

(11) *Número de Publicação:* PT 86683 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C23C002/00 A

C23F011/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1988.02.02

(30) *Prioridade:*

(43) *Data de publicação do pedido:*
1989.10.04

(45) *Data e BPI da concessão:*
03/93 1993.03.05

(73) *Titular(es):*

INETI-INST.NAC.ENGENH.E.TECNOL.INDUSTRIAL
AZINHAGA DOS LAMEIROS 1699 (EST. PAÇO DO
LUMIAR) 1100 LISBOA PT

(72) *Inventor(es):*

MARIA JOÃO PEDROSO CARMESIM PT

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PROTECÇÃO DE AÇO CONTRA A CORROSÃO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 86 683

REQUERENTE: LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL, portuguesa, com sede em Sacavém, na Estrada Nacional nº. 10.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PROTECÇÃO DE AÇO CONTRA A CORROÇÃO ".

INVENTORES: Maria João Pedroso Carmesim.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

86.683



MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a protecção de aço contra a corrosão, principalmente aço inoxidável.

O processo consiste em se submeter a superfície metálica, previamente sujeita a tratamento químico com uma solução ácida cromo-sulfúrica a quente, a um tra-

=====

LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL
"PROCESSO PARA A PROTECÇÃO DE AÇO CONTRA A CORROSÃO"

tamento térmico em atmosfera gasosa não oxidante, numa gama de temperaturas de 900°C a 1000°C, de modo a se obter um revestimento de óxido de crómio (III) com 0,2 µm de espessura e boas características de aderência e dureza.

Com este tipo de revestimento resistente à corrosão nomeadamente à corrosão gasosa, consegue-se otimizar a protecção insuficiente que é conferida aos aços pelas soluções ácidas cromo-sulfúricas a quente.

O presente invento diz respeito a um método para a protecção do aço contra a corrosão, principalmente aço inoxidável.

A protecção contra a corrosão ou passivação de uma superfície metálica diz-se atingida, se deixar de existir reactividade química das camadas superficiais do metal ou liga em presença de meios ditos agressivos. No caso de metais não nobres e de ligas comerciais aplicáveis a projecto mecânico e instrumenatação, torna-se necessário proteger as superfícies expostas e reactivas com revestimentos de natureza anti-corrosiva.

O processo encontrado desenvolveu um revestimento inorgânico que tem por finalidade proteger a superfície interna de cátodos de aço inoxidável. Estes cátodos são aplicados em contadores de radiação selados do tipo Geiger-Muller, com enchimento gasoso contendo cloro, no qual se dão descargas eléctricas que provocam a dissociação e ionização das moléculas de cloro.

Neste invento a passivação do aço é obtida pelo tratamento térmico de um filme colorido, não resistente a corrosão, em condições que levam à formação sobre o aço inox, de uma película fina, dura e aderente, com estrutura cristalina adequada desenvolvida pelo processo, que lhe confere as propriedades anti-corrosivas desejadas.

A produção do filme colorido é feita pelo método clássico de conversão química, numa solução cromo-sulfúrica com 100-500 g/l de CrO_3 e 3,0-2,5 g/l de H_2SO_4 , aquecida entre 65-70°C. O tempo de imersão do aço na solução cromo-sulfúrica não mostrou ter qualquer influência na resistência à corrosão do revestimento desenvolvido após tratamento térmico, mas sómente na espessura do revestimento.

O processo de invenção requer condições



específicas e controladas de temperatura, tempo e ponto de orvalho da atmosfera de tratamento térmico, por forma a obter a estrutura cristalina adequada. Para o processo ser eficaz deve decorrer num forno que permita a utilização de atmosferas não oxidantes, com controlo de ponto de orvalho entre -20°C e -50°C . A temperatura à qual decorre o processo é dependente do ponto de orvalho da atmosfera, não devendo exceder o intervalo de temperatura $900-1000^{\circ}\text{C}$. A variação da duração dos patamares isotérmicos do tratamento térmico não revelou ter efeito na resistência à corrosão do revestimento, mostrando-se quando muito longa, desvantajosa do ponto de vista dos custos.

A análise por difracção de Raios-X de amostras não tratadas térmicamente permitiu verificar a amorficidade do filme colorido produzido por conversão química, bem como a sua passagem estrutural à forma cristalina adequada por efeito do tratamento térmico. O revestimento com estrutura cristalina resistente à corrosão foi identificado como sendo óxido de crómio (III).

Através da Microscopia Electrónica de Varrimento observou-se a morfologia da superfície das amostras características e verificou-se ser o revestimento resistente à corrosão mais uniforme que o filme colorido. Também por esta técnica foi possível avaliar a adesão aço-revestimento, por observação do tipo de descoesão e fissuração das amostras após dobragem, antes e depois do tratamento térmico. Verificou-se que a adesão é maior no revestimento cristalino seguindo a fissuração provocada pela dobragem uma direcção preferencial, contrariamente ao filme colorido que apresenta uma fissuração aleatória e um arrancamento acentuado. De entre o conjunto de aços revestidos foram os de tipo inox ferrítico os que apresentaram melhores características de adesão aço-revestimento.

Do estudo qualitativo da microdureza de amostras de aço, aço/filme colorido e aço/revestimento verificou-se ter o filme colorido microdureza Vickers $HV_{9,2\text{ g}}$ igual a 144 ± 1 , e o revestimento cristalino $HV_{9,2\text{ g}}$ igual a 307 ± 50 . Isto significa que o filme colorido é menos duro que o aço inox ferrítico uma vez que para a ferrite $HV_{9,2\text{ g}}$ é igual a 197, e o revestimento cristalino mais duro que o aço inox ferrítico que lhe serve de substrato.

A espessura do revestimento foi determinada por Retrodispersão de Rutherford para várias amostras em diferentes tempos de imersão na solução cromo-sulfúrica. Para o intervalo de tempo de imersão compreendido entre 10 e 30 minutos as espessuras calculadas oscilaram entre 0,1 e 0,3 μm .

O ensaio de corrosão, ensaio normalizado de Nevoeiro Salino ASTM 117B, efectuado em diversas amostras de aço tal qual, aço/filme colorido e aço/revestimento, revelou ser a seguinte, a ordem crescente de resistência à corrosão:

- a. Aço/filme colorido
- b. aço tal qual
- c. aço/revestimento.

A resistência à corrosão foi determinada pela avaliação da densidade de picadas (pit) das superfícies expostas durante 16 dias.

Sem fazer restrições às possíveis potencialidades de aplicação do invento, pode dizer-se resumidamente que este envolve os seguintes conceitos principais:

1. Boas características de resistência à corrosão, com aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis devido a um revestimento superficial de ácido de cromo (III) com estrutura cristalina adequada.



2. Aumento da adesão aço/revestimento quando comparado com o aço/filme colorido, obtido por conversão química.
3. Aumento da dureza superficial das peças de aço revestidas em relação ao substrato de aço.

EXEMPLO

Várias amostras de aço inoxidável utilizado no fabrico de contadores de radiação de enchimento gasoso (cátodo) com $(25 \times 50 \times 1,5) \text{ mm}^3$ foram sujeitas a conversão química numa solução cromo-sulfúrica a quente, de acordo com o método já descrito.

Posteriormente foram processadas num forno com atmosfera controlada de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, a várias temperaturas a tempos.

Os valores de resistência à corrosão (densidade de picadas) antes e depois do tratamento térmico foram as seguintes:

AMOSTRAS	TEMPERATURA	TEMPO	DENSIDADE PICADAS
	(°C)	(Min)	(CM ⁻¹)
=====			
A	Antes do tratamento térmico		18
=====			
	Depois do tratamento térmico		
B	< 800	—	21
C	850	15	15
D	900	30	5
E	950	5	< 1
F	950	15	< 1



São possíveis alterações ao presente invento, desde que as mesmas não saiam do âmbito das reivindicações que se seguem.



REIVINDICAÇÕES

1a. - Processo para revestir um aço de modo a torná-lo resistente à corrosão, caracterizado por a superfície metálica, previamente sujeita a tratamento químico a fim de se produzir um pré-revestimento à base de um composto hidratado de crómio, ser submetida a um tratamento térmico em forno de atmosfera controlada, de modo a obter-se um revestimento final uniforme de óxido de crómio (III) resistente à corrosão.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aço a ser revestido ser aço inoxidável.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado por o tratamento químico ser efectuado utilizando uma solução ácida cromo-sulfúrica a quente.

4a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3 caracterizado por o tratamento térmico ser feito em atmosfera gasosa controlada não oxidante.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a referida atmosfera ser de hidrogénio.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado por o referido tratamento térmico ser efectuado numa gama de temperaturas entre 900°C e 1000°C.

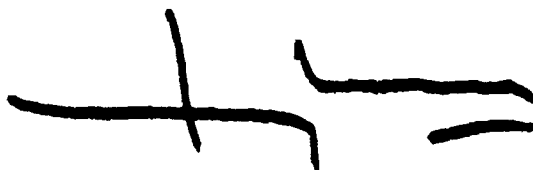
7a. - Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado por a referida atmosfera de hidrogénio ter um ponto de orvalho compreendido entre -20°C e -50°C (30 a 1000 v.p.m.).

8a. - Processo de acordo com qualquer

uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por se obter um revestimento de óxido de crómio (III) com uma espessura entre 0,1 μm e 0,3 μm .

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por se obter um revestimento de óxido de crómio (III) de cerca de 0,2 μm .

Lisboa, 2 de Fevereiro de 1988



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA