



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

(21) BR 10 2013 024844-4 A2



(22) Data de Depósito: 27/09/2013

(43) Data da Publicação: 11/08/2015  
(RPI 2327)

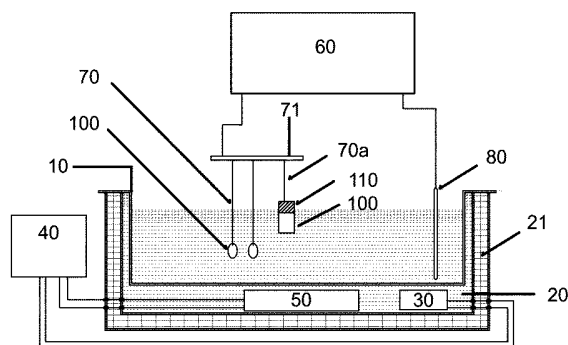
(54) **Título:** EQUIPAMENTO E PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS

(51) **Int.Cl.:** C25C7/00

(73) **Titular(es):** Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho

(72) **Inventor(es):** Aluísio Pinto da Silva, Tomaz Manabu Hashimoto

(57) **Resumo:** EQUIPAMENTO E PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS. É descrito um equipamento e processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas com controle da velocidade e da intensidade do processo, de forma a permitir controlar a espessura da camada enriquecida e a diminuição do tempo necessário para ser obtida camada enriquecida com espessura desejada.



## **EQUIPAMENTO E PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção descreve um equipamento e processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas. Mais especificamente, compreende a aplicação do enriquecimento superficial de ligas metálicas com controle da velocidade e da intensidade do processo, de forma a permitir controlar a espessura da camada enriquecida e a diminuição do tempo necessário para ser obtida camada enriquecida com espessura desejada.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

O ataque químico seletivo para alteração da composição da camada superficial de ligas de ouro (AQS) é um processo que foi muito utilizado na antiguidade por joalheiros de diversos povos. A maioria das descrições deste processo é encontrada em citações milenares, em livros antigos ou em suas transcrições.

Por ser um processo muito antigo, é estudado pelos arqueólogos, tendo recebido no meio arqueológico os nomes de “depletion gilding” e “mise en couleur” conforme descreve Grimwade (GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. *Gold Technology*, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999).

Na joalheria italiana, é chamado “coloritura” que poderia ser traduzido por “colorimento”, “colorir” (VITIELLO, L. *Oreficeria moderna: técnica pratica*. 4 ed. Milão: Editore Ulrico Hoepli, 1988. 705 p). Na indústria joalheria dos Estados Unidos, também é conhecido como o processo de “colorir o ouro” (VON NEUMANN, R. *The design and creation of jewelry*. 3ª ed. Iola: Krause Publication, 1982. 321 p.).

Em um manual de oficina francês do começo do século XX traduzido para o português, é denominado como processo de “coloração de jóias de ouro” (BOURDAIS, M. *Mil e um segredos de oficinas*. Tradução de Carlos

Calheiros, 15 ed. Lisboa: Livraria Bertrand. 287p.).

O processo consiste basicamente em se retirar, por ataque químico, da camada superficial de uma peça pronta, confeccionada com uma liga metálica, alguns dos metais adicionados para formar a liga. Desenvolve-se  
5 então, na superfície, uma liga de composição diferente do núcleo da peça e, conseqüentemente, com características também diferentes (Silva, Aluísio Pinto da. *Determinação das condições de ataque químico seletivo para alteração de composição superficial de ligas de ouro*. Guaratinguetá: [s.n.], 2003, 107 f).

10 As descrições encontradas desse processo são indicadas somente para ligas de ouro e ligas de prata; não sendo encontradas descrições de processos para aplicações em ligas de outros metais. Essas descrições sugerem diversas misturas de substâncias (reagentes). Os reagentes oxidam ou formam sais com os elementos que se deseja retirar da liga. Os  
15 sais ou óxidos, formados, são então liquefeitos por aquecimento ou dissolvidos por líquidos e então removidos.

Industrialmente, este processo foi substituído por processos de deposição eletrolítica. A deposição eletrolítica, porém, apresenta para o joalheiro ou ourives, quando da utilização em sua própria oficina, uma série  
20 de dificuldades, como o alto custo de implantação, devido aos equipamentos necessários e principalmente dos banhos eletrolíticos, que contêm o metal nobre na forma de sais dissolvidos (METAL finishing for guidebook directory. 38<sup>a</sup> ed. Westwood: Metals and Plastics Publ. 1970). Para cada cor de deposição, é necessário um banho específico (METAL  
25 finishing for guidebook directory. 38<sup>a</sup> ed. Westwood: Metals and Plastics Publ. 1970) que, para se tornar mais operacional, requer conjuntos de equipamentos distintos.

A deposição eletrolítica apresenta ainda outras dificuldades, como o controle das composições dos banhos, das temperaturas e das  
30 concentrações, assim também como das tensões e das correntes elétricas,

o que acaba requerendo do operador um conhecimento técnico específico e aprofundado, além de uma longa experiência.

Os banhos eletrolíticos, contendo cianetos, também requerem cuidados especiais no seu manuseio e operação. Tudo isto faz com que o uso destes processos só sejam viáveis em oficinas especializadas ou em indústrias.

Comparativamente aos processos de eletrodeposição, no entanto, o AQS produz uma camada superficial de composição alterada, com interligação íntima com a liga metálica básica, diferenciando-se das camadas aplicadas por processos de eletrodeposição, que apresentam uma interface sujeita a defeitos de aderência.

No entanto, o enriquecimento superficial de ligas metálicas é uma técnica com tempo de processamento exageradamente longo para fins industriais, em torno de 400 horas, com precários controles de espessura da camada de deposição.

A possibilidade de se enriquecer uma camada superficial de uma liga em relação a um dos componentes da liga pode ter aplicação extensa em joalheria, para o caso de ligas de ouro e prata.

Dessa forma, é objeto da presente invenção um equipamento e um processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas com controles da temperatura dos banhos e fluxos de corrente elétrica, possibilitando a obtenção de camadas com as espessuras e composições desejadas em tempos menores que a técnica convencional.

## **SUMÁRIO**

É característica da invenção um equipamento e processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas utilizando a aplicação de corrente elétrica, de forma que o tempo do enriquecimento com espessuras em torno de 20  $\mu\text{m}$  passa das convencionais 400 h (16 dias) para 1 a 6 horas, tornando-se então um processo viável de ser aplicado industrialmente.

É característica da invenção um processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas que pode ser aplicado em ligas de ouro e prata, ligas de irídio, ósmio, paládio, platina, ródio, rutênio e titânio.

### **BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA**

5 A figura 1 apresenta a representação esquemática do equipamento para enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

O equipamento para enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas, objeto da presente invenção, compreende um reservatório (10)  
10 com superfície de vidro ou cerâmica imerso em um recipiente de banho-maria (20) com isolamento térmico (21) e temperatura controlada por um sensor de temperatura (30).

O sensor de temperatura (30) envia os dados de medição de temperatura para um controlador de temperatura (40) que ajusta e  
15 estabiliza da temperatura do recipiente de banho-maria (20) através do acionamento de uma resistência (50).

Uma fonte de energia elétrica (60) com tensão e corrente controlada apresenta em um primeiro terminal o acoplamento de um condutor (70 e/ou  
20 70a) e em um segundo terminal a conexão de um eletrodo inerte (80).

A corrente pode ser contínua, alternada ou pulsante, com diversos formatos, ajustados em função dos resultados a serem obtidos. As frequências das correntes pulsantes também exercem influência na velocidade e na qualidade do ataque químico.

Alternativamente, no caso de tratamento de várias peças  
25 simultaneamente, no primeiro terminal é acoplado um barramento distribuidor (71) que acopla os condutores (70).

No condutor (70) é conectada eletricamente a peça com a superfície a ser tratada (100), dita peça submersa total ou parcialmente em uma solução aquosa de sais no reservatório (10).

30 No caso da peça a ser tratada (100) requerer o tratamento total da

superfície, dita peça (100) é totalmente submersa no banho, sendo o condutor (70) do mesmo metal que se deseja enriquecer a liga com a superfície a ser tratada (100).

5 No caso da peça (100) requerer o tratamento parcial da superfície, a conexão elétrica com um condutor de cobre (70a) é feita em regiões (110) da peça (100) que não serão tratadas, dito condutor de cobre (70a) que não entra em contato com o banho.

10 O eletrodo inerte (80) permite a passagem da corrente elétrica pelo banho, sendo preferentemente de grafite, irídio, ósmio, ouro, paládio, platina, prata, ródio ou rutênio, dependendo da liga a ser tratada.

15 A tensão e correntes são ajustados em função do volume do banho onde as peças (100) serão tratadas, distância entre a peça (100) a ser tratada e o eletrodo (70 e 70a), densidade do banho, área da superfície a ser purificada, velocidade desejada no processo e material usado no eletrodo inerte (80).

20 O processo para enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas utilizando o equipamento proposto na presente invenção compreende a aplicação, em condições determinadas, de corrente elétrica entre a peça em tratamento (100) submersa em um banho, e um eletrodo inerte (80) que não participa quimicamente do processo, apenas servindo como contato elétrico com o banho, ficando o processo subordinado às variações de temperatura e de corrente elétrica.

25 As variáveis a serem analisadas dizem respeito à identificação da composição da liga a ter a superfície tratada, metais a serem retirados da liga, o metal a ter o percentual incrementado na composição, a espessura da camada tratada desejada e a qualidade da camada.

30 A peça em tratamento (100) é conectada eletricamente a um dos terminais da fonte de eletricidade com corrente e tensão controladas (60), sendo dita peça (100) mergulhada parcial ou totalmente em uma solução aquosa de sais no reservatório (10).

A solução aquosa de sais compreende uma mistura de um ou mais sais selecionados dentre acetato de cobre  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ; cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), bitartarato de potássio ( $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), sulfato de alumínio e potássio  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ), ditos sais escolhidos conforme a composição da liga a ter a superfície tratada (100) e do metal que se deseja aumentar o percentual na composição da liga.

No terminal oposto da fonte de energia é conectado um eletrodo inerte (80) selecionado dentre grafite, irídio, ósmio, ouro, paládio, platina, prata, ródio ou rutênio, escolhido em função da liga tratada.

O banho-maria é ajustado a uma temperatura entre 20 e 90 °C, dependendo dos sais dissolvidos no banho e da velocidade de deslocamento dos átomos desejada.

**REIVINDICAÇÕES**

1. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS **caracterizado por** compreender ao menos:
  - a) um reservatório (10) com superfície de vidro ou cerâmica e contendo uma solução aquosa de sais imerso em um recipiente de banho-maria (20) com isolamento térmico (21) e temperatura controlada por um sensor de temperatura (30) interligado a um controlador de temperatura (40) que aciona uma resistência (50);
  - b) uma fonte de energia elétrica (60) com tensão e corrente controlada que apresenta em um primeiro terminal o acoplamento de um condutor (70 e/ou 70a) onde é conectada eletricamente a peça com a superfície a ser tratada (100) mergulhada parcial ou totalmente na solução aquosa de sais no reservatório (10), e em um segundo terminal a conexão de um eletrodo inerte (80).
2. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da solução aquosa de sais compreender uma mistura de um ou mais sais selecionados dentre acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ); cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), Bitartarato de potássio ( $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), sulfato de alumínio e potássio  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ).
3. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do banho-maria operar em temperaturas entre 20 e 90 °C.
4. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de alternativamente ser previsto o acoplamento de um barramento distribuidor (71) no primeiro terminal.

5. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do eletrodo inerte (80) ser preferentemente de grafite, irídio, ósmio, ouro, paládio, platina, prata, ródio ou rutênio.
- 5 6. EQUIPAMENTO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da tensão e correntes serem ajustadas em função do volume do banho onde as peças (100) serão tratadas, distância entre a peça (100) a ser tratada e o eletrodo (70 e 70a),  
10 densidade do banho, área da superfície a ser purificada, velocidade desejada no processo e material usado no eletrodo inerte (80).
7. PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS utilizando o equipamento reivindicado em 1, **caracterizado pelo** fato de compreender pelo menos as etapas de:
- 15 a) conectar eletricamente a peça em tratamento (100) a um dos terminais da fonte de eletricidade com corrente e tensão controladas (60) através de um condutor (70) do mesmo metal que se deseja enriquecer a liga com a superfície a ser tratada (100);
- b) conectar um eletrodo inerte (80) no terminal oposto da fonte de  
20 eletricidade com corrente e tensão controladas (60);
- c) mergulhar totalmente a peça (100) conectada ao condutor (70) em uma solução aquosa de sais no reservatório (10).
8. PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS utilizando o equipamento reivindicado em 1,  
25 **caracterizado pelo** fato de, alternativamente ao processo descrito na reivindicação 7, compreender ao menos as etapas de:
- a) conectar eletricamente a peça em tratamento (100) a um dos terminais da fonte de eletricidade com corrente e tensão controladas (60) através de um condutor de cobre (70a) em  
30 regiões (110) da peça (100) que não serão tratadas;

- b) conectar um eletrodo inerte (80) no terminal oposto da fonte de eletricidade com corrente e tensão controladas (60);
- c) mergulhar parcialmente a região da peça a ser tratada (100) conectada ao condutor de cobre (70a) em uma solução aquosa de sais no reservatório (10).

5

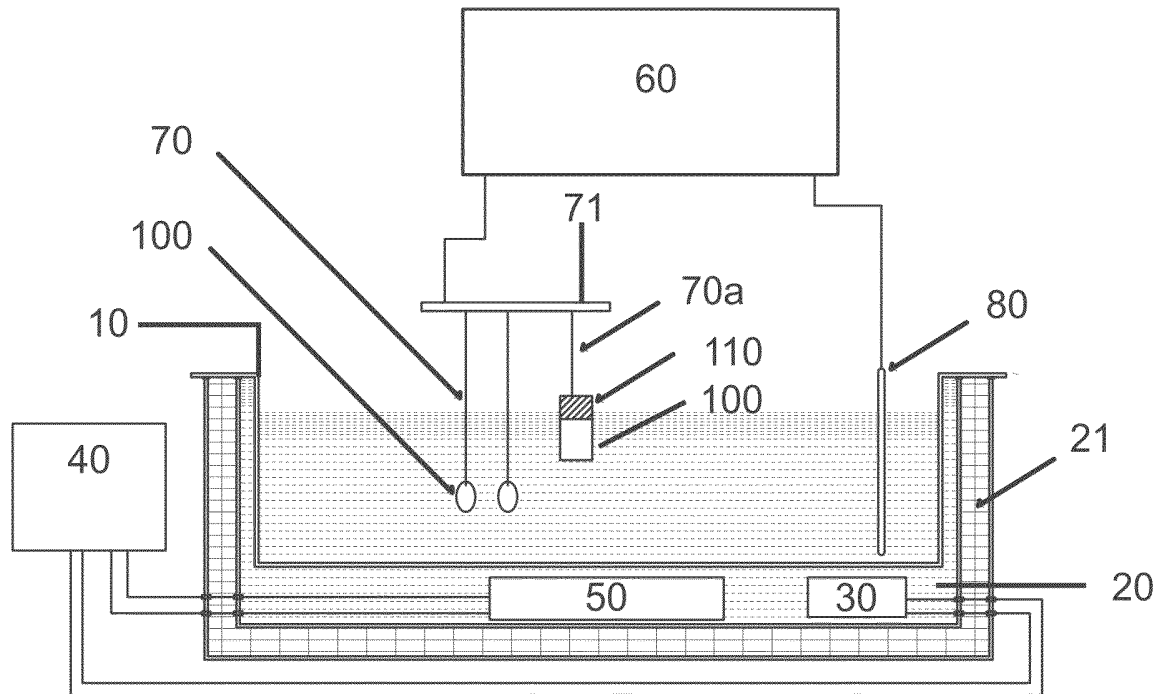


Fig. 1

## **RESUMO**

### **EQUIPAMENTO E PROCESSO DE ENRIQUECIMENTO SUPERFICIAL SELETIVO DE LIGAS METÁLICAS**

5 Patente de invenção. É descrito um equipamento e processo de enriquecimento superficial seletivo de ligas metálicas com controle da velocidade e da intensidade do processo, de forma a permitir controlar a espessura da camada enriquecida e a diminuição do tempo necessário para ser obtida camada enriquecida com espessura desejada.