



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

(11) PI 0517448-1 B1



* B R P I 0 5 1 7 4 4 8 B 1 *

(22) Data de Depósito: 25/10/2005

(45) Data da Concessão: 21/07/2015
(RPI 2324)

(54) Título: MÉTODOS DE FORMAR UM SEGUNDO REVESTIMENTO PROTETOR E DE FORMAR UM REVESTIMENTO PROTETOR BRANCO, E, ARTIGO DE MANUFATURA.

(51) Int.Cl.: C25D11/08; C25D5/18; C25D11/18

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2004 US 10/972,591

(73) Titular(es): Henkel AG & Co. KGaA, Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien

(72) Inventor(es): Shawn E. Dolan

“MÉTODOS DE FORMAR UM SEGUNDO REVESTIMENTO PROTETOR E DE FORMAR UM REVESTIMENTO PROTETOR BRANCO, E, ARTIGO DE MANUFATURA”

Campo da invenção

[0001] Esta invenção refere-se à anodização de substratos de metal ferroso que possuem um revestimento predominantemente de liga de alumínio (por exemplo Galvalume®) ou de alumínio para proporcionar artigos revestidos resistentes à corrosão, ao calor e à abrasão.

Fundamentos da invenção

[0002] Artigos de metal ferroso possuindo um revestimento de metais que são diferentes do ferro no substrato sobre suas superfícies têm encontrado uma variedade de aplicações industriais. Os revestimentos de metal diferentes são tipicamente compreendidos de alumínio sozinho ou alumínio em combinação como outros metais, tal como zinco. Este revestimento de metal diferente proporciona proteção contra corrosão ao substrato de metal ferroso, mas ele mesmo está sujeito à corrosão no decorrer do tempo. Devido ao fato da tendência do revestimento de metal diferente de sofrer corrosão e degradação ambiental, é benéfica a provisão de superfícies expostas destes artigos de metal com um revestimento secundário protetor e resistente à corrosão. Tais revestimentos secundários devem resistir à abrasão de modo que os revestimentos de metal diferente e secundário permaneçam intactos durante o uso, onde o artigo de metal pode estar sujeito ao contato repetido com outras superfícies, matéria particulada e semelhante. Resistência ao calor também é uma característica muito desejável de um revestimento secundário protetor. Onde a aparência do artigo de metal ferroso revestido é considerada importante, o revestimento secundário protetor aplicado no mesmo deve ser adicionalmente uniforme e decorativo.

[0003] Com o propósito de proporcionar um revestimento protetor permanente eficaz sobre alumínio e suas ligas, tais metais têm sido

anodizados em uma variedade de soluções eletrolíticas, tais como ácido sulfúrico, ácido oxálico e ácido crômico, que produz um revestimento de alumina sobre o substrato. Embora anodização do alumínio e de suas ligas seja capaz de formar um revestimento mais eficaz do que pintura e esmaltagem, os metais revestidos resultantes ainda não têm sido inteiramente satisfatórios para seus usos intencionados. Os revestimentos freqüentemente são faltantes de um ou mais de desejado grau de flexibilidade, dureza, lisura, durabilidade, aderência, resistência ao calor, resistência ao ataque ácido ou alcalino, resistência à corrosão, e/ou impenetrabilidade requeridos para atenderem às necessidades mais demandantes da indústria.

[0004] Anodização de substratos de metal ferroso revestidos com alumínio ou uma liga de alumínio de acordo com o processo da técnica anterior resultam em um revestimento de óxido de alumínio que é quebradiço e requer vedação subsequente para proporcionar um aumento significativo da proteção contra corrosão. É ensinado na técnica anterior que apenas certos metais, tais como alumínio, magnésio, titânio e zinco, podem ser bem sucedidamente anodizados. Também é ensinado que substâncias não eletricamente condutoras, tais como materiais refratários, de plástico e semelhantes não podem ser anodizados.

[0005] Assim, ainda há uma necessidade considerável para desenvolver processos de revestimento alternativos para artigos não condutores e artigos de metal ferroso possuindo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio que não possuem qualquer uma das desvantagens acima mencionadas e ainda forneçam revestimentos protetores resistentes à corrosão, ao calor e à abrasão de qualidade alta e aparência agradável.

[0006] Muitas vezes será desejável proporcionar um revestimento anodizado que não apenas protege a superfície de metal da corrosão mas também proporciona um acabamento branco decorativo de modo que a aplicação de um revestimento adicional de tinta branca ou semelhante possa

ser evitada. São conhecidos na técnica poucos métodos de anodização que são capazes de formar um acabamento decorativo branco com elevado poder de escondimento sobre substratos de metal ferroso revestidos de alumínio, por exemplo.

Sumário da invenção

[0007] Artigos de metal ferroso possuindo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio, por exemplo ligas de alumínio-zinco, podem ser rapidamente anodizados para formarem revestimentos protetores que são resistentes à corrosão e à abrasão usando soluções anodizantes contendo fluoretos complexos e/ou oxifluoretos complexos. A solução anodizante é aquosa e compreende um ou mais componentes selecionados de oxifluoretos e fluoretos complexos solúveis em água e dispersáveis em água de elementos selecionados do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge B. O uso aqui do termo "solução" não significa a implicação de que cada componente presente está necessariamente totalmente dissolvido e/ou dispersado. Algumas soluções anodizantes da invenção compreendem um precipitado ou desenvolvem uma quantidade pequena de lama no banho durante o uso, o que não afeta adversamente o desempenho. Em modalidades especialmente preferidas da invenção, solução anodizante compreende um ou mais componentes selecionado do grupo consistindo dos seguintes:

- a) oxissais de fósforo solúveis em água e/ou dispersáveis em água, nos quais a concentração de fósforo na solução anodizante é pelo menos 0,3M;
- b) fluoretos complexos dispersáveis em água e/ou solúveis em água de elementos selecionados do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B;
- c) oxissais de zircônio dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- d) oxissais de vanádio dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- e) oxissais de titânio dispersáveis em água e/ou solúveis em água;

- f) fluoretos de metal alcalino dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- g) sais de nióbio dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- h) sais de molibdênio dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- i) sais de manganês dispersáveis em água e/ou solúveis em água;
- j) sais de tungstênio dispersáveis em água e/ou solúveis em água; e
- k) hidróxidos de metal alcalino dispersáveis em água e/ou solúveis em água.

[0008] Em outra modalidade da invenção, sais de nióbio, de molibdênio, de manganês, e/ou de tungstênio são co-depositados em um filme de óxido cerâmico de zircônio e/ou de titânio.

[0009] O método da invenção compreende proporcionar um catodo em contato com a solução anodizante, posicionar o artigo como um anodo na solução anodizante, e passar uma corrente na solução anodizante em uma voltagem e por um tempo eficaz para formar o revestimento protetor sobre a superfície do artigo. Corrente direta pulsada ou corrente alternada é preferida. Quando se usa corrente pulsada, a voltagem média é preferivelmente não maior do que 250 volts, mais preferivelmente, não maior do que 200 volts, ou, muito mais preferivelmente, não maior do que 175 volts, dependendo da composição da solução anodizante selecionada. A voltagem de pico, quando corrente pulsada estiver sendo usada, é desejavelmente não maior do que 600, preferivelmente 500, muito mais preferivelmente 400 volts. Em uma modalidade, a voltagem de pico para corrente pulsada é não maior do que, em ordem crescente de preferência 600, 575, 550, 525, 500 volts e independentemente não menor do que 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 volts. Quando corrente alternada estiver sendo usada, a voltagem pode variar de cerca de 200 a cerca de 600 volts. Em outra modalidade de corrente alternada, a voltagem é, em ordem crescente de preferência 600, 575, 550, 525, 500 volts e independentemente não menor do

que 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 volts.

[00010] Um objetivo da invenção é proporcionar um método de formar um segundo revestimento protetor sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio pela provisão de uma solução anodizante compreendida de água e um ou mais componentes adicionais selecionados do grupo consistindo de:

- a) fluoretos complexos solúveis em água,
- b) oxifluoretos complexos solúveis em água,
- c) fluoretos complexos dispersáveis em água, e
- d) oxifluoretos complexos dispersáveis em água

de elementos selecionados do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B e suas misturas; proporcionar um catodo em contato com a citada solução anodizante; posicionar um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor sobre pelo menos uma superfície do artigo compreendendo alumínio ou uma liga de alumínio como um anodo na citada solução anodizante; e passar uma corrente entre o anodo e o catodo através da citada solução anodizante por um tempo eficaz para formar um segundo revestimento protetor sobre a pelo menos uma superfície possuindo o primeiro revestimento protetor. O primeiro revestimento protetor pode incluir alumínio, e/ou ligas de alumínio, incluindo ligas de alumínio-zinco. O pH da solução anodizante pode ser ajustado usando amônia, uma amina, um hidróxido de metal alcalino ou uma mistura dos mesmos.

[00011] Um outro objetivo da invenção é proporcionar um tal método, no qual o primeiro revestimento protetor é compreendido de alumínio ou alumínio e zinco, preferivelmente a corrente é corrente direta pulsada ou corrente alternada. Ainda um outro objetivo é proporcionar um método, no qual o artigo é compreendido de metal ferroso, preferivelmente aço, o primeiro revestimento protetor é compreendido de uma liga de alumínio-zinco

e a corrente é corrente direta. A corrente pode ser corrente direta pulsada. A voltagem média da corrente direta pulsada é geralmente não maior do que 200 volts.

[00012] Um outro objetivo da invenção é proporcionar um método, no qual o segundo revestimento protetor é formado em uma velocidade pelo menos 1 micrometro de espessura por minuto.

[00013] Um outro objetivo da invenção é proporcionar um método no qual a solução anodizante é preparada usando um fluoreto complexo selecionado do grupo consistindo de H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_2GeF_6 , H_3AlF_6 , HBF_4 e seus sais e misturas. O método também pode incluir soluções anodizantes adicionalmente compreendidas de HF ou de um seu sal e/ou um agente quelante.

[00014] Também um objetivo da invenção é proporcionar um método de formar um segundo revestimento protetor sobre um artigo compreendido predominantemente de material ferroso e possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio, o método compreendendo: proporcionar uma solução anodizante compreendida de água e um oxifluoreto e/ou fluoreto complexo solúvel em água de um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, e suas combinações; proporcionar um catodo em contato com a solução anodizante; posicionar um artigo compreendida predominantemente de material ferroso e possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio, sobre pelo menos uma superfície do artigo, como um anodo na solução anodizante; e passar uma corrente direta pulsada possuindo uma voltagem média de não maior do que 170 volts ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar o segundo revestimento protetor sobre a superfície possuindo o primeiro revestimento protetor. Um outro objetivo desta modalidade é proporcionar uma solução anodizante preparada usando um fluoreto complexo compreendendo um ânion compreendendo pelo menos 4 átomos de flúor e

pelo menos um átomo selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, e suas combinações preferivelmente um fluoreto complexo selecionado do grupo consistindo de H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , e seus sais e misturas. Um outro objetivo da invenção é proporcionar um método no qual a solução anodizante é compreendida de pelo menos um oxifluoreto complexo preparado pela combinação de pelo menos um fluoreto complexo de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti e Zr e pelo menos um composto que é um óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al e Ge. Um outro objetivo desta modalidade é que a solução anodizante possui um pH de cerca de 2 a cerca de 6.

[00015] Outro objetivo da invenção é proporcionar um método de formar um segundo revestimento protetor sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio compreendendo: proporcionar uma solução anodizante possuindo um pH de cerca de 2 a cerca de 6, a solução anodizante tendo sido preparada pela dissolução de um não-fluoreto, oxifluoreto, fluoreto complexo solúvel em água, sal ou complexo solúvel em água de um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf; Sn, Ge, B, e suas misturas; proporcionar um catodo em contato com a solução anodizante; posicionar o artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio sobre pelo menos uma superfície do artigo como um anodo na solução anodizante; e passar uma corrente direta pulsada possuindo uma voltagem média de não maior do que 175 volts ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar um segundo revestimento protetor sobre a superfície possuindo o primeiro revestimento protetor. Um outro objetivo da invenção é que pelo menos um composto que é um óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de pelo menos um elemento selecionado do

grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al e Ge seja adicionalmente usado para preparar a solução anodizante.

[00016] Outro objetivo da invenção é proporcionar um método de formar um revestimento protetor branco sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio que compreende proporcionar uma solução anodizante, a solução anodizante tendo sido preparada por combinação de um fluoreto de zircônio complexo solúvel em água ou seu sal sol, preferivelmente H_2ZrF_6 ou um seu sal, e um óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de zircônio in água, preferivelmente carbonato básico de zircônio, e a solução anodizante possuindo um pH de cerca de 3 a 5; proporcionar um catodo em contato com a solução anodizante; posicionar o artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio como um anodo na solução anodizante; e passar uma corrente direta pulsada possuindo uma voltagem média de não maior do que 175 volts ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar o revestimento protetor branco sobre a superfície. Ainda um outro objetivo da invenção é proporcionar um método no qual a solução anodizante tem sido preparada pela combinação de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso de carbonato básico de zircônio e cerca de 10 a cerca de 16 por cento em peso de H_2ZrF_6 ou de seu sal em água e adição de uma base se necessária para ajustar o pH da solução anodizante para entre cerca de 3 e cerca de 5. É preferido que o primeiro revestimento protetor adicionalmente compreenda zinco.

[00017] Um outro objetivo da invenção é proporcionar produtos feitos de acordo com os processos acima mencionados.

[00018] Um outro objetivo da invenção é proporcionar um artigo de manufatura compreendendo um substrato possuindo pelo menos uma superfície compreendida predominantemente de um material selecionado do grupo consistindo de materiais de metal não-alumino-ferroso e de não-metal e

suas combinações; uma primeira camada protetora compreendendo alumínio aplicada na citada pelo menos uma superfície em um estado fundido e permitida esfriar para um estado sólido aderente; uma segunda camada protetora aderente, uniforme, resistente à corrosão compreendendo óxidos de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B e suas misturas depositada sobre a citada primeira camada protetora, preferivelmente óxido de zircônio e/ou de titânio. O substrato pode ser compreendido predominantemente de um metal ferroso, tal como aço, ou compreendido de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário. Um outro objetivo da invenção é proporcionar um artigo possuindo uma primeira camada protetora e uma segunda camada protetora como aqui descritas compreendendo adicionalmente uma camada de tinta ou de porcelana sobre a segunda camada protetora.

Descrição Detalhada da Invenção

[00019] Exceto nas reivindicações e nos exemplos operacionais, ou onde for expressamente indicado de outro modo, todas as quantidades numéricas nesta descrição indicando quantidades de material ou condições de reação e/ou uso são para serem entendidas como modificadas pelas palavras “cerca de” na descrição do escopo da invenção. Contudo, a prática dentro dos limites numéricos é geralmente preferida. Também, em toda a descrição, a não ser que seja expressamente enunciado ao contrário: valores de percentagem, “partes de”, e razão são em peso ou em massa; a descrição do grupo ou da classe de materiais como adequados ou preferidos para um dado propósito em conexão com a invenção implica que misturas de quaisquer dois ou mais membros do grupo ou da classe são igualmente adequadas ou preferidas; descrição de constituintes em termos químicos refere-se aos constituintes no momento da adição em qualquer combinação especificada na descrição ou de geração *in situ* dentro da composição por reação(ões) química(s) entre um ou mais constituintes recém-adicionados e um ou mais

constituintes já presentes na composição quando os outros constituintes forem adicionados; especificação dos constituintes na forma iônica adicionalmente implica a presença de contra-íons suficientes para produzir a neutralidade elétrica para a composição como um todo e para qualquer substância adicionada na composição; quaisquer contra-íons assim implicitamente especificados preferivelmente são selecionados dentre outros constituintes explicitamente especificados na forma iônica, na extensão possível; de outro modo, tais contra-íons podem ser livremente selecionados, exceto para evitação de contra-íons que atuam adversamente em um objetivo da invenção; o termo “tinta” e suas variações gramaticais inclui quaisquer tipos mais especializados de revestimentos externos protetores que também são conhecidos como, por exemplo, laca, eletropintura, shellac, revestimento de topo, revestimento base, revestimento colorido, e semelhante; a palavra “mol” significa “grama-mol”, e a própria palavra e suas variações gramaticais podem ser usadas para qualquer espécie química definida por todos os tipos e números de átomos presentes nela, independentemente se a espécie for iônica, neutra, instável, hipotética ou de fato uma substância neutra com moléculas bem definidas; e os termos “solução”, “solúvel”, “homogêneo”, e semelhante são para serem entendidos como incluindo não apenas as soluções em equilíbrio verdadeiro ou homogeneidade mas também dispersões.

[00020] A peça de trabalho a ser submetida à anodização de acordo com a presente invenção é compreendida predominantemente da material diferente de alumínio ou magnésio. Este material pode ser metal ferroso, metal não-ferroso ou um material não-metálico, desde que, após o revestimento com o primeiro revestimento protetor, o material não interfira com a condutividade elétrica do artigo requerida para reações anódicas. A peça de trabalho ou artigo adicionalmente compreende primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio ou uma liga de alumínio, preferivelmente de alumínio-zinco, por meio de exemplo não limitante, substratos adequados

incluem aço aluminizado que compreende um substrato de aço possuindo um primeiro revestimento protetor de alumínio sobre o mesmo e aço revestido de liga de alumínio-zinco, por exemplo GALVALUME® uma chapa de aço revestida com liga de 55% Al-Zn fabricada e vendida por International Steel Group, Dofasco Inc., United States Steel Corp., e Wheeling-Nisshin, Inc. Outros exemplos são fabricados e vendidos por Steelscape Inc. sob a marca comercial registrada Zincalume®, por Industrias Monterrey S.A. sob sua marca comercial Zintro-Alum™ e por Galvak S.A.de sob sua marca comercial Galval™.

[00021] Em uma modalidade, o primeiro revestimento protetor é um metal que contém não menos do que, em ordem crescente de preferência, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% em peso de alumínio. Em uma outra modalidade é preferido que o primeiro revestimento protetor compreenda uma liga na qual a quantidade de alumínio é preferivelmente não menor do que 30% em peso, e é não maior do que 70% em peso, muito mais preferivelmente 40% a 60% em peso. Em uma terceira modalidade, o primeiro revestimento protetor é predominantemente compreendido de zinco, e alumínio compreende não maior do que 10% em peso, 7% em peso ou 5% em peso.

[00022] Na realização da anodização da peça de trabalho, uma solução anodizante é empregada a qual é preferivelmente mantida em uma temperatura entre cerca de 0°C e cerca de 90° C. É desejável que a temperatura seja pelo menos cerca de, em ordem crescente de preferência 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50°C e não maior do que 90, 88, 86, 84, 82, 80, 75, 70, 65°C.

[00023] O processo de anodização compreende imergir pelo menos uma porção da peça de trabalho possuindo um primeiro revestimento protetor na solução anodizante, que está preferivelmente contida dentro de um banho, tanque ou outro tal recipiente. O artigo possuindo um primeiro revestimento protetor (peça de trabalho) funciona como o anodo. Um segundo artigo de

metal que é catódico em relação à peça de trabalho é também posicionado na solução anodizante. Alternativamente, a solução anodizante é posicionada em um recipiente que é ele próprio catódico em relação à peça de trabalho (anodo). Quando se usa corrente pulsada, um potencial de voltagem médio não acima de em ordem crescente de preferência 250 volts, 200 volts, 175 volts, 150 volts, 125 volts é então aplicado através dos eletrodos até que um revestimento de espessura desejada seja formado sobre a superfície do artigo em contato com a solução anodizante. O resultado é um artigo possuindo um substrato que é tipicamente não sensível à anodização, por exemplo substrato de metal ferroso ou não-metálico, que agora possui pelo menos uma superfície compreendendo um revestimento protetor que inclui uma camada anodizada compreendendo óxidos de metais da solução anodizante. Quando certas composições de solução anodizante são usadas, resultados bons podem ser obtidos até mesmo em voltagens médias não acima de 100 volts. Tem sido observado que a formação de revestimento protetor resistente à abrasão e à corrosão está muitas vezes associada com as condições de anodização que são efetivas para causar uma descarga emissora de luz visível (algumas vezes referida aqui como um "plasma", embora o uso deste termo não signifique implicar que exista um plasma verdadeiro) a ser gerada (em qualquer uma base contínua ou intermitente ou periódica) sobre a superfície do artigo.

[00024] É desejável que a corrente seja corrente pulsada ou pulsante. Corrente direta é preferivelmente utilizada, embora corrente alternada também possa ser empregada (sob algumas condições, contudo, a velocidade formação de revestimento pode ser menor usando AC). A frequência da corrente pode variar de cerca de 10 a 10.000 Hertz.

[00025] Em uma modalidade preferida, a corrente é uma forma de onda quadrada nominal. O tempo "desligado" entre cada pulso de voltagem consecutivo preferivelmente dura entre cerca de 10% tão longo quanto um pulso de voltagem e cerca de 1000% tão longo quanto um pulso de voltagem.

Durante o período “desligado”, uma voltagem não necessita ser diminuída para zero (isto é, a voltagem pode ser ciclada entre uma voltagem de linha base relativamente baixa e uma voltagem de teto relativamente alta). A voltagem de linha base assim pode ser ajustada para uma voltagem que é de 0% a 99,9% da voltagem de teto aplicada de pico. Voltagens de linha base baixas (por exemplo, menores do que 30% da voltagem de teto de pico) tendem a favorecer a geração de descarga emissora de luz visível intermitente ou periódica, enquanto que voltagens de linha base maiores (por exemplo, maiores do que 60% da voltagem de teto de pico) tendem a resultar em anodização de plasma contínua (relativa à velocidade de piscar olhos de humano de 0,1-0,2 segundo). A corrente pode ser pulsada com comutadores quer eletrônicos quer mecânicos ativados por um gerador de frequência. A amperagem média por metro quadrado é pelo menos em ordem crescente de preferência 108, 215, 323, 431, 538, 646, 753, 861, 969, 1076, 1130, 1184, 1238, e não maior do que pelo menos por considerações econômicas em ordem crescente de preferência 3229, 2960, 2691, 2422, 2153, 1938, 1830, 1722, 1615, 1507, 1399, 1346. Formas de onda mais complexas também podem ser empregadas, tais como por exemplo, um sinal de DC possuindo um componente de AC. Corrente alternada também pode ser usada, com voltagens desejavelmente cerca de 200 e cerca de 600 volts. Quanto mais alta a concentração de eletrólito na solução anodizante, mais baixa poderá ser a voltagem que ainda pode depositar revestimentos satisfatórios.

[00026] Numerosos tipos diferentes de soluções anodizantes podem ser usados com sucesso no processo desta invenção, o que será descrito com mais detalhe aqui adiante. Contudo, é crido que uma ampla variedade espécies aniônicas dispersáveis em água e/ou solúveis em água contendo elementos de metal, de metalóide e/ou de não-metal são adequados para uso como componentes da solução anodizante. Elementos representativos incluem, por exemplo, fósforo, titânio, zircônio, háfnio, estanho, germânio, boro, vanádio,

fluoreto, zinco, nióbio, molibdênio, manganês, tungstênio e semelhante (incluindo combinações de tais elementos). Em uma modalidade preferida da invenção, os componentes da solução anodizante são titânio e /ou zircônio.

[00027] Sem o desejo de se ligar a teoria, é considerado que a anodização de artigos de metal ferroso possuindo um revestimento de metal diferente na presença de espécies de oxifluoreto ou fluoreto complexo a serem descritas subseqüentemente com mais detalhe acarreta a formação de filmes de superfície compreendidos de cerâmicas de óxido de metalóide/metal (incluindo vidros parcialmente hidrolisados contendo ligantes O, OH e/ou F) ou compostos de metal/não-metal nos quais o metal compreendendo o filme de superfície inclui metais de espécies de oxifluoreto ou fluoreto complexo e metais de metais diferentes compreendendo o primeiro revestimento protetor. O plasma ou a centelha que muitas vezes ocorre durante a anodização de acordo com a presente invenção é, como se acredita, desestabilizador de espécies aniônicas, fazendo com que certos ligantes ou substituintes sobre tais espécies sejam hidrolisados ou substituídos por O e/ou OH ou ligações orgânicas-metal sejam substituídas por ligações de metal-O ou de metal-OH. Tais reações de hidrólise ou de substituição tornam as espécies menos solúveis em água ou dispersáveis em água, fazendo deste modo que a formação de revestimento de superfície de óxido forme o segundo revestimento protetor. Também é considerado que a geração in situ de peróxidos de oxigênio e de radicais de oxigênio contribui para a hidrólise do complexo.

[00028] A solução anodizante usada compreende água e pelo menos um oxifluoreto ou fluoreto complexo de um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B (preferivelmente, Ti e/ou Zr). O oxifluoreto ou fluoreto complexo deve ser solúvel em água ou dispersável em água e preferivelmente compreende um ânion compreendendo pelo menos 1 átomo de flúor e pelo menos um átomo de um elemento selecionado do grupo

consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge ou B. Os oxifluoretos ou fluoretos complexos (algumas vezes referidos pelos trabalhadores no campo como “fluorometalatos”) preferivelmente são substâncias com molécula possuindo a seguinte fórmula geral empírica (I):



na qual: cada um de p, q, r, e s representa um número inteiro não negativo; T representa um símbolo atômico químico selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge, e B; r é pelo menos 1; q é pelo menos 1; e, a não ser que T represente B, (r+s) é pelo menos 6. Um ou mais dos átomos H podem ser substituídos por cátions adequados tais como amônio, cátions de metal, de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso (por exemplo, o fluoreto complexo pode estar na forma de um sal, desde que tal sal seja solúvel em água ou dispersável em água).

[00029] Exemplos ilustrativos de fluoretos complexos adequados incluem, mas não são limitados a, H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_3AlF_6 , e HBF_4 e sais (totalmente bem como parcialmente neutralizados) e suas misturas. Exemplos de sais de fluoreto complexo apropriados incluem $SrZrF_6$, $MgZrF_6$, Na_2ZrF_6 e Li_2ZrF_6 , $SrTiF_6$, $MgTiF_6$, Na_2TiF_6 e Li_2TiF_6 .

[00030] A concentração total de fluoreto complexo e de oxifluoreto complexo na solução anodizante preferivelmente é pelo menos cerca de 0,005 M. Geralmente, não há limite de concentração superior preferido, exceto claro para quaisquer restrições de solubilidade. É desejável que a concentração total de fluoreto complexo e de oxifluoreto complexo na solução anodizante seja pelo menos 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, 0,060, 0,070, 0,080, 0,090, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60 M, e se apenas por interesse de economia seja não maior do que, em ordem crescente de preferência 2,0, 1,5, 1,0, 0,80 M.

[00031] Para melhorar a solubilidade do oxifluoreto ou fluoreto complexo, especialmente em pH maior, pode ser desejável incluir um ácido inorgânico (ou seu sal) que contenha fluoreto mas não contenha quaisquer dos

elementos Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge ou B na composição de eletrólito. Ácido fluorídrico ou um sal de ácido fluorídrico tal como bifluoreto de amônio é preferivelmente usado como o ácido inorgânico. É crido que o ácido inorgânico previne ou impede a polimerização ou a condensação prematura de oxifluoreto ou fluoreto complexo, que de outro modo (particularmente no caso de fluoretos complexos possuindo uma razão atômica de flúor para "T" de 6) pode ser suscetível à decomposição espontânea lenta para formar um óxido insolúvel em água. Certas fontes comerciais de ácido hexafluorotitânico e ácido hexafluorozircônico são fornecidas com um ácido inorgânico ou seu sal, mas pode ser desejável em certas modalidades da invenção a adição de ainda mais ácido inorgânico ou de sal inorgânico.

[00032] Um agente quelante, especialmente um agente quelante contendo dois ou mais grupos ácido carboxílico por molécula tais como ácido nitriloacético, ácido etileno-diamina-tetraacético, ácido N-hidróxi-etil-etileno-diamina-triacético ou seus sais, também pode ser incluído na solução anodizante. Outros compostos do Grupo IV podem ser usados, tais como por meio de exemplo não limitante, oxalatos e/ou acetatos de Ti e/ou de Zr, bem como outros ligantes estabilizadores, tal como acetil-acetonato, conhecido na técnica pelo fato de não interferir com a deposição anódica da solução anodizante a expectativa de vida do banho normal. Em articular, é necessário evitar que materiais orgânicos que quer se decompõem quer se polimerizam sem o efeito desejável na solução anodizante energizada.

[00033] Oxifluoretos complexos adequados podem ser preparados pela combinação de pelo menos um fluoreto complexo com pelo menos um composto que é um óxido, hidróxido, carbonato, carboxilato ou alcóxido de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al, ou Ge. Exemplos de compostos adequados deste tipo que podem ser usados para preparar as soluções anodizantes da presente invenção incluem, sem limitação, carbonato básico de zircônio, acetato de zircônio, hidróxido de

zircônio. A preparação de oxifluoretos complexos adequados para uso na presente invenção é descrita na Patente U.S. de No.5.281.282, aqui incorporada em sua totalidade como referência. A concentração deste composto usada para preparar a solução anodizante é preferivelmente de pelo menos, em preferência crescente na ordem dada, 0,0001, 0,001 ou 0,005 mol/kg (calculada baseado nos moles do(s) elemento(s) Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al e/ou Ge presentes no composto usado). Independentemente, a razão da concentração de moles/kg de fluoreto complexo para a concentração em moles/kg de composto de óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido preferivelmente é pelo menos, com preferência crescente na ordem dada, 0,05:1, 0,1:1, ou 1:1.

[00034] Um ajustador de pH pode estar presente na solução anodizante, ajustadores de pH adequados incluem, por meio de exemplo não limitante, amônia, amina, hidróxido de metal alcalino ou outra base. A quantidade de ajustador de pH é limitada à quantidade requerida para alcançar o pH desejado e é dependente do tipo de eletrólito usado no banho anodizante. Em uma modalidade preferida, a quantidade ajustador de pH é menor do que 1% p/v. Em geral, será preferido manter o pH da solução anodizante nesta modalidade da invenção brandamente ácido (por exemplo, a pH de cerca de 2,5 a cerca de 5,5, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 5).

[00035] Em certas modalidades da invenção, a solução anodizante está essencialmente (mais preferivelmente, inteiramente) livre de cromo, permanganato, borato, sulfato, livre de fluoreto e/ou livre de cloreto.

[00036] Formação rápida de revestimento é geralmente observada em voltagens médias de 175 volts ou menores (preferivelmente 100 ou menor), usando DC pulsada. É desejável que a voltagem média seja de magnitude suficiente para gerar revestimentos da invenção em uma velocidade pelo menos cerca de 1 micron de espessura por minuto, preferivelmente pelo menos 3-8 microns em 3 minutos. Se apenas no interesse de economia, é desejável que a voltagem média seja menor do que, em ordem crescente de

preferência, 275, 250, 225, 200, 175, 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 100, 90 volts. Revestimentos da invenção são tipicamente de grão fino e desejavelmente são pelo menos de 1 micrão de espessura, modalidades preferidas possuem espessuras de revestimento de 1-20 microns. Revestimentos mais finos ou mais espessos podem ser aplicados, embora revestimentos mais finos possam não proporcionar a cobertura desejada do artigo. Sem se ligar a uma teoria, é crido que, particularmente para filmes de óxido isolantes, à medida que a espessura do revestimento aumenta a velocidade deposição de filme é eventualmente reduzida para uma velocidade que se aproxima de zero assintoticamente. Massa de adição de revestimentos da invenção varia de aproximadamente 5-200 g/m² ou mais e é uma função da espessura de revestimento e da composição do revestimento. É desejável que a massa de adição de revestimentos seja de pelo menos, em ordem crescente de preferência, 5, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 g/m².

[00037] Uma solução anodizante particularmente preferida para uso na formação de um revestimento protetor branco sobre um substrato de alumínio ou de liga de alumínio pode ser preparada usando os seguintes componentes:

Carbonato básico de zircônio	0,01 a 1% em peso
H ₂ ZrF ₆	0,1 a 5% em peso
Água	Restante para 100%

o pH é ajustado para a faixa de 2 a 5 usando amônia, amina ou outra base.

[00038] Em uma modalidade preferida utilizando carbonato básico de zircônio e H₂ZrF₆, é desejável que a solução anodizante compreenda carbonato básico de zircônio em uma quantidade de pelo menos, em ordem crescente de preferência 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60% em peso e não maior do que, em ordem crescente de preferência 1,0, 0,97, 0,95, 0,92, 0,90, 0,87, 0,85, 0,82, 0,80, 0,77% em peso. Nesta modalidade, é desejável que a solução anodizante compreenda H₂ZrF₆ em uma quantidade de pelo menos, em ordem crescente de preferência 0,2,

0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5,% em peso e não maior do que, em ordem crescente de preferência 10, 9,75, 9,5, 9,25, 9,0, 8,75, 8,5, 8,25, 8,0, 7,75 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0% em peso.

[00039] Em uma modalidade particularmente preferida a quantidade de carbonato básico de zircônio varia de cerca de 0,75% a 0,25% em peso, o H_2ZrF_6 varia de 6,0% a 9,5% em peso; uma base tal como amônia é usada para ajustar o pH para a faixa de 3 a 5.

[00040] É crido que o carbonato básico de zircônio e o ácido hexafluorozircônico se combinam pelo menos em alguma extensão para formarem uma ou mais espécies de oxifluoreto complexo. A solução anodizante resultante permite anodização rápida de artigos usando corrente direta pulsada possuindo uma voltagem média de não maior do que 250 volts. Nesta modalidade particular da invenção, revestimentos melhores são geralmente obtidos quando a solução anodizante for mantida em uma temperatura relativamente alta durante anodização (por exemplo, 40 graus C a 80 graus C). Alternativamente, corrente alternada preferivelmente possuindo uma voltagem de 300 a 600 volts pode ser usada. A solução possui a vantagem adicional de formar revestimentos protetores que são de cor branca, eliminando deste modo a necessidade de pintar a superfície anodizada se acabamento decorativo branco for desejado. Os revestimentos anodizados produzidos de acordo com esta modalidade da invenção tipicamente possuem valores de L de pelo menos 80, poder de escondimento alto em espessuras de revestimento de 4 a 8 microns, e excelente resistência à corrosão. Para o melhor do conhecimento do inventor, nenhuma tecnologia de anodização sendo praticadas comercialmente hoje são capazes de produzir revestimentos possuindo esta combinação desejável de propriedades sobre metais não ferrosos e ferrosos revestidos com alumínio ou liga de alumínio.

[00041] Antes de serem submetidos ao tratamento anódico de acordo com a invenção, os artigos de metal ferroso possuindo um revestimento de

metal diferente preferivelmente são submetidos a uma etapa de limpeza e/ou de desengraxamento. Por exemplo, o artigo pode ser quimicamente desengraxado por exposição a um limpador alcalino tal como por exemplo, uma solução diluída de PARCO Cleaner 305 (um produto da Henkel Surface Technologies Division of Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan). Após a limpeza, o artigo preferivelmente é enxaguado com água. Limpeza pode ser então, se desejado, seguida por desoxidação usando uma de muitas soluções desoxidantes comercialmente disponíveis conhecidas na técnica procedendo de acordo com a especificação do fabricante. Exemplos não limitantes adequados de soluções desoxidantes incluem Deoxalume 2310 e SC 592 disponíveis na Henkel Corporation. Tais tratamentos de pré-anodização são bem conhecidos na técnica; tipicamente, Galvalume® não requer desoxidação.

[00042] Os revestimentos protetores produzidos sobre a superfície da peça de trabalho podem ser submetidos, após a anodização, a ainda outros tratamentos tais como pintura, vedação, e semelhante. Por exemplo, um revestimento de secagem no local tal como dispersão aquosa de poliuretano ou de silicone pode ser aplicado na superfície anodizada, tipicamente em uma construção de filme (espessura) de cerca de 3 a cerca de 30 microns.

[00043] A invenção será agora adicionalmente descrita com referência a numerosos exemplos específicos, que são para serem considerados apenas como ilustrativos e não como restritivos do escopo da invenção.

Exemplos

Exemplo 1

[00044] Uma solução anodizante foi preparada usando os seguintes componentes:

	Partes por 1000g
Carbonato básico de zircônio	5,5
Ácido fluorozircônico (solução 20%)	84,25
Água deionizada	910,25

[00045] O pH foi ajustado para 3,5 usando amônia. Painéis de teste de Galvalume foram submetidos à anodização por 3 minutos na solução anodizante usando corrente direta pulsada possuindo uma voltagem de teto de pico de 500 volts (voltagem média aproximada = 130 volts). A forma de onda da corrente foi nominalmente uma onda quadrada. O tempo “ligado” foi 10 milissegundos, o tempo “desligado” foi 30 milissegundos (com a voltagem de linha base ou “desligado” sendo 0% da voltagem de teto de pico). Revestimentos de 3-7 microns de espessura foram formados sobre a superfície dos painéis de teste Galvalume®. Os revestimentos aderentes, lisos tiveram uma aparência branca uniforme.

Exemplo 2

[00046] Os painéis de teste de Exemplo 1 foram analisados usando espectroscopia dispersiva de energia qualitativa e foi verificado que compreendem um revestimento compreendido predominantemente de zircônio e oxigênio.

[00047] Um painel de teste foi submetido ao teste de neblina salina (ASTM B-117-03) por 1000 horas. Um traço, isto é um risco linear, foi feito através do revestimento anodizado e descendentemente até o revestimento de liga de alumínio-zinco para expor ao ambiente de névoa salina. O painel de teste foi exposto a 1000 horas de teste de névoa salina que resultou em nenhuma corrosão no campo ou rabisco. Isto é uma melhoria sobre os filmes de tinta conhecidos de 25 microns ou mais que, quando submetidos a 1000 horas de névoa salina mostram corrosão do traço.

[00048] Embora a invenção tenha sido descrita com referência particular aos exemplos específicos, é entendido que modificações são contempladas. Variações e modalidades adicionais da invenção aqui descritas serão evidentes para aquelas pessoas experientes na técnica sem se desviarem do escopo da invenção como definido nas reivindicações seguintes. O escopo da invenção é limitado apenas pela amplitude das reivindicações apendidas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de formar um segundo revestimento protetor sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio, caracterizado pelo fato de compreender:

- A) proporcionar uma solução anodizante compreendida de água e um ou mais componentes adicionais selecionados do grupo consistindo de:
 - a) fluoretos complexos solúveis em água,
 - b) oxifluoretos complexos solúveis em água,
 - c) fluoretos complexos dispersáveis em água, e
 - d) oxifluoretos complexos dispersáveis em água

de elementos selecionados do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B e suas misturas;

- B) proporcionar um catodo em contato com a citada solução anodizante;
- C) posicionar um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio ou liga de alumínio sobre pelo menos uma superfície do artigo como um anodo na citada solução anodizante; e
- D) passar uma corrente entre o anodo e o catodo através da citada solução anodizante por um tempo eficaz para formar um segundo revestimento protetor sobre a pelo menos uma superfície possuindo o primeiro revestimento protetor,

em que o substrato é compreendido predominantemente de um metal ferroso ou de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário,

em que o pH do banho é 3 a 5, e

em que a corrente é uma forma de onda quadrada nominal.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro revestimento protetor é compreendido de alumínio e zinco.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro revestimento protetor é compreendido de liga de alumínio.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada solução anodizante é mantida em uma temperatura de 0°C a 90°C durante a etapa (D).

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado artigo é compreendido de metal ferroso, o citado primeiro revestimento protetor é compreendido de uma liga de alumínio-zinco e a citada corrente é corrente direta.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a citada corrente é corrente direta pulsada possuindo uma voltagem média de não maior do que 250 volts.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que durante a etapa (D) o citado revestimento protetor é formado em uma velocidade pelo menos 1 micron de espessura por minuto.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado primeiro revestimento protetor é compreendido de alumínio e a citada corrente é corrente direta pulsada ou corrente alternada.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado primeiro revestimento protetor é compreendido de alumínio e o citado segundo revestimento protetor é de cor branca.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada corrente é corrente direta pulsada.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução anodizante é preparada usando um fluoreto

complexo selecionado do grupo consistindo de H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_2GeF_6 , H_3AlF_6 , HBF_4 e seus sais e misturas.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a solução anodizante é adicionalmente compreendida de HF ou um seu sal.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução anodizante é adicionalmente compreendida de um agente quelante.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a solução anodizante é pH ajustada usando uma amina, amônia, ou mistura das mesmas.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

- A) proporcionar uma solução anodizante compreendida de água e um oxifluoreto e/ou fluoreto complexo solúvel em água de um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, e suas combinações;
- B) proporcionar um catodo em contato com a citada solução anodizante;
- C) posicionar um artigo compreendido predominantemente de material ferroso e possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio sobre pelo menos uma superfície do artigo como um anodo na citada solução anodizante; e
- D) passar uma corrente direta ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar um segundo revestimento protetor sobre a pelo menos uma superfície possuindo o primeiro revestimento protetor.

16. Método de formar um segundo revestimento protetor sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor

compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio, caracterizado pelo fato de compreender:

- A) proporcionar uma solução anodizante, a citada solução anodizante tendo sido preparada pela dissolução de oxifluoreto ou fluoreto complexo solúvel em água de um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, Ge, B e suas combinações e um seu ácido ou sal inorgânico que contém flúor mas não contém qualquer um dos elementos Ti, Zr, Hf, Sn, Ge ou B em água e a citada solução anodizante possuindo um pH de cerca de 2 a cerca de 6;
- B) proporcionar um catodo em contato com a citada solução anodizante;
- C) posicionar um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo um revestimento de alumínio ou de liga de alumínio sobre pelo menos uma superfície do artigo como um anodo na citada solução anodizante; e
- D) passar uma corrente direta pulsada ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar um segundo revestimento protetor sobre a pelo menos uma superfície possuindo o primeiro revestimento protetor,

em que o substrato é compreendido predominantemente de um metal ferroso ou de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário,

em que o pH do banho é 3 a 5, e

em que a corrente é uma forma de onda quadrada nominal.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o pH da solução anodizante é ajustado usando amônia, uma amina, um hidróxido de metal alcalino ou uma mistura dos mesmos.

18. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a solução anodizante é adicionalmente compreendida de um

agente quelante.

19. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que pelo menos um composto que é um óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo de Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al e Ge é adicionalmente usado para preparar a citada solução anodizante.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o primeiro revestimento protetor adicionalmente compreende zinco.

21. Método de formar um revestimento protetor branco sobre uma superfície de um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio, caracterizado pelo fato de compreender:

- A) proporcionar uma solução anodizante, a citada solução anodizante tendo sido preparada por combinação de um fluoreto complexo de zircônio solúvel em água ou seu sal e um óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de zircônio em água e a citada solução anodizante possuindo um pH de cerca de 3 a 5;
- B) proporcionar um catodo em contato com a citada solução anodizante;
- C) posicionar um artigo possuindo um primeiro revestimento protetor compreendendo alumínio sobre pelo menos uma superfície do artigo como um anodo na citada solução anodizante; e
- D) passar a corrente direta pulsada ou uma corrente alternada entre o anodo e o catodo por um tempo eficaz para formar um revestimento protetor branco sobre a pelo menos uma superfície possuindo o primeiro revestimento protetor,

em que o substrato é compreendido predominantemente de um metal ferroso ou de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário,

em que o pH do banho é 3 a 5, e

em que a corrente é uma forma de onda quadrada nominal.

22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que H_2ZrF_6 ou um seu sal é usado para preparar a solução anodizante.

23. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que carbonato básico de zircônio é usado para preparar a solução anodizante.

24. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o primeiro revestimento protetor adicionalmente compreende zinco.

25. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que a solução anodizante tem sido preparada pela combinação de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso de carbonato básico de zircônio e cerca de 10 a cerca de 16 por cento em peso de H_2ZrF_6 ou de seu sal em água e adição de uma base se necessária para ajustar o pH da solução anodizante to entre cerca de 3 e cerca de 5.

26. Artigo de manufatura obtido através de um método como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

- a) um substrato possuindo pelo menos uma superfície compreendida predominantemente de um material selecionado do grupo consistindo de materiais de metal não-alumino-ferroso e de não-metal e suas combinações;
- b) uma primeira camada protetora compreendendo alumínio aplicada na citada pelo menos uma superfície em um estado fundido e permitida esfriar para um estado sólido aderente;
- c) uma segunda camada protetora aderente, uniforme, resistente à corrosão compreendendo óxidos de Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge e B e suas misturas depositada sobre a citada primeira camada

protetora,

em que não há traço de corrosão após teste de neblina salina por 1000 horas, e

em que o substrato é compreendido predominantemente de um metal ferroso ou de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário,

27. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender uma camada de tinta sobre a citada segunda camada protetora.

28. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a primeira camada protetora compreende adicionalmente zinco.

29. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o substrato é compreendido predominantemente de um metal ferroso.

30. Artigo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o substrato é compreendido predominantemente de aço.

31. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o substrato é compreendido de materiais não-metálicos selecionados do grupo consistindo de material polimérico e refratário.

32. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a segunda camada protetora aderente, resistente à corrosão, compreende óxido de zircônio.

RESUMO

“MÉTODOS DE FORMAR UM SEGUNDO REVESTIMENTO PROTETOR E DE FORMAR UM REVESTIMENTO PROTETOR BRANCO, E, ARTIGO DE MANUFATURA”

Usando eletrólitos aquosos contendo oxifluoretos ou fluoretos complexos tais como fluorozirconatos e fluorotitanatos, artigos de metal ferroso e artigos não-metálicos possuindo um primeiro revestimento contendo alumínio podem ser rapidamente anodizados para formarem um segundo revestimento de superfície de proteção. Revestimentos brancos podem ser formados sobre os artigos utilizando corrente direta pulsada ou corrente alternada.