



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

(21) BR 102017025658-8 A2



(22) Data do Depósito: 29/11/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 25/06/2019

(54) **Título:** PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DUPLA E REVESTIMENTO CONSTITUÍDO POR DUAS CAMADAS DE ÓXIDO DE ANODIZAÇÃO

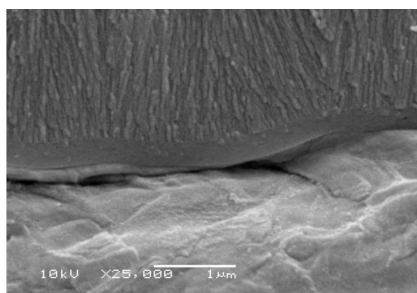
(51) **Int. Cl.:** C25D 11/04; C25D 11/12.

(52) **CPC:** C25D 11/04; C25D 11/12.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** GERHARD HANS KNORNSCHILD; LUIS FREDERICO PINHEIRO DICK; TOBIAS LEIDENS.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DUPLA E REVESTIMENTO CONSTITUÍDO POR DUAS CAMADAS DE ÓXIDO DE ANODIZAÇÃO. A presente invenção descreve um processo de proteção à corrosão de alumínio e de suas ligas por meio de anodização dupla. O processo consiste em preparação da superfície metálica, preparação dos eletrólitos, anodização porosa e posterior anodização em banho formador de óxido barreira. Adicionalmente, a invenção também se refere ao revestimento produzido pelo mesmo processo. Especificamente, a invenção compreende um processo que se destaca pela completa ausência do uso de componentes com íons cromo VI e por produzir um revestimento com excelente proteção contra a corrosão. Estas propriedades se baseiam na barreira compacta formada na interface metal / óxido. Por meio do novo processo, esta barreira pode ser espessada em mais de uma ordem de grandeza em comparação com os processos convencionais atualmente em uso, ou seja, a simples anodização porosa. Este espessamento da barreira protetora confere uma proteção superior contra o ataque de íons agressivos ao substrato metálico.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DUPLA E REVESTIMENTO CONSTITUÍDO POR DUAS CAMADAS DE ÓXIDO DE ANODIZAÇÃO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um processo de anodização de superfícies de ligas de alumínio. Especificamente, a invenção se refere a um processo de anodização dupla, ou seja, em duas etapas. A presente invenção se situa no campo da química, mais precisamente no que se refere a processos eletrolíticos.

Antecedentes da Invenção

[0002] A anodização é um processo para o crescimento do óxido sobre um metal válvula, por exemplo, alumínio, por meio de um método eletroquímico. Dependendo dos parâmetros do processo, este óxido pode ser do tipo barreira ou do tipo poroso. A espessura do óxido barreira é limitada a aproximadamente 500 nanômetros, enquanto que o óxido poroso pode alcançar dezenas de micrômetros.

[0003] Caso o objetivo da anodização seja a proteção contra a corrosão, a formação de óxidos porosos é preferida. A anodização porosa ocorre num eletrólito que promove uma dissolução parcial do óxido. Para o alumínio e suas ligas, os ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico e crômico são os eletrólitos de uso mais frequente neste tipo de anodização.

[0004] O ácido sulfúrico é o eletrólito mais frequentemente empregado. Em aplicações que exigem alta resistência à corrosão, o ácido crômico garante os melhores resultados de proteção. Filmes porosos formados em ácido sulfúrico exigem uma posterior selagem dos poros com dicromato a fim de obter uma resistência à corrosão satisfatória. Entretanto, processos de anodização e de selagem que utilizam íons de cromo VI são altamente indesejáveis, devido ao

caráter cancerígeno e mutagênico e ao risco ambiental destes compostos. Por outro lado, com a selagem de poros perde-se a boa adesão de tintas.

[0005] A anodização barreira é feita em eletrólitos que dissolvam muito pouco o óxido, resultando em uma camada compacta e plana de óxido. Este tipo de processo é empregado especificamente na formação do óxido dielétrico de capacitores eletrolíticos e se limita à formação de espessuras de óxido inferiores a 500 nanômetros.

[0006] Assim, nas técnicas existentes obtém-se ou uma camada espessa de óxido poroso tubular (tipicamente 10 micrômetros), mas com uma camada fina de óxido na base dos poros (de cerca de 15 nanômetros) para proteção contra a corrosão, ou se obtém um óxido barreira mais espesso (até 500 nanômetros), compacto e plano para uso como dielétrico de capacitores. Por outro lado, na presente invenção, combina os dois processos — anodização porosa seguida de barreira.

[0007] Alguns processos de anodização envolvem duas etapas, mas diferem totalmente da inovação descrita nesta invenção. Uma vez que os processos existentes de anodização em duas etapas ou tem a finalidade de corrigir problemas advindos da geometria da peça a ser anodizada propondo a anodização em locais separados da peça em duas etapas (US 9420713), ou envolvem dois processos separados do mesmo tipo de anodização porosa para a proteção contra a corrosão (US 5486283, US 4582588, US 4278737, EP 233084, CN 105088308, CN 101792920, US 6149795, US 2005150771) ou envolvem duas anodizações barreira para fabricação do dielétrico de capacitores (US 4437945, US 4159927), ou envolvem um eletrólito contendo dois ou mais ácidos utilizados em um só passo de anodização e não em duas etapas (US 4894127, US 4526660).

[0008] Especificamente, na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema como citado acima:

[0009] O documento US 9420713 revela um processo de anodização dupla. Neste documento, a anodização dupla se refere à anodização de superfícies que são inclinadas entre si, tais como os diferentes lados de uma caixa. Ainda, o documento descreve uma técnica em que se anodiza primeiro as duas superfícies e num segundo passo se anodiza a aresta (ou o chanfro) no encontro dos dois planos. O presente invento se aplica a uma superfície apenas, a qual é anodizada em duas etapas distintas, a primeira porosa e a segunda, barreira para enchimento parcial dos poros.

[0010] O documento US 5486283 revela um processo de anodização em duas etapas, onde a primeira etapa ocorre em ácido fosfórico e a segunda etapa numa mistura de ácido sulfúrico e ácido bórico. Neste documento, além de usar eletrólitos diferentes da presente invenção, os dois eletrólitos usados formam óxidos porosos, com o objetivo de ter uma camada interna com poros mais finos e uma externa com poros maiores, a fim de melhorar a ancoragem de revestimentos orgânicos. Diferentemente, no presente pedido de patente a segunda etapa serve para formar um óxido barreira mais espesso e não trata de duas etapas de anodização porosa.

[0011] O documento US 4894127 descreve um processo de anodização num eletrólito que consiste de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido bórico. Diferentemente da presente invenção, a anodização descrita no documento ocorre em uma única etapa, uma etapa de mistura dos ácidos, enquanto na presente invenção os ácidos são usados subsequentemente em duas etapas separadas.

[0012] O documento US 4582588 revela uma anodização em duas etapas: a primeira etapa em ácido sulfúrico e a segunda em ácido fosfórico. Diferentemente da presente invenção, além do documento utilizar um diferente eletrólito na segunda etapa, o ácido fosfórico usado produz um óxido poroso, enquanto no presente pedido de patente, na segunda etapa é formado um óxido barreira.

[0013] O documento US 4526660 descreve um processo de anodização num

eletrólito que representa uma mistura de ácido sulfúrico, ácido bórico e um aditivo orgânico. Diferentemente da presente invenção, o documento, além de descrever uma diferente composição do eletrólito, a anodização é realizada em um único passo, enquanto no presente pedido de patente consiste de dois passos consecutivos.

[0014] O documento US 4437945 descreve um processo que envolve anodização em fosfato de sódio, interrupção da anodização para tratamento em borato, seguido de re-anodização em fosfato. Diferentemente da presente invenção, o documento refere-se a um diferente procedimento e composição do eletrólito, ademais, o documento visa a formação de um óxido hidratado para aplicação em capacitores eletrolíticos e não para a proteção contra a corrosão.

[0015] O documento US 4278737 descreve um processo que consiste primeiro de uma anodização em borato e em seguida de uma anodização num ácido. Em uma comparação técnica com a presente invenção, apesar da semelhança nos eletrólitos, os dois passos descritos no documento são invertidos, quando comparados com o presente pedido de patente, resultando numa camada de óxido com estrutura completamente diferente.

[0016] O documento US 4159927 revela um processo de anodização em ácido bórico, modificado por um ácido orgânico. Diferentemente da presente invenção, o documento apresenta diferenças no procedimento e na composição do eletrólito, ademais, o documento tem como objetivo um óxido com definidas propriedades para capacitores e não para proteção à corrosão.

[0017] O documento EP 233084 descreve um processo de anodização numa mistura de ácidos sulfúrico e tartárico, com o objetivo de obter uma camada de óxido com boa resistência à corrosão, sem o uso de ácido crômico no processo. No documento usa-se uma combinação de ácido inorgânico e ácido orgânico, porém, o ácido orgânico é diferente e os ácidos são empregados como mistura num único passo de anodização e não separadamente em dois passos consecutivos.

[0018] Os documentos CN 105088308, CN 101792920 e US 6149795 descrevem um processo de anodização numa mistura de ácido sulfúrico com ácido bórico e cada uma acrescentada mais um aditivo específico. Diferentemente da presente invenção, estas patentes usam ácido sulfúrico e ácido bórico como mistura num único passo e não em duas etapas separadas.

[0019] O documento US 2005150771 revela um processo de anodização em duas etapas: na primeira etapa o eletrólito consiste de dois ácidos inorgânicos, por exemplo ácidos fosfórico e sulfúrico. Na segunda etapa usa-se uma mistura ácido orgânico com ácido inorgânico, por exemplo os ácidos tartárico e sulfúrico. Além das diferenças na composição dos eletrólitos, no documento os dois banhos têm como objetivo a formação de óxidos porosos, enquanto no presente pedido de patente, a segunda etapa é para engrossar um óxido barreira.

[0020] O estudo "*The application of the pore filling method to the study of the structure of porous anodic films on aluminium*" descrito por Lemaitre et al., 1987 revela a possibilidade de preencher os poros da anodização porosa. Neste caso, os poros de um óxido muito fino (< 500 nanômetros) foram completamente preenchidos para determinar a porosidade de óxido a partir da análise dos transientes da tensão elétrica durante a re-anodização barreira. Porém, este mesmo método nunca foi aplicado com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão da camada de anodização porosa. Ao contrário do "pore filling method", na presente invenção a re-anodização barreira é aplicada sobre um óxido poroso de espessura micrométrica.

[0021] O estudo "*Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications*" descrito por Domingues et al., 2003 descreve a importância do óxido barreira para a resistência à corrosão de alumínio anodizado em uma única etapa, através de medidas de impedância eletroquímica.

[0022] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente

invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0023] Não obstante, a invenção também se distancia do estado da técnica, pois a anodização por barreira de ligas de alumínio é empregada usualmente na indústria de capacitores eletrolíticos e a anodização porosa empregada usualmente para a proteção contra a corrosão, portanto, ramos industriais muito distintos, sendo que a combinação dos dois processos para obtenção de um produto de maior resistência contra a corrosão não é trivial e não havia sido até então proposta.

[0024] Em vista dos processos atuais utilizados para anodização que envolvem duas etapas, não exaustivamente, destaca-se o problema constante no estado da técnica destes processos não conseguirem levar à formação de uma camada mais protetora do que as anodizações porosas usuais e que mantenha a boa adesão de tintas.

Sumário da Invenção

[0025] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um novo acabamento superficial o qual consiste em um processo de anodização dupla. Sendo que o processo compreende uma etapa de anodização porosa seguida de uma etapa de re-anodização para formação de um óxido barreira mais espesso.

[0026] A re-anodização óxido barreira é aplicada sobre um óxido poroso de espessura micrométrica. Assim, apesar do engrossamento do óxido barreira, os poros ficam preenchidos apenas parcialmente. Desta forma, é possível aplicar posteriormente uma selagem em água fervente, ou usar a parte livre dos poros para a ancoragem de tintas, colas ou revestimentos orgânicos ou híbridos.

[0027] O revestimento da anodização dupla “porosa-barreira” produzido pelo presente invento tem uma espessura total igual à dos revestimentos porosos usuais, porém a camada barreira no fundo ou base do poro é muito mais espessa, o que

resulta em maior resistência contra a corrosão, sem perda da adesão de tintas a este substrato, pois a superfície externa sobre a qual se ancora a tinta, permanece porosa.

[0028] Adicionalmente, a presente invenção também resolve os problemas constantes no estado da técnica, principalmente no que se refere a problemas ambientes e ocupacionais, pois refere-se a um processo para proteção à corrosão de ligas de alumínio que dispensa completamente o uso de compostos de cromo VI, que são cancerígenos e poluentes.

[0029] De maneira inventiva, a presente invenção representa, portanto, uma alternativa para processos convencionais, anodização em ácido crômico e anodização em ácido sulfúrico com selagem em dicromato. Representa também uma alternativa a outros processos que foram sugeridos para a substituição do cromo VI, como aqueles que usam misturas de ácido sulfúrico com ácido tartárico (US 2002157961) ou com ácido bórico (US 4,894,127).

[0030] Em um primeiro objeto a presente invenção descreve um processo de anodização dupla para proteção à corrosão de alumínio e de suas ligas e por compreender uma etapa (a) de anodização para formação de uma camada porosa, seguido de uma etapa (b) de re-anodização, do produto obtido na etapa (a), para formação de óxido barreira;

em que o tempo utilizado na etapa (a) e (b) deve ser escolhido conforme a espessura final pretendida de cada uma das camadas.

[0031] Em um segundo objeto a presente invenção descreve um revestimento constituído por duas camadas de óxido de anodização, caracterizado por ser produzido pelo processo conforme definido no primeiro objeto e por ser poroso, porém contendo uma camada de óxido compacto na base ou fundo da camada porosa bem mais espessa do que as usuais;

em que a faixa de espessura da camada porosa é de 3 a 30 micrômetros e;

em que a faixa de espessura da camada barreira é de 30 a 500 nanômetros.

[0032] Adicionalmente, o invento pode ser aplicado em todas as peças, chapas e barras de alumínio ou de suas ligas que necessitem de proteção contra a corrosão. O maior interesse do processo deve despertar em áreas nas quais a proteção contra a corrosão tem prioridade por motivos de segurança, como, por exemplo, na indústria aeronáutica. A produção de outros meios de transporte (automóveis, motos, bicicletas, barcos), na qual o uso de ligas leves é comum, pode também tirar proveito do invento para garantir uma maior vida útil de peças expostas a ambientes corrosivos. O mesmo se aplica na construção civil para fachadas com elevada resistência a atmosferas corrosivas. Também pode ser aplicado em acabamentos com funções estruturais e estéticas, tais como carcaças de aparelhos eletrônicos portáteis ou para artigos esportivos. O invento é aplicável em qualquer indústria que utilize ligas de alumínio em seus processos. Portanto, indústrias que produzem peças decorativas, armamentos, cabos condutores elétricos de alumínio, ou mesmo chapas e barras de alumínio para uso posterior por outras indústrias de transformação também podem ter interesse neste invento.

[0033] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0034] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[0035] A figura 1 mostra uma micrografia eletrônica de varredura, mostrando óxido poroso, formado sobre alumínio AA1200 em ácido sulfúrico com filme barreira engrossado por re-anodização em ácido cítrico.

[0036] A figura 2 mostra cronoamperometrias da liga de alumínio AA2024 em 0,1Mol/L NaCl, comparando liga com anodização barreira em ácido cítrico, com anodização porosa em ácido sulfúrico e com anodização porosa/barreira em ácido

sulfúrico e cítrico, respetivamente. A subida mais lenta da curva de corrente da liga com anodização porosa/barreira mostra a resistência à corrosão superior deste tratamento.

Descrição Detalhada da Invenção

[0037] A presente invenção descreve um processo de proteção contra a corrosão de alumínio e de suas ligas por meio da dupla anodização. O processo consiste em preparação da superfície metálica, preparação dos eletrólitos, anodização porosa e re-anodização em banho formador de óxido barreira. Adicionalmente, a invenção também se refere a um revestimento produzido pelo processo de anodização dupla, em que a peça metálica tratada pelo processo descrito apresenta duas camadas de anodização, resultando em maior proteção contra a corrosão.

[0038] O termo “proteção contra a corrosão” é aqui definido como o aumento da vida útil e durabilidade, com a manutenção de todas as propriedades estruturais e decorativas de peças metálicas de alumínio e suas ligas quando expostas em ambientes agressivos.

[0039] O termo “anodização porosa” é aqui definido como processo eletrolítico de formação de óxido de alumínio poroso pela aplicação de correntes ou potenciais positivos em eletrólitos que dissolvam parcialmente o óxido.

[0040] O termo “óxido barreira” é aqui definido como óxido compacto, sem poros e plano que se forma por polarização positiva em eletrólitos que dissolvam muito pouco o óxido. Ainda, na presente invenção o termo “óxido barreira” tem o mesmo significado que “camada do tipo barreira”.

[0041] O termo “anodização dupla” é aqui definido como o processo de anodização em duas etapas, sendo a primeira uma anodização porosa obtida pela polarização positiva do metal em eletrólito que dissolva parcialmente seu óxido, seguida de anodização do tipo barreira obtida pela polarização positiva do metal em

eletrólito que dissolvam muito pouco o óxido, produzindo um óxido compacto no fundo dos poros da primeira etapa. Trata-se de um processo de espessamento do óxido no fundo dos poros, sem que estes poros sejam preenchidos completamente, mantendo-se, assim, a porosidade superficial que é importante para a adesão de tintas. Ainda, na presente invenção “anodização dupla” tem o mesmo significado que “anodização em duas etapas”, “anodização porosa-barreira” e “dupla anodização”.

[0042] Na presente invenção durante a anodização de uma peça de alumínio ou de ligas de alumínio, como, por exemplo, de uma chapa, é necessária uma cuba ou célula eletroquímica, a qual contém, além do eletrólito ou banho, a peça de alumínio que se quer anodizar e o cátodo, ou contra eletrodo, que deve ter área superficial comparável ou maior que a área exposta da peça, preferencialmente numa posição paralela a esta. Adicionalmente, podem ser usadas como cátodo chapas de chumbo, de aço inoxidável ou de alumínio, preferencialmente da série AA1XXX (alumínio comercialmente puro) ou de pureza mais alta.

[0043] A peça e cátodo, conforme descritos acima, são ligados ao polo positivo e, respectivamente, ao negativo de uma fonte elétrica capaz de manter a tensão e a respectiva densidade de corrente constantes e suficientemente altas para ocorrer o processo de anodização.

[0044] Ainda, na etapa de anodização barreira, no caso da utilização de eletrólitos que contenham ácido cítrico ou citrato é preferível evitar cátodos de aço inoxidável, os quais podem ser atacados pelo citrato.

[0045] A preparação da superfície para a anodização pode ser feita com métodos convencionais de limpeza de ligas de alumínio, ou seja, pelo desengraxe, ataque alcalino e ataque com agente oxidante como HNO_3 , sendo este último importante para ligas de alumínio contendo cobre.

Processo de anodização dupla (“anodização porosa-barreira”)

[0046] A presente invenção tem como objetivo descrever um processo de

anodização em duas etapas, sendo a primeira etapa um processo de anodização porosa e uma segunda etapa de re-anodização para a formação de óxido barreira, ou seja, para espessamento do óxido no fundo dos poros.

[0047] A anodização porosa-barreira, ou dupla aqui descrita produz um revestimento para o alumínio e suas ligas com maior resistência contra a corrosão, sem perda da adesão de tintas.

[0048] Assim, em um primeiro objeto a presente invenção descreve um processo de anodização dupla para proteção à corrosão de alumínio e de suas ligas e por compreender uma etapa (a) de anodização para formação de uma camada porosa, seguido de uma etapa (b) de re-anodização, do produto obtido na etapa (a), para formação de óxido barreira;

em que o tempo utilizado na etapa (a) e (b) deve ser escolhido conforme a espessura final pretendida de cada uma das camadas.

[0049] Em uma concretização do primeiro objeto, a etapa (a) ocorre em banho de ácido sulfúrico com concentração entre 5 % e 15 % em peso, em temperatura entre 15 e 30 °C, com agitação ou não do banho durante a formação do óxido,

[0050] Em outra concretização, etapa (a) pode ser controlada galvanostaticamente, isto é com controle do valor da corrente, com densidade de corrente entre 2 e 20 mA/cm².

[0051] Em outra concretização do primeiro objeto o tempo de anodização utilizado na etapa (a) deve ser escolhido conforme a espessura final pretendida da camada protetora pretendida, sendo este valor tipicamente de 20 a 40 minutos para obtenção de camadas em torno de 10 micrômetros, mais precisamente entre 3 e 30 micrômetros.

[0052] De modo que, os parâmetros utilizados na etapa (a) podem produzir filmes otimizados para maior resistência contra a fadiga mecânica (filmes mais finos) ou para melhor adesão de tintas, colas ou revestimentos orgânicos (filmes mais

espessos).

[0053] Em outra concretização do primeiro objeto, no final da etapa (a) a superfície obtida deve ser limpa em banho de água deionizada com baixa concentração de cloretos.

[0054] Em outra concretização do primeiro objeto da invenção, a etapa (b) é realizada em banho formador de camadas do tipo barreira, tal como banhos contendo ácido cítrico, citrato de amônio, ácido bórico, tetraborato de amônio, ou misturas destes compostos com concentrações entre 0,01 Mol/L e 0,5 Mol/L. Em que durante a etapa (b) a temperatura deve ser mantida entre 20 e 28 °C, sob agitação do banho.

[0055] Em outra concretização, a formação do óxido barreira da etapa (b) pode ser feita sob controle galvanostático, aplicando-se uma densidade de corrente entre 5 e 30 mA/cm².

[0056] Sendo que se deve evitar a quebra dielétrica ou centelhamento do filme barreira durante a re-anodização. Para isso, deve-se escolher uma tensão elétrica limite adequada, a qual depende da concentração do eletrólito. O processo é interrompido quando a tensão elétrica limite é atingida, o que normalmente ocorre em menos de 200 segundos. Sendo que não há necessidade de monitorar a espessura do óxido, pois espera-se a formação de cerca de 1,2 nanômetros de espessura de óxido de alumínio por unidade Volt de tensão elétrica aplicada.

[0057] Em outra concretização do primeiro objeto o pelo alumínio e suas ligas a ser anodizado na etapa (a) e re-anodização na etapa (b) serem preparadas em uma etapa anterior as etapas (a) e (b) desengraxe, ataque alcalino, ataque com agente oxidante e combinações destes.

[0058] Na presente invenção, a etapa (b) de re-anodização barreira é aplicada sobre um óxido poroso de espessura micrométrica, produzido durante a etapa (a). Assim, apesar do espessamento do óxido barreira, os poros ficam preenchidos apenas parcialmente. Como pelo processo de anodização porosa

(etapa (a)) é crescida uma camada com dezenas de micrômetros de espessura, o crescimento de óxido barreira com até no máximo 500 nanômetros de espessura, apenas uma pequena porção dos poros da camada porosa é preenchida.

[0059] Desta forma, é possível realizar posteriormente uma etapa adicional (c) de selagem em água fervente, ou usar a parte livre dos poros para a ancoragem de tintas, colas ou revestimentos orgânicos ou híbridos.

Revestimento constituído por duas camadas de anodização

[0060] A superior resistência à corrosão do revestimento obtido pelo processo conforme definido no primeiro objeto da presente invenção, é comprovada a partir de ensaios de cronoamperometria que demonstraram haver uma superior resistência à corrosão do revestimento do invento quando comparado aos revestimentos realizados apenas em uma etapa de anodização sulfúrica. Um resultado desses ensaios é representado na Figura 2, que demonstra uma subida mais lenta da curva de corrente da liga com anodização porosa/barreira o que mostra a resistência à corrosão superior deste tratamento.

[0061] De modo que, em um segundo objeto a presente invenção descreve um revestimento constituído por duas camadas de óxido de anodização, caracterizado por ser produzido pelo processo conforme definido no primeiro objeto e por ser poroso, porém contendo uma camada de óxido compacto na base ou fundo da camada porosa bem mais espessa do que as usuais.

[0062] Em que a faixa de espessura da camada porosa obtida na etapa (a) é de 3 micrômetros a 30 micrômetros, preferencialmente de 10 micrômetros. Espessuras menores da camada porosa próximas a 3 micrômetros apresentam maiores resistências contra a fadiga pois admitem maiores deformações sem ruptura, enquanto que as camadas porosas com espessuras próximas ao limite superior de 30 micrômetros tem maior resistência à corrosão e maior ancoragem de tintas e colas. A faixa de espessuras da camada barreira obtida pela etapa (b) pode ser de 30 nanômetros a 500 nanômetros, preferencialmente 300 nanômetros para

evitar a possível ocorrência de centelhamento durante o processo da etapa (b), o que levaria à ruptura parcial da camada.

[0063] Ainda, o invento aqui descrito permite a obtenção de revestimento com resistência superior, é livre de cromo hexavalente, portanto sem o uso de componentes altamente poluentes como os usualmente aplicados na indústria aeronáutica. Como os poros não são completamente preenchidos pelo engrossamento do óxido barreira, este processo de simples execução preserva a boa adesão de tintas e colas.

[0064] Entre as vantagens do presente pedido de patente podem ser destacados as seguintes características:

- Completa ausência do uso de componentes com íons cromo VI, evitando assim a produção de resíduos deste agente cancerígeno e poluente, tal como a exposição de trabalhadores durante o processo.
- Excelente proteção à corrosão
- Os banhos alternativos não são tóxicos e apresentam um menor risco ambiental.
- O processo combina as vantagens da anodização porosa com as da anodização barreira
- A rugosidade externa é mantida garantindo a boa ancoragem de tintas e colas.

[0065] Sendo que estas propriedades se baseiam na barreira compacta formada na interface metal / óxido. Através do novo processo, esta barreira pode ser espessada em uma ordem de grandeza em comparação com os processos convencionais atualmente em uso, o seja, a simples anodização porosa. Este espessamento da barreira protetora confere uma proteção superior contra o ataque de íons agressivos ao substrato metálico.

[0066] Adicionalmente, a tecnologia tem como objetivo a proteção à corrosão de ligas de alumínio. O acabamento da superfície por anodização é aplicado, por

exemplo, em chapas de alumínio após a laminação e após o tratamento térmico, se for necessário. A anodização pode ser seguida de um processo de selagem de poros ou de aplicação de tintas, colas ou de outros revestimentos. O processo pode ser aplicado em todas as ligas de alumínio, trabalhadas ou fundidas, com a finalidade de proteger a peça em ambientes corrosivos.

Reivindicações

1. Processo de anodização dupla **caracterizado** por ser para proteção à corrosão de alumínio e de suas ligas e por compreender uma etapa (a) de anodização para formação de uma camada porosa, seguido de uma etapa (b) de re-anodização, do produto obtido na etapa (a), para formação de óxido barreira;

em que o tempo utilizado na etapa (a) e (b) deve ser escolhido conforme a espessura final pretendida de cada uma das camadas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa (a) ocorrer em banho de ácido sulfúrico com concentração entre 5 % e 15 % em peso, em temperatura entre 15 e 30 °C, em que o processo pode ocorrer com agitação ou não do banho durante a formação do óxido.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pela etapa (a) ser controlada galvanostaticamente e com densidade de corrente entre 2 e 20 mA/cm².

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 3, **caracterizado** pelo tempo de anodização utilizado na etapa (a) variar de 20 a 40 minutos, para a obtenção da camada com uma espessura final pretendida, em que espessura final da camada estar na faixa de 3 a 30 micrômetros.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 4, **caracterizado** pelo produto obtido no final de etapa (a) ser limpa em banho de água deionizada com baixa concentração de cloretos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela etapa (b) ocorrer em banho formador de camadas do tipo barreira, como banhos contendo ácido cítrico, citrato de amônio, ácido bórico, tetraborato de amônio, ou misturas destes compostos com concentrações entre 0,01 Mol/L e 0,5 Mol/L;

em que a etapa (b) deve ser mantida sob agitação do banho e entre uma temperatura de 20 a 28 °C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pela etapa (b)

ser controlada galvanostaticamente, e com densidade de corrente entre 5 e 30 mA/cm².

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo alumínio e suas ligas a ser anodizado na etapa (a) e re-anodização na etapa (b) serem preparadas em uma etapa anterior as etapas (a) e (b) desengraxe, ataque alcalino, ataque com agente oxidante e combinações destes.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** conter uma etapa adicional (c), posterior à etapa (b), consistindo na selagem em água fervente, ou usar a parte livre dos poros para a ancoragem de tintas, colas ou revestimentos orgânicos ou híbridos.

10. Revestimento constituído por duas camadas de óxido de anodização, **caracterizado** por ser produzido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7 e por ser poroso, porém contendo uma camada de óxido compacto na base ou fundo da camada porosa bem mais espessa do que as usuais; em que a faixa de espessura da camada porosa é de 3 a 30 micrômetros e; em que a faixa de espessura da camada barreira é de 30 a 500 nanômetros.

FIGURAS

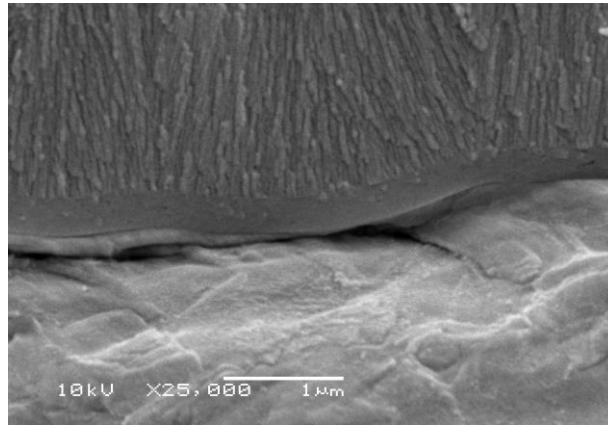


Figura 1

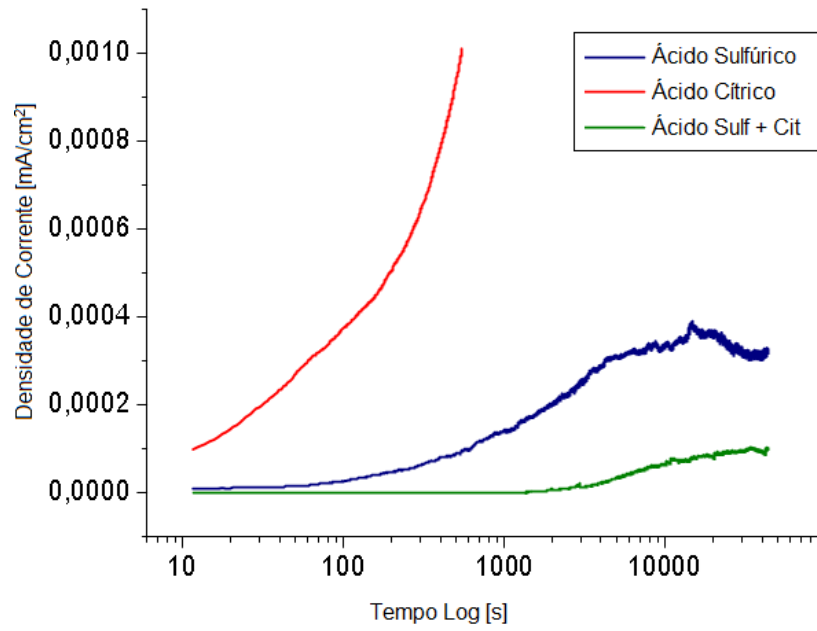


Figura 2

Resumo

PROCESSO DE ANODIZAÇÃO DUPLA E REVESTIMENTO CONSTITUÍDO POR DUAS CAMADAS DE ÓXIDO DE ANODIZAÇÃO

A presente invenção descreve um processo de proteção à corrosão de alumínio e de suas ligas por meio de anodização dupla. O processo consiste em preparação da superfície metálica, preparação dos eletrólitos, anodização porosa e posterior anodização em banho formador de óxido barreira. Adicionalmente, a invenção também se refere ao revestimento produzido pelo mesmo processo. Especificamente, a invenção compreende um processo que se destaca pela completa ausência do uso de componentes com íons cromo VI e por produzir um revestimento com excelente proteção contra a corrosão. Estas propriedades se baseiam na barreira compacta formada na interface metal / óxido. Por meio do novo processo, esta barreira pode ser espessada em mais de uma ordem de grandeza em comparação com os processos convencionais atualmente em uso, ou seja, a simples anodização porosa. Este espessamento da barreira protetora confere uma proteção superior contra o ataque de íons agressivos ao substrato metálico.