma de onda (por exemplo, ondas senoidais, ondas quadradas, ondas dente de serra, ou ondas triangulares) pode ser aplicada de forma intermitente para promover o processo de eletrodeposição, para intermitentemente reverter o processo de eletrodeposição, para aumentar ou diminuir a taxa de deposição, para alterar a composição do material a ser depositado, ou para fornecer uma combinação de tais técnicas para atingir uma espessura de camada específica ou um padrão específico de camadas diferentes. A densidade de corrente e o período das formas de onda pode ser variados de forma independente. Em algumas formas de concretização a densidade de corrente pode ser contínua ou discretamente variada com a faixa entre 0,5 e 2000 mA/cm². Outras faixas de densidades de corrente também são possíveis, por exemplo, uma densidade de corrente pode ser variada dentro da faixa entre: cerca de 1 e 20 mA/cm²; cerca de 5 e 50 mA/cm²; cerca de 30 e 70 mA/cm²; 0,5 e 500 mA/cm²; 100 e 2000 mA/cm²; maior do que cerca de 500 mA/cm²; e cerca de 15 e 40 mA/cm² de base sobre a área superficial do substrato ou mandril a ser revestido. Em algumas formas de concretização a frequência das formas de onda pode ser de cerca de 0,01 Hz a cerca de 50 Hz. Em outras formas de concretização a frequência pode ser de: cerca de 0,5 a cerca de 10 Hz; 0,02 a cerca de 1 Hz ou de cerca de 2 a 20 Hz, ou de cerca de 1 a cerca de 5 Hz.

[0049] As coberturas e revestimentos de multicamadas aqui descritos são adequados para a cobertura ou revestimento de uma variedade de substratos que são suscetíveis à corrosão. Em uma forma de concretização os substratos são particularmente adequados para o revestimento de substratos produzidos de materiais que podem corroer tais como ferro, aço, alumínio, níquel, cobalto, ferro, manganês, cobre,

titânio, suas ligas, compósitos reforçados e outros mais.

[0050] As coberturas e revestimentos aqui descritos podem ser empregados para proteger contra numerosos tipos de corrosão, incluindo, mas não limitado a estes, a corrosão causada pela oxidação, redução, estresse (corrosão sob tensão), dissolução, dezincificação, ácido, basicidade sulfidação, e outros mais.

Exemplo número 1

[0051] Preparação de um revestimento de multicamadas compreendendo camadas em nanoescala de liga de zinco-ferro, em que a concentração de ferro varia nas camadas adjacentes.

[0052] Um banho de zinco-ferro é produzido usando uma fórmula de banho de galvanização comercial fornecida pela MacDermid Inc. (Waterbury, CT). A composição do banho é descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplo de Banho de Galvanização

Material da MacDermid	Composição	Produto número
Metal de Zinco	10 a 12 g/l	118326
NaOH	125 a 135 g/l	
Enviralloy Carrier	0,5 a 0,6 %	174384
Enviralloy Brightener	0 a 0,1 %	174383
Enviralloy Fe	0,2 a 0,4 %	174385
Enviralloy C	4 a 6 %	174386
Enviralloy B	0,4 a 0,6 %	174399
Enviralloy Stabilizer	0,1 a 0,2 %	174387
Envirowetter	0,05 a 0,2 %	174371

[0053] Um painel de aço é imerso no banho e conectado a uma fonte de energia. A fonte de energia foi combinada com um suprimento em forma de onda gerada por computador que fornece uma forma de onda quadrada que alterna entre 25mA/cm² (para 17,14 segundos) e 15mA/cm² (para 9,52 segundos). O tempo de galvanização total para um revestimento M90 (0,9 oz de revestimento por pé quadrado) é de cerca de 1,2 hora. Neste momento aproximadamente 325 camadas

foram depositadas para atingir uma espessura total de 19 μm . A espessura da camada individual foi entre 50 e 100 nm.

[0054] O revestimento é testado em um ambiente corrosivo, de acordo com ASTM B117 (Standard Practice for Operating Salt Spray), e não mostra nenhuma evidência de ferrugem vermelha após 300 horas de exposição.

Exemplo número 2

[0055] As ligas de níquel cobalto têm sido extensivamente utilizadas na história recente por causa de sua grande resistência ao desgaste e corrosão. A liga de Ni-Co nanolaminada foi criada a qual contém partículas de diamante co-depositadas. A liga de Ni-Co por si mesma é uma liga resistente a corrosão e desgaste. Mediante a modulação do potencial de eletrodo na célula, foi possível laminar a composição da liga. Ao fazer isso, uma diferença de potencial galvânica foi estabelecida entre as camadas e assim criou-se uma situação mais favorável para a corrosão e desgaste de fadiga. Além disso, duas fases únicas na estrutura cristalina da matriz foram estabelecidas. A taxa de deposição dos diamantes também foi mostrada de variar com a densidade de corrente da célula.

[0056] A preparação de um revestimento de multicamadas compreendendo camadas em nanoescala de uma liga de níquel-cobalto com co-deposição de diamante, em que a concentração dos metais variam nas camadas adjacentes.

[0057] O banho de watts de níquel tradicional é usado como a base para o banho. A seguinte tabela descreve todos os componentes do banho.

Tabela 2. Exemplo de Banho de Galvanização

Componente	Concentração
Sulfato de Níquel	250 g/l
Cloreto de Níquel	30 g/l

Componente	Concentração
Ácido Bórico	40 g/l
Cloreto de Cobalto	10 g/l
SDS	0.01 g/l
Diamante (< 1 micron de tamanho)	5 g/l

[0058] Para criar as amostras, um painel de aço é imerso no banho e é conectado a uma fonte de energia. A modulação da densidade de corrente foi realizada entre 10 mA/cm² e 35 mA/cm² com software controlado por computador para formar camadas em nanoescala. A corrente é aplicada e variada até que um revestimento de 20 µm de espessura foi formado na superfície de substrato.

[0059] O teste para este revestimento foi realizado em uma câmara de neblina sal de acordo com o padrão ASTM B117, assim como os testes de desgaste taber que mostram a resistência à abrasão ser significativamente melhor do que os revestimentos homogêneos de níquel-cobalto e de aço inoxidável 316.

EXEMPLO número 3

[0060] Preparação de um sistema de liga Ni-Zr-Cr contendo precursores particulados.

Tabela 3. Preparação de Banho

Produto Químico	Conc. (g/L)
Sulfato de Níquel	312
Cloreto de Níquel	45
Ácido Bórico	38
Tensoativo (C-TAB®)	0,1

Tabela 4. Adições de Partícula

Partícula	Conc. (g/L)
Zircônio (1-3 microns)	40
CrC (1-5 microns)	15

[0061] Procedimento de Preparação do Banho:

1. Misturar sais de metal, ácido bórico e C-Tab a 100 °F (38 oC)

2. Permitir a dissolução completa, depois alterar o pH para entre 5 e 6 com hidróxido de amônio

3. Adicionar partículas e permitir a mistura completa

4. As partículas devem ser deixadas misturar durante um dia antes da galvanização para permitir a cobertura integral do tensoativo.

[0062] Procedimento de Galvanização:

1. Os substratos devem ser preparados de acordo com padrões ASTM

2. O eletrólito deve ser mantido entre 100 °F e 120 °F (38 oC e 49 oC)

3. A solução deve ter agitação suficiente para evitar a sedimentação de partículas, e o fluxo de fluido deve ser mesmo em todo o substrato

4. Uma forma de onda com pulso de ciclo ativo a 50 % em densidade de corrente efetiva de 75mA/cm² é aplicada; a densidade de corrente média da forma de onda com pulso pode ser variada e irá variar a inclusão de partículas que leva em conta uma estrutura laminada com composição de depósito controlável.

[0063] Em uma primeira imagem SEM dos substratos galvanizados mostra uma incorporação de partículas de alta densidade de partículas de zircônio e carboneto de cromo sobre um substrato de aço. O espaçamento das partículas está entre < 1 e 5 microns e o depósito é totalmente denso. As partículas mostram a distribuição relativamente uniforme em todo o depósito. Uma segunda imagem SEM mostra as inclusões de baixa densidade de partícula em um substrato de aço. O espaçamento das partículas está entre 1 e 15 microns, com um pouco de clivagem de depósito na interface de partícula/matriz. Até a distribuição de partículas é menos pronunciada na segunda imagem

SEM. Menos rugosidade de superfície é vista em ambos os depósitos.

Tratamento Térmico Opcional:

[0064] Caso o revestimento requeira maior resistência à corrosão, um tratamento térmico pode ser aplicado para difundir o zircônio incluído em todo o depósito, criando, neste caso, as fases intermetálicas resistentes à corrosão do Ni, Cr e Zr. O tratamento térmico pode ser executado por:

1. Limpar o componente e secar;
2. Usar um forno de qualquer atmosfera, aquecer o depósito em não mais do que 10 °C/min até 927 °C;
3. Manter em 927 °C durante 2 horas e
4. Esfriar com ar o componente.

[0065] As descrições acima das formas de concretização exemplares dos métodos para a formação de estruturas nanolaminadas são ilustrativas da presente invenção. Devido às variações que serão evidentes para aqueles versados na técnica, no entanto, a presente invenção não se destina a ser limitada pelas formas de concretização particulares descritas acima. O escopo da invenção é definido nas reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Revestimento de multicamadas resistente à corrosão, eletrodepositado em um substrato, o revestimento **caracterizado pelo fato de que** compreende:

primeiras e segundas camadas múltiplas em nanoescala que, periodicamente, variam em espécies eletrodepositadas ou microestruturas de espécies eletrodepositadas, em que as variações nas camadas em nanoescala das espécies eletrodepositadas ou microestruturas de espécies eletrodepositadas resultam em interações galvânicas entre as primeiras e segundas camadas em nanoescala, as camadas múltiplas em nanoescala possuindo interfaces entre as camadas em nanoescala, em que as primeiras e segundas camadas múltiplas em nanoescala possuem uma espessura a partir de 5 nanômetros a 1000 nanômetros, em que cada uma das primeiras e segundas camadas em nanoescala compreende independentemente uma liga de pelo menos 1% de Zn e de pelo menos 1% de Fe, e em que as primeiras e segundas camadas em nanoescala são ambas menos nobres do que o substrato, o revestimento possuindo uma espessura a partir de 5 microns a 50 microns.

2. Revestimento, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** as múltiplas primeira e segunda camadas em nanoescala são dispostas de modo que cada primeira camada em nanoescala esteja próxima das segundas camadas adjacentes em nanoescala.

3. Revestimento, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de que** as espécies eletrodepositadas compreendem um ou mais metais adicionais selecionados a partir de Ni, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, e Cr.

4. Revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo fato de que** as espécies

eletrodepositadas compreendem opcionalmente uma ou mais partículas de cerâmica compreendendo Al_2O_3 , SiO_2 , TiN , BN , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiC , ZrC , CrC , e diamante.

5. Revestimento, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato de que** é depositado em um substrato a base de ferro que não apresenta ferrugem vermelha quando exposto a um ambiente corrosivo conforme ASTM B117 por 300 horas.

6. Método de eletrodeposição para produção do revestimento de multicamadas como definido na reivindicação 1, o método **caracterizado pelo fato de que** compreende:

(a) colocar um mandril ou um substrato a ser revestido em um eletrólito contendo íons metálicos, partículas de cerâmica, partículas de polímero, ou uma combinação dos mesmos; e

(b) aplicar corrente elétrica e variar no tempo um ou mais dos seguintes: a amplitude da corrente elétrica, temperatura de eletrólito, concentração de aditivo de eletrólitos, ou agitação do eletrólito, para produzir primeiras e segundas camadas múltiplas em nanoescala possuindo uma espessura a partir de 5 nanômetros a 1000 nanômetros que periodicamente variam em espécies eletrodepositadas ou microestruturas de espécies eletrodepositadas, em que cada uma das primeiras e segundas camadas em nanoescala compreende independentemente uma liga de pelo menos 1% de Zn e de pelo menos 1% de Fe, e em que as primeiras e segundas camadas em nanoescala são ambas menos nobres do que o substrato, o revestimento possuindo uma espessura a partir de 5 microns a 50 microns; e

(c) desenvolver o revestimento de multicamadas sob tais condições, até que a espessura desejada do revestimento de multicamadas no substrato seja alcançada.

7. Método de eletrodeposição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo fato de que:**

aplicar a corrente elétrica e variar no tempo pelo menos um dentre: a amplitude da corrente elétrica, temperatura do eletrólito, concentração aditiva de eletrólitos e agitação de eletrólitos compreende dispor repetidamente uma primeira camada em nanoescala próxima a uma segunda camada em nanoescala.

FIG. 1

