



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

(11) PI 0920600-0 B1



(22) Data do Depósito: 22/10/2009

(45) Data de Concessão: 28/05/2019

(54) Título: MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO GALVÂNICA DE UMA CAMADA DE CROMO RESISTENTE SOBRE UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO

(51) Int.Cl.: C25D 5/00; C25D 5/04; C25D 5/08; C25D 5/12; C25D 5/18; (...).

(30) Prioridade Unionista: 22/10/2008 EP 08 018462.5.

(73) Titular(es): ENTHONE INC..

(72) Inventor(es): HELMUT HORSTHEMKE.

(86) Pedido PCT: PCT US2009061683 de 22/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/048404 de 29/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/04/2011

(57) Resumo: "MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO DE UMA CAMADA DE CROMO RESISTENTE SOBRE UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO E O REFERIDO SUBSTRATO". A presente invenção refere-se a um método para a deposição galvânica de uma camada de cromo resistente sobre uma superfície de substrato com altas taxas de deposição. De acordo com a invenção, a superfície do substrato a ser revestido faz contato à pressão reduzida, em relação à pressão ambiente com um eletrólito contendo cromo adequado para a deposição galvânica e um movimento relativo entre a superfície do substrato e eletrólitos é produzido durante a deposição da camada de cromo no substrato de superfície.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA DEPOSIÇÃO GALVÂNICA DE UMA CAMADA DE CROMO RESISTENTE SOBRE UMA SUPERFÍCIE DE SUBSTRATO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um método para deposição de uma camada de cromo resistente sobre uma superfície de substrato. Particularmente, a presente invenção refere-se a um método para deposição de camadas de cromo resistente em altas taxas de posição.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 As camadas de cromo resistente são disseminadas como revestimentos sobre partes técnicas. Assim sendo, por exemplo, sabe-se como produzir carcaças de válvulas, buchas, pistões de freio, ou mangas de eixos com camadas de cromo resistente. A camada de cromo depositada serve, por um lado, como proteção contra corrosão para a superfície do
15 substrato localizada embaixo, e por outro lado, serve também como uma camada protetora contra fricção e desgaste, pois as camadas de cromo resistente depositadas têm uma grande dureza.

 Para a deposição galvânica de camadas de cromo, as superfícies dos substratos, que estão sendo revestidas depois de um pré-
20 tratamento apropriado para preparar a superfície, entram em contato com um eletrólito que tem pelo menos o metal (cromo) que está sendo depositado, enquanto uma voltagem de deposição é aplicada entre a superfície do substrato contatada de forma catódica e um anodo. Como resultado, o cromo dissolvido no eletrólito é depositado como uma camada
25 sobre a superfície do substrato.

 As camadas assim depositadas podem ter tensões internas tensionais ou compressivas. As tensões internas compressivas podem levar a microfissuras nas camadas depositadas, o que significa que as camadas não estão continuamente cerradas, mas ao invés disso possuem uma rede
30 de microfissuras.

 As tensões internas tensionais, por outro lado, podem levar a fissuras profundas nas camadas depositadas, para dentro das quais a umi-

dade ou substâncias corrosivas podem migrar, e assim sendo, levar a efeitos de corrosão na superfície do substrato embaixo da camada de cromo, resultando ulteriormente em avaria da camada de cromo, ou mesmo uma desca-
mação.

5 Além disso, a tensão interna tensional encontrada nessas camadas é prejudicial para muitas aplicações, tais como cromagem de meões de eixos, pois isto tem um impacto negativo sobre a resistência à fadiga sob tensões flexionais reversas do substrato ou da parte estrutural. Além disso, presume-se que a ocorrência inevitável de H_2 gasoso durante a deposição
10 de camadas de cromo leva a uma incorporação de hidrogênio na camada e no substrato, o que, por sua vez, pode levar à formação de fissuras na camada e uma avaria do substrato.

Para aliviar as camadas de cromo depositadas das tensões internas tensionais que ocorrem nelas, as superfícies do substrato revestidas
15 sofrem usinagem subsequente de acordo com as técnicas anteriores, por exemplo, esmerilando ou polindo, para eliminar as tensões internas tensionais que ocorrem nas camadas. Além dos custos de fabricação que isto acarreta, a usinagem pode levar também a uma avaria das camadas de cromo depositadas, o que ulteriormente reduz drasticamente sua propriedade
20 como uma camada de proteção contra corrosão.

Embora o cromo em si seja um metal relativamente não nobre sob o ponto de vista químico, graças à formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície e o concomitante potencial muito positivo, as camadas de cromo atuam para proteger contra corrosão e apresentam propriedades de proteção contra corrosão comparáveis a metais nobres tais como
25 ouro, prata ou platina quanto à sua proteção contra corrosão e deslustre.

Na fabricação industrial de artigos revestidos galvanicamente produzidos em massa tais como válvulas para motores de combustão interna de quatro tempos, amortecedores, mangas de eixos ou partes mecânicas
30 similares, é necessário depositar camadas de cromo com uma taxa de deposição suficientemente alta sobre as superfícies de substratos, para assegurar um processo de produção economicamente razoável. Taxas mais altas

de deposição são atingidas geralmente estabelecendo densidades de corrente mais altas no processo de deposição galvânica. Entretanto, a formação de hidrogênio no catodo ocorre como uma reação colateral na deposição galvânica de camadas de cromo. Como as superfícies de substratos que
5 estão sendo revestidas servem como o catodo nos processos de deposição galvânica, o hidrogênio resultante pode levar à formação de bolhas sobre as superfícies dos substratos, o que afeta fortemente o resultado da deposição galvânica de cromo. Assim sendo, poros ou defeitos podem se formar devido às bolhas de hidrogênio resultantes, que afetam bastante adversamente as
10 propriedades de proteção contra a corrosão das camadas de cromo depositadas.

Aumentar a densidade de corrente para atingir velocidades suficientemente altas de deposição resulta também em uma formação grandemente intensificada de hidrogênio sobre as superfícies de substratos.

15 Entretanto, a rede de fissuras que ocorre em camadas de cromo depositadas galvanicamente devido a tensões internas compressivas não tem meramente influência negativa sobre a propriedade de proteção contra corrosão da camada depositada, mas ao invés disso, leva positivamente a melhores propriedades das partes móveis assim revestidas, pois os lubrificantes para reduzir a resistência friccional entre partes móveis podem ficar
20 embutidos nas microfissuras, e assim sendo, elas têm um efeito de depósito para os lubrificantes. Esta capacidade das camadas é conhecida como capacidade portadora e ela é absolutamente desejável para tais partes mecânicas. Por exemplo, isso é importante no caso de anéis de pistões, para
25 manter a estabilidade da queima.

O GB 1 551 340 A descreve a deposição de uma camada de cromo duro sobre uma superfície de substrato em uma temperatura de 60 °C e uma densidade de corrente ajustada em 80 A/dm² em uma câmara de baixa pressão com eletrólitos de deposição de cromo escoando através dela.

30 O US 2.706.175 A descreve um dispositivo para revestir o interior de cilindros ocos, onde uma camada de cromo é depositada sob baixa pressão.

O EP 1 191 129 A descreve um método para depositar uma camada de cromo duro sob baixa pressão, onde o eletrólito e o substrato se movem com uma velocidade de 0,4 m/s um em relação ao outro.

5 O US 2001/054557 A1 descreve um método para a deposição galvânica de camadas de cromo duro, no qual a camada de cromo é similarmente depositada sob baixa pressão em uma densidade de corrente de 30 a 40 A/dm² e uma frequência de pulsos de 5 a 700 Hz.

O EP 0 024 946 A descreve um método para depositar camadas de cromo duro em baixa pressão com uma densidade de corrente na
10 faixa de 200 A/dm² e a adição de um movimento relativo entre o eletrólito e o substrato que está sendo revestido.

O US 5.277.785 descreve um método e um dispositivo para depositar camadas de cromo duro por meio de uma deposição seletiva com pincel.

15 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Levando em consideração as observações acima, o problema da presente invenção é, portanto, indicar um método para a deposição de camadas de cromo duro, pela qual as camadas de cromo duro com alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, podem ser depositadas
20 em uma alta taxa de deposição.

Resumidamente, portanto, em um aspecto a invenção refere-se a um método para a deposição de uma camada de cromo duro (isto é, baseada em cromo) sobre uma superfície de substrato, tendo as etapas de promover o contato entre a superfície que está sendo revestida e um eletrólito
25 que contém cromo apropriado para a deposição galvânica; e aplicar uma voltagem entre a superfície do substrato que está sendo revestida e um contraeletrodo para a deposição de uma camada de cromo duro sobre a superfície do substrato; onde a deposição ocorre em um recipiente essencialmente à prova de gases dos arredores, e pelo menos durante a aplicação da voltagem, uma baixa pressão é estabelecida no recipiente essencialmente à
30 prova de gases dos arredores, e onde a superfície do substrato e o eletrólito que contém cromo são movidos com uma velocidade de 0,1 m/s a 5 m/s, de

preferência > 1 m/s a 5 m/s entre si.

Outros objetivos e características ficarão em parte evidentes e em parte assinalados aqui abaixo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES PREFERIDAS

5 O presente pedido de patente reivindica a prioridade ao pedido de patente europeu 08018462.5, depositado em 22 de outubro de 2008, cujo teor inteiro é incorporado como referência.

Este problema é solucionado por um método para a deposição galvânica de uma camada de cromo duro sobre uma superfície de substrato,
10 que tem as etapas:

- estabelecer o contato entre a superfície do substrato que está sendo revestida e um eletrólito que contém cromo apropriado para deposição galvânica;

- aplicar uma voltagem entre a superfície do substrato que está
15 sendo revestida e um contraeletrodo para a deposição galvânica de uma camada de cromo duro sobre a superfície do substrato;

- onde a deposição ocorre em um recipiente essencialmente à prova de gases dos arredores, e pelo menos durante a aplicação da voltagem, uma baixa pressão é estabelecida no recipiente essencialmente à prova de gases dos arredores, e onde a superfície do substrato e o eletrólito que contém cromo são movidos com uma velocidade de 0,1 m/s a 5 m/s, de preferência > 1 m/s a 5 m/s entre si, distinguido pelo fato de que uma segunda camada de cromo duro é depositada sobre uma primeira camada de cromo duro depositada, e para a deposição de primeira camada de cromo
20 duro uma corrente pulsada é aplicada entre a superfície do substrato e o contraeletrodo, e para a deposição da segunda camada de cromo duro, uma corrente é aplicada à primeira camada de cromo duro.
25

A redução da pressão em relação à pressão ambiente durante a deposição galvânica leva a um melhor desprendimento das bolhas de hidrogênio sobre a superfície do substrato, que são formadas durante o processo de deposição galvânica. Este desprendimento é ajudado pelo movimento relativo entre a superfície do substrato e o eletrólito. Em conjunto, isto leva a
30

deposição de uma camada de cromo duro que é também isenta de poros ou defeitos, mesmo em altas densidades de corrente de deposição.

Tomando medidas apropriadas, tais como bombas, uma baixa pressão apropriada pode ser criada. Vantajosamente, a diferença de pressão a ser estabelecida fica em uma faixa de 1 kPa a 80 kPa (10 mbar a 800 mbar), de preferência 2 kPa a 20 kPa (20 mbar a 200 mbar).

No método da invenção, uma segunda camada de cromo duro é depositada sobre uma primeira camada de cromo duro depositada, onde para a deposição da primeira camada de cromo duro uma corrente pulsada é aplicada entre a superfície do substrato e o contraeletrodo, e para a deposição da segunda camada de cromo duro uma corrente contínua é aplicada à primeira camada de cromo duro.

Em uma modalidade do método da invenção, uma primeira camada de cromo duro é depositada, não tendo tensões internas e sendo isenta de microfissuras graças à corrente pulsada aplicada. Por meio da aplicação subsequente de uma corrente contínua entre a superfície do substrato que está sendo revestida e o contraeletrodo, uma segunda camada de cromo duro é depositada sobre a primeira camada de cromo dura já depositada isenta de fissuras e tensões internas, sendo que a segunda camada tem tensões internas tensionais e as microfissuras mecanicamente desejáveis.

A estrutura de camada composta resultante tem excelente resistência à corrosão e, além disso, excelentes propriedades mecânicas como superfícies corrediças ou deslizantes, graças às microfissuras que ocorreram na camada de cromo superior.

Para a deposição da primeira camada de cromo, a corrente pulsada pode ser aplicada com uma frequência de pulsos de 5 Hz a 5.000 Hz, de preferência 50 Hz a 1000 Hz. Uma densidade de corrente entre 25 A/dm² e 1000 A/dm², de preferência 50 A/dm² a 500 A/dm², é ajustada para isso.

Para a deposição da segunda camada de cromo, uma corrente contínua pode ser ajustada com uma densidade de corrente na faixa entre 25 A/dm² e 1.000 A/dm², similarmente com uma faixa preferida entre 50 A/dm² a 500 A/dm².

De acordo com a invenção, a superfície do substrato que está sendo revestida entra em contato com o eletrólito que contém cromo em uma temperatura entre 30 °C e 85 °C, e o eletrólito pode ter um pH na faixa de \leq pH 3, de preferência \leq pH 1.

5 De acordo com a invenção, o eletrólito que contém cromo pode ter uma condutividade K de 200 mS/cm a 550 mS/cm (a 20 °C).

Vantajosamente, o método pode ser conduzido com apenas um eletrólito em uma única célula de revestimento.

10 De acordo com a invenção, um movimento relativo pode ser produzido pelo menos temporariamente entre o eletrólito e a superfície do substrato que está sendo revestida. De acordo com a invenção, o movimento relativo pode ser em uma faixa entre 0,1 m/s e 5,0 m/s.

Para produzir o movimento relativo entre o eletrólito e a superfície do substrato, as superfícies do substrato podem ser movidas ou o eletrólito pode ser adequadamente distribuído. Dispositivos de agitação ou bombas são apropriados para a distribuição do eletrólito.

15 O movimento relativo entre o eletrólito e a superfície do substrato, assim produzido, favorece o desprendimento das bolhas de hidrogênio em formação, além da baixa pressão aplicada.

20 Em uma modalidade especialmente vantajosa do método da invenção, a superfície do substrato que está sendo revestida entra em contato com o eletrólito em uma célula, na qual o eletrólito que contém cromo escoa para dentro a partir de baixo e pode escoar para fora através de um vertedouro, e uma velocidade do fluxo suficiente é ajustada para sustentar o desprendimento das bolhas de hidrogênio resultantes.

25 Para conduzir o método da invenção, é especialmente apropriado um reator de revestimento que tem o formato de um cilindro e sendo equipado com um anodo interno cilíndrico de metal revestido com platina, tal como titânio, nióbio ou tântalo revestido com platina. No topo e no fundo do reator de revestimento, podem existir suportes para a parte estrutural que está sendo cromada. Um reator de revestimento deste tipo é particularmente apropriado para o revestimento de partes cilíndricas. Pelo menos um dos

dois suportes serve para suprir corrente para a parte que está sendo revestida e é, conseqüentemente, configurado como um contato elétrico.

Por meio de uma bomba apropriada, um eletrólito é sugado a partir de um tanque reservatório através do reator até a parte do topo do reator e de lá de volta para o tanque reservatório. No tanque reservatório, o eletrólito pode ser desgaseificado por meio de dispositivos apropriados. A mistura de gases separada desta maneira é levada para o exterior por intermédio de um separador de gotas. Alternativamente, um tanque de desgaseificação separado pode ser instalado.

Dispositivos para controle da temperatura do eletrólito podem ser instalados no tanque reservatório, tais como sistemas de aquecimento e/ou resfriamento. O tanque reservatório pode ser conectado por intermédio de bombas distribuidoras a outros tanques reservatórios que contêm composições para suplementar o eletrólito localizado no tanque reservatório, desde que uma outra distribuição do eletrólito seja necessária. Para reduzir o volume, o eletrólito aquecido pela voltagem de deposição aplicada pode ser levado através de uma unidade evaporadora, onde a água é removida do eletrólito enquanto ele é resfriado ao mesmo tempo.

Vantajosamente, esse reator configurado de acordo com a invenção é equipado com pelo menos uma face de extremidade móvel, facilitando a colocação e retirada da parte que está sendo revestida. Além disso, sistemas de manuseio e vedações usuais podem ser instalados para automação do processo.

Em uma modalidade desse reator de revestimento, a parte que está sendo revestida no reator pode ser enxaguada com água de ou vapor de água de enxágue, ou pelo menos pré-enxaguada. Para isto, a alimentação do eletrólito para o reator pode ser interrompida e substituída por água ou vapor d'água. No caso de um simples pré-enxágue da parte revestida no reator, o enxágue final pode ocorrer em um segundo reator, que é basicamente idêntico em projeto ao primeiro reator, mas não tem qualquer anodo ou suprimento de corrente.

O método da invenção será apresentado doravante no contexto

de modalidades exemplificativas, embora a noção da invenção não deva ser limitada às modalidades exemplificativas.

EXEMPLOS

Exemplo 1

5 Uma peça de trabalho que está sendo cromada (uma biela de aço tipo CK 45) foi colocado em contato em um reator configurado de acordo com a invenção com um eletrólito para deposição de uma camada de cromo duro, tendo 370 g/L de ácido crômico e 5,3 g/L de ácido sulfúrico, sendo que o eletrólito escoava para dentro do respectivo reator a partir do fundo e ele era
10 retirado para fora através de um vertedouro no topo do reator. A velocidade relativa estabelecida desta maneira entre a superfície de substrato da peça de trabalho que está sendo revestida e o eletrólito era de 4 m/s. O eletrólito tinha uma temperatura de 70 °C. Por meio de dispositivos apropriados, uma pressão de 5 kPa (50 mbar) foi estabelecida dentro do reator. Depois do
15 condicionamento apropriado e ativação da peça de trabalho aplicando um gradiente de corrente, uma camada de cromo duro foi então depositada ajustando uma densidade de corrente de 235 A/dm² no espaço de 300 segundos. O substrato foi então enxaguado.

 A camada de cromo obtida tinha uma espessura de camada de
20 11 µm, cerca de 40 fissuras por centímetro e uma resistência à corrosão no teste de spray de sal neutro menor do que 100 h.

Exemplo 2

 Uma peça de trabalho que está sendo cromada foi colocada em contato com um eletrólito em um reator configurado de acordo com a invenção, como no Exemplo 1. O eletrólito continha 370 g/L de ácido crômico, 5,3
25 g/L de ácido sulfúrico e 6 g/L de ácido metanossulfônico. As condições da deposição corresponderam ao Exemplo 1. Uma camada de cromo lustrosa com uma espessura de camada de 11 µm foi obtida, que tinha cerca de 250 fissuras/cm e uma resistência à corrosão no teste de spray de sal neutro
30 menor do que 100 h.

Exemplo 3

 Uma peça de trabalho que está sendo cromada foi colocada em

contato com o eletrólito como no Exemplo 2, sob as condições mencionadas no Exemplo 2, onde uma corrente pulsada com uma densidade de corrente durante o pulso de 235 A/dm^2 , uma frequência de 1.000 Hz e um tempo de aplicação de 50% foi aplicado para 400 segundos.

- 5 Foi obtida uma camada de cromo lustrosa isenta de fissuras com uma espessura de camada de $11 \mu\text{m}$, que tinha 0 fissura/cm e uma resistência à corrosão no teste de *spray* de sal neutro maior do que 500 h.

Exemplo 4

- 10 Uma a peça de trabalho que está sendo cromada foi revestida sob as condições de posição conforme o Exemplo 3, primeiramente aplicando uma corrente pulsada com uma densidade de corrente de 235 A/dm^2 durante o pulso, uma frequência de 1.000 Hz e um tempo de aplicação de 50% por 400 segundos, e depois aplicando uma corrente contínua no mesmo eletrólito com uma corrente de 235 A/dm^2 por 100 segundos, sendo que as outras condições foram iguais.

15 A camada de cromo lustrosa obtida tinha uma espessura de camada de $17 \mu\text{m}$ e cerca de 25 fissuras/cm, com uma resistência à corrosão no teste de *spray* de sal neutro maior do que 500 h.

- 20 Quando são introduzidos os elementos da presente invenção ou suas modalidades preferidas, os artigos "um", "uma", "o", "a" e "dito" ou "dita" pretendem significar que há um ou mais do que os elementos. Os termos "compreendendo", "incluindo" e "tendo" pretendem ser inclusivos e significam que podem existir elementos adicionais que não os elementos listados.

- 25 Tendo em vista o acima exposto, deve-se observar que vários objetivos da invenção são alcançados e outros resultados vantajosos são obtidos.

- 30 Como várias mudanças podem ser feitas nas composições e processos acima sem fugir do âmbito da invenção, pretende-se que todas as questões contidas na descrição acima devem ser interpretadas como ilustrativas e não como limitativas do âmbito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para deposição galvânica de uma camada de cromo resistente sobre uma superfície de substrato, compreendendo as etapas:

- fazer contato entre a superfície do substrato a ser revestida com um eletrólito contendo cromo adequado para deposição galvânica;
 - aplicar uma voltagem entre a superfície do substrato a ser revestida e um contraeletrodo para a deposição galvânica de uma camada de cromo duro sobre a superfície do substrato,
- em que a deposição é realizada em um recipiente que é essencialmente à prova de gás dos arredores, em que pelo menos durante a aplicação da voltagem, uma pressão negativa é estabelecida no recipiente que é essencialmente à prova de gases dos arredores, e em que a superfície do substrato e o eletrólito contendo cromo são movidos com uma velocidade de $> 0,1$ m/s a 5 m/s em relação uma à outra; e
- caracterizado pelo fato de que
- uma segunda camada de cromo resistente é depositada sobre a primeira camada de cromo resistente, em que uma corrente de pulso é aplicada entre a superfície de substrato e o contraeletrodo para a deposição da primeira camada de cromo duro, e em que a corrente direta é aplicada entre a superfície de substrato e o contraeletrodo para a deposição da primeira camada de cromo duro e uma corrente direta é aplicada para a deposição da segunda camada de cromo duro na primeira camada de cromo duro, em que uma diferença de pressão com relação à pressão ambiente de 2 kPa a 20 kPa (20 mbar a 200 mbar) é estabelecida, e em que uma corrente pulsante com uma frequência de 5 Hz a 5000 Hz, preferivelmente entre 50 Hz e 1000 Hz é aplicada para a deposição da primeira camada de cromo duro, e em que a densidade de corrente entre 25 A/dm^2 e 1000 A/dm^2 , preferivelmente entre 50 A/dm^2 e 500 A/dm^2 é estabelecida para a deposição da camada de cromo duro, e em que o eletrólito contendo cromo tem uma condutividade K de 200 mS/cm a 550 mS/cm a 20 °C.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a superfície de substrato a ser revestida é contatada com um

eletrólito contendo cromo a uma temperatura do eletrólito entre 30°C e 85°C.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que um valor de pH na faixa de < pH 3, preferivelmente < pH 1, é estabelecido no eletrólito.

5 4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicação 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a superfície do substrato a ser revestida faz contato com o eletrólito em uma célula, na qual o eletrólito contendo cromo flui debaixo e escoar através de um vertedouro.