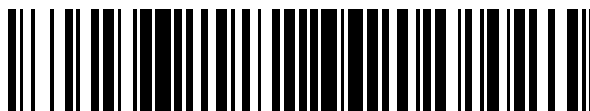


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 892**

51 Int. Cl.:

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2005** **E 05726407 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013** **EP 1723269**

54 Título: **Método de anodización de superficies metálicas y composiciones correspondientes**

30 Prioridad:

18.02.2004 US 781973

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2014

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (50.0%)
Trakehner Strasse 3, Postfach 90 01 70
60487 Frankfurt am Main, DE y
ALONIM HOLDING AGRICULTURAL
COOPERATIVE SOCIETY LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

OSTROVSKY, ILYA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 444 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de anodización de superficies metálicas y composiciones correspondientes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de una solución anodizante que es útil para el tratamiento de superficies de materiales metálicos anodizables como magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio y aleaciones de aluminio, a un procedimiento de tratamiento de la superficie de una pieza metálica a mecanizar con una solución anodizante así como a los revestimientos generados.

Antecedentes de la invención

El poco peso y la resistencia de los metales ligeros y sus aleaciones y especialmente de magnesio y aleaciones de magnesio produce productos de moda correspondientes muy deseables para su uso en la fabricación de componentes críticos de, por ejemplo, aeronaves, vehículos terrestres y dispositivos electrónicos. Una de las desventajas más significativas del magnesio y de las aleaciones de magnesio es la corrosión. La exposición a condiciones corrosivas u oxidantes da lugar a que las superficies de magnesio y de las aleaciones de magnesio se corroan más rápidamente, que la corrosión sea tanto antiestética como que se reduzca la resistencia.

Hay muchos métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de una pieza a mecanizar de magnesio y de aleaciones de magnesio modificando la superficie de la pieza a mecanizar. Generalmente, se acepta que la mejor resistencia a la corrosión de superficies de magnesio y de aleaciones de magnesio se logra anodizando. En la anodización, se usa una pieza metálica a mecanizar como un ánodo de un circuito eléctrico. El circuito incluye un baño electrolítico en el que la pieza a mecanizar se pone en contacto, principalmente por inmersión, raras veces por pulverización. Dependiendo de las propiedades de la corriente usada, la temperatura del baño y la composición del baño electrolítico, la superficie de la pieza a mecanizar es modificada de varias formas.

Varias soluciones acuosas y varios aditivos se han encontrado en, por ejemplo: el documento US 4.023.986 (compuestos trihalogenados y un metal del grupo 1b, 2, 3a, 4b, 5b, 6b y 8 y una arilamina); el documento US 4.184.926 (silicato de un metal alcalino y una solución del hidróxido de un metal alcalino); el documento US 4.551.211 (aluminato e hidróxido alcalino y una solución de boro/sulfato/fenol/yodo); el documento US 4.620.904 (silicato básico y solución de hidróxido y fluoruro); el documento US 4.978.432 (pH alcalino con borato/sulfonato, fosfato y solución de fluoruro/cloruro); el documento US 5.264.113 (pH alcalino con solución acuosa que contiene fluoruro seguido de solución alcalina con hidróxido, fluoruro y silicato); el documento US 5.470.664 (solución neutra de NH_4F seguido de solución alcalina que contiene hidróxido, fluoruro/fluorosilicato y silicato); el documento US 5.792.335 (solución acuosa que contiene amoníaco y fosfato con un contenido opcional de sales de amonio y de peróxidos); y el documento US 6.280.598 (solución acuosa con varias aminas/amoníaco y fosfato/fluoruro con agentes sellantes opcionales).

Aunque la anodización es eficaz en incrementar la resistencia a la corrosión y la dureza de la superficie, el revestimiento de la anodización no cumple hasta ahora con todos los requisitos esperados.

Las superficies metálicas revestidas con un revestimiento de anodización se vuelven normalmente muy irregulares. Los revestimientos de anodización muestran típicamente muchos poros causados por el chisporroteo durante el procedimiento de anodización, especialmente combinados con roturas o grandes llamas. Estos poros atrapan la humedad y otros agentes inductores de la corrosión. Después de la exposición a condiciones extremas, la humedad es atrapada en los poros llevando a corrosión. El uso de amoníaco o amina en las disoluciones como se enseña en los documentos US 5.792.335 y US 6.280.598 impide al parecer el chisporroteo, conduce a poros más pequeños. Sin embargo, los revestimientos formados en los así llamados "procesos sin chispa" sólo tienen un bajo espesor, que a menudo está en el intervalo desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 5 μm y a menudo tienen una baja resistencia al desgaste. El uso de una elevada concentración de amoníaco en una solución anodizante hace casi imposible aplicar esta solución en la industria sin un equipo caro ya que hay un fuerte olor venenoso de manera que tiene que ser un equipo de cámaras cerradas con escape. En el documento US 6.280.598, se establece explícitamente que no se prefiere el uso de sales de hidróxidos alcalinos en una solución de anodización. En él, se desaconseja el que aparezca chisporroteo durante la anodización debido a varios fenómenos indeseables mencionados en las columnas 1 y 2.

El documento WO 03/002776 A2 así como el documento US 2003/000847 A1 se refieren a un procedimiento para tratar una pieza a mecanizar con una solución anodizante que comprende hidroxilamina, aniones fosfato, un tensioactivo no iónico y un hidróxido de un metal alcalino. No se describen ni micro-chisporroteo ni régimen de micro-chisporroteo controlado. Los procesos se diferencian en algunas otras características de la presente solicitud.

El documento EP 0 269 851 A2 describe un material soporte para placas de impresión offset basadas en aluminio que había sido raspado y después anodizado, especialmente a un voltaje menor que 50 V. No se mencionan ni plasma ni chisporroteo.

El documento WO 98/17844 A1 enseña un proceso de polarización anódica con una disolución electrolítica por lo que una fase orgánica o inorgánica como las fases de estructuras fibrosas o de fosfato de calcio deben ser integradas y por ello puede generarse una capa doble de óxido.

El documento EP 1 050 606 A1 se refiere a un procedimiento de obtener revestimientos protectores sobre sustratos de aleaciones de aluminio en un electrolito alcalino utilizando 50 a 60 Hz de CA, por lo que se emplea una densidad de corriente de 160 a 180 A/dm² en la etapa inicial de 5 a 90 s, que después se reduce hasta 3 a 30 A/dm². Por último, se utiliza un régimen de demanda de potencia que disminuye progresivamente hasta que se obtiene un revestimiento del espesor requerido.

El documento EP 0 545 230 A1 se refiere a un proceso para la generación de capas de materiales cerámicos óxidos mediante oxidación anódica por plasma químico, por lo que debían generarse revestimientos óxidos de al menos 150 µm de espesor. Estos revestimientos pueden tener poros de hasta 30 µm.

El documento DE 40 37 392 A1 se refiere a una composición electrolítica específica para generar capas de superficies cerámicas de óxido blanco mediante oxidación anódica por plasma químico, por lo que debe usarse una corriente pulsada en el intervalo de 200 a 1.000 Hz y un voltaje en el intervalo de 250 a 320 V.

El documento DE 198 41 650 A1 describe un procedimiento para la preparación revestimientos nanocristalinos o de óxidos metálicos mixtos que contienen nanocristalitos sobre superficies metálicas, por los que la anodización se realiza utilizando chisporroteo. El procedimiento se refiere específicamente a la generación de un revestimiento poroso de óxido de titanio que puede usarse en aplicaciones fotocatalíticas.

El documento AT 317 626 B protege un proceso para la oxidación anódica de artículos que contienen aluminio electrolitos alcalinos a un voltaje de 180 a 350 V, por lo que las placas revestidas pueden usarse en placas de impresión offset.

El documento EP 0 381 512 A2 describe un proceso para producir una capa que contiene óxido de aluminio y una capa que contiene un óxido de un metal para válvulas para formar una película bicapa de óxido.

Sería muy ventajoso tener un procedimiento para tratar superficies metálicas que sean anodizables como las superficies de magnesio y las aleaciones de magnesio de manera que tengan una gran resistencia a la corrosión y al desgaste. Sería favorable si, después, los revestimientos de anodización fueran generados con una baja rugosidad, con un número reducido de grandes poros o con poros más pequeños. Además de eso, es preferible que un tratamiento de este tipo sea respetuoso con el medioambiente y no incluya, en lo posible, fluoruros, amoníaco, metales pesados y otros componentes peligrosos.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un método para la anodización de superficies metálicas que pueden ser anodizadas así como al revestimiento de anodización generado, especialmente sobre superficies de magnesio y de aleaciones de magnesio. En adelante, la expresión "superficie de magnesio" se comprenderá que significa superficies de magnesio metal o de aleaciones que contienen magnesio. La composición de la solución de anodización usada puede ser una solución acuosa alcalina que comprende aniones que contienen fósforo y oxígeno como los aniones ortofosfato, al menos un tensioactivo, al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua y al menos un constituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes que comprende al menos un grupo radical alcalino, de al menos un silano alcalino hidrolizado y una mezcla de ellos, pero pueden tener incluso una composición bastante diferente.

El método de tratamiento de la superficie de una pieza metálica a mecanizar con al menos en una parte de la superficie metálica un material anodizable según la invención comprende las etapas de:

- a) proporcionar una superficie que comprende al menos parcialmente magnesio y/o aleación de magnesio;
- b) poner en contacto dicha superficie metálica con una solución anodizante que comprende :
 - i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;
 - ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
 - iii. al menos un tensioactivo; y
 - iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de ellos;
- c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución de anodización; y
- d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución de anodización como una corriente alterna, una corriente continua o una corriente pulsada de

cualquier manera,

e) en donde una capa que contiene al menos un polímero no conductor es generada en la superficie metálica en la etapa más temprana de la anodización,

f) en donde la capa que contiene el polímero no conductor en la superficie metálica proporciona una contribución esencial en la iniciación de la formación de arcos de microplasma,

g) en donde la capa no conductora que contiene polímero es transformada en una capa de gel en la que micelas de gel están orientadas según el campo electromagnético,

h) en donde durante la anodización se generan arcos de microplasma, por lo que los arcos de microplasma son proporcionados como regímenes controlados de micro-chisporroteo,

i) en donde no hay esencialmente rotura del revestimiento o en donde no hay esencialmente formación de grandes poros, de manera que los poros son muy pequeños y no son típicamente visibles en la superficie del revestimiento de la anodización a simple vista, excepto en los casos en que impurezas o heterogeneidades en la superficie metálica causan una rotura o la formación de un gran poro o ambas cosas,

j) en donde las micelas de gel se mantienen, al menos en parte, a cierta distancia unas de otras,

k) en donde hay canales o huecos más o menos dirigidos perpendiculares a la superficie metálica entre al menos alguna de las micelas,

l) en donde a estos canales o huecos se les impide, al menos en parte, acercarse durante la anodización, y

m) en donde la capa de la anodización se forma durante la anodización por descomposición de la capa de gel y por la oxidación de partes de la superficie metálica.

Anodizable significará que puede haberse generado un revestimiento de anodización en al menos una parte de la superficie metálica que incluye al menos un óxido o al menos un hidróxido o una mezcla de ellos, especialmente un óxido o un hidróxido del metal base de la superficie metálica, y que es generado por un proceso eléctrico.

La pieza a mecanizar se usa preferiblemente como un ánodo para corriente continua o como un electrodo para corriente alterna. El otro electrodo debería ser entonces un cátodo si se usa corriente continua; después la pieza a mecanizar será el ánodo y el depósito o el otro electrodo, por ejemplo un cátodo colgante en la solución de anodización, se usará como el otro electrodo que funciona como cátodo. El uso de corriente continua y un cátodo como otro electrodo es lo preferido en esta invención.

Preferiblemente, la superficie de la pieza a mecanizar comprende una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de ellos, de los que al menos una parte de los metales, aleaciones o sus mezclas se selecciona del grupo constituido por magnesio y aleaciones de magnesio que se usa como un electrodo, al menos en parte.

Descripción detallada de la invención

Según las enseñanzas de la presente invención, el método puede realizarse con una composición acuosa, especialmente con una disolución acuosa, útil para la anodización especialmente de una superficie de magnesio o una superficie de aleación de magnesio con esta composición. La composición acuosa puede ser una solución o una dispersión, siendo a menudo una solución. Esta composición de anodización contiene preferiblemente aniones que contienen fósforo y oxígeno, al menos un tensioactivo, al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua y al menos un constituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes que comprenden al menos un grupo radical alcalino, de al menos un silano alcalino hidrolizado y una mezcla de ellos en agua con un pH mayor que 7. Esta solución de anodización puede ser preferiblemente una solución acuosa con un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;

ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;

iii. al menos un tensioactivo; y

iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de ellos.

Es especialmente favorable que los aniones que contienen fósforo y oxígeno contengan aniones fosfato, p. ej. aniones ortofosfato. Preferiblemente, al menos un alcohol contiene al menos un alcohol con al menos un grupo amino. Pero la invención no se limita al uso de tales composiciones. El autor de la invención ha encontrado que la solución de anodización puede variarse en su composición en amplios intervalos y .

Según una característica de la presente invención, los aniones que contienen fósforo y oxígeno se seleccionan preferiblemente del grupo constituido por grupos que contienen mono-átomos, di-átomos, tri-átomos de P como en un ortofosfato, hidrofosfato o pirofosfato y de un grupo que contiene seis átomos de P como en un hexametafosfato.

Según una característica de la invención, los aniones fosfato se proporcionan preferiblemente a partir de al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4 , preferiblemente añadido como sal fosfato soluble en agua, especialmente en el intervalo de 0,001 a 6,0 M.

La concentración de los aniones que contienen fósforo y oxígeno en la solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 6,0 M (moles), especialmente al menos 0,1 M, al menos 0,3 M, al menos 0,5 M, al menos 0,7 M, al menos 0,9 M, al menos 1,2 M, hasta 5,5 M, hasta 5,2 M, hasta 4,8 M, hasta 4,2 M, hasta 3,8 M, hasta 3,5 M, hasta 3,2 M, hasta 2,8 M, hasta 2,5 M, hasta 2 M o hasta 1,5 M, calculado como PO_4 . Preferiblemente, la concentración de aniones que contienen fósforo y oxígeno está en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, especialmente al menos 0,1 g/l, al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, al menos 25 g/l, al menos 30 g/l, al menos 40 g/l, al menos 50 g/l, al menos 60 g/l, al menos 70 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l o hasta 80 g/l, calculado como PO_4 .

Según una característica de la presente invención, se añade al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua que puede comprender preferiblemente un contenido de NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH o cualquier mezcla de ellos. El hidróxido inorgánico soluble en agua se selecciona preferiblemente del grupo constituido esencialmente por NaOH y KOH , constituido esencialmente por NaOH , constituido esencialmente por KOH , constituido sólo por NaOH , constituido sólo por KOH o constituido por una mezcla de NaOH y KOH .

Dicho esto, el hidróxido de metal alcalino añadido más preferido es KOH o NaOH o una mezcla de ellos en una concentración de entre 0,2 M y 4 M, especialmente al menos 0,3 M, al menos 0,5 M, al menos 0,7 M, al menos 0,9 M, al menos 1,2 M, hasta 3,8 M, hasta 3,5 M, hasta 3,2 M, hasta 2,8 M, hasta 2,5 M, hasta 2 M o hasta 1,5 M. La concentración de dicho hidróxido inorgánico soluble en agua está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, especialmente al menos 0,1 g/l, al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, al menos 25 g/l, al menos 30 g/l, al menos 40 g/l, al menos 50 g/l, al menos 60 g/l, al menos 70 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l, hasta 80 g/l. Si se usa una solución acuosa con más que 100 g/l, la solución puede volverse a un estado más parecido a un gel.

Al menos un tensioactivo se selecciona preferiblemente del grupo constituido por tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos catiónicos. Los tensioactivos catiónicos se pueden emplear incluso en una mayor cantidad en el régimen de anodización anódico-catiónico. Para un régimen anódico, al menos un tensioactivo se selecciona preferiblemente del grupo constituido por tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. El tensioactivo puede ser un compuesto oligómero o polímero. "Tensioactivos" significará cualquier sustancia orgánica o preparación que se pueda usar en detergentes y que sea añadido, p. ej., debido a sus propiedades tensioactivas y que comprenda uno o más grupos hidrófilos y uno o más grupos hidrófobos de tal naturaleza y tamaño que sea capaz de formar micelas.

El, al menos uno, tensioactivo no iónico puede ser seleccionado de alquilalcoholes etoxilados, alquilalcoholes etoxilados-propoxilados, alquilalcoholes etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles etoxilados-propoxilados, alquilfenoles etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilfenoles etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilaminas etoxiladas, ácidos alcánicos etoxilados y ácidos alcánicos etoxilados-propoxilados y copolímeros de bloques así como alquil-poliglucósidos que comprenden al menos un bloque de poli(óxido de etileno) y al menos un bloque de poli(óxido de propileno). Según una característica de la presente invención, el tensioactivo o tensioactivos puede o pueden ser al menos un tensioactivo no iónico que tiene 3 a 100 grupos monómeros seleccionados de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno o sus mezclas, especialmente con hasta 300 átomos de carbono o con hasta 200 átomos de carbono, por lo que la cadena larga puede ser una cadena, una doble cadena, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o una irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, de grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero de bloques o sus combinaciones, por lo que las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más pequeños o más grandes, por lo que el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono, lo más preferido éteres de poli(oxialquilenos).

Según una característica adicional de la presente invención, el tensioactivo o tensioactivos puede o pueden ser al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de alquil-poliglucósidos que tiene un grupo alquilo, saturado o insaturado, con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independientes entre sí, una cadena lineal o ramificada y que tiene un número medio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido por lo que las unidades del, al menos, un glucósido puede estar enlazada de forma glucosídica al grupo alquilo.

Preferiblemente, dicho tensioactivo es un tensioactivo no iónico que tiene 3 a 100 grupos monómeros seleccionados del grupo constituido por grupos monómeros de óxido de etileno y grupos monómeros de óxido de propileno, especialmente con hasta 300 átomos de carbono, por lo que la cadena larga puede ser una cadena, una doble cadena, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero de bloques o sus combinaciones, por lo que las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más grandes, por lo que el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono, especialmente con 8 a 20 átomos de carbono. Más preferido, dicho tensioactivo es un éter de poli(oxialquilenos), lo más preferido un éter de poli(oxietileno) seleccionado

del grupo constituido por éteres de poli(oxietilen)-oleílo, éteres de poli(oxietilen)-cetilo, éteres de poli(oxietilen)-estearilo, éteres de poli(oxietilen)-dodecilo, tal como éter de poli(oxietilen)(10)-oleílo, comercialmente vendido como Brij® 97.

- 5 Según una característica de la presente invención, el tensioactivo o tensioactivos puede o pueden ser al menos un tensioactivo aniónico
- 10 a) que tiene un grupo alquilo, saturado o insaturado, con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independientes entre sí, una cadena lineal o ramificada y con opcionalmente una parte alquilo de la molécula con uno o más grupos aromáticos y con al menos un grupo sulfato por molécula, al menos un grupo sulfonato por molécula o al menos un grupo sulfato así como al menos un grupo sulfonato por molécula, o
 - 15 b) (étersulfatos) cuyos alquilalcoholes etoxilados resp. alquilalcoholes etoxilados-propoxilados que tienen un grupo sulfato por lo que el grupo alquilo de los alcoholes de alquilo, saturados o insaturados, con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independientes entre sí, una cadena lineal o una ramificada y por lo que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número medio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, por lo que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número medio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, por lo que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, o
 - 20 c) (eterfosfatos) cuyos alquilalcoholes etoxilados resp. alquilalcoholes etoxilados-propoxilados que tienen un grupo fosfato por lo que el grupo alquilo de los alquilalcoholes, saturados o insaturados, con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independientes entre sí, una cadena lineal o una ramificada y por lo que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número medio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, por lo que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número medio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, por lo que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, o
 - 25 d) (ésterfosfatos) cuyos uno o dos grupos alquilo, cada uno de ellos independiente del otro, saturado o insaturado, con un número medio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independientes entre sí, una cadena lineal o una ramificada, y por lo que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, por lo que hay un grupo fosfato en cada molécula.
 - 30
 - 35

40 Según otra característica de la presente invención, el tensioactivo o tensioactivos puede o pueden ser al menos un tensioactivo anfótero que puede ser seleccionado del grupo constituido por óxidos de aminas, betainas e hidrolizados de proteínas.

45 De forma más preferida, el, al menos uno, tensioactivo muestra al menos un grupo alquilo con un número medio de átomos de carbono de al menos 8, de al menos 10 o de al menos 12, mucho más preferido con un número medio de átomos de carbono de al menos 14, de al menos 16 o de al menos 18, especialmente en algunos casos con un número medio de átomos de carbono de al menos 20, de al menos 22 o incluso de al menos 24. Más que eso, se prefiere seleccionar un tensioactivo que muestre mas propiedades parecidas a los polímeros, p. ej., que muestre a alta concentración una elevada viscosidad.

50 Según una característica de la presente invención, la concentración del tensioactivo en la solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 3 g/l, especialmente al menos 0,01 g/l, al menos 0,05 g/l, al menos 0,1 g/l, al menos 0,2 g/l, hasta 2,5 g/l, hasta 2 g/l, hasta 1,5 g/l o hasta 1 g/l. En su mayoría, no se habrá usado más que 1 g/l del tensioactivo en la solución de anodización, especialmente habrá la necesidad de cubrir el revestimiento de la anodización con una capa de pintura ya que puede existir el riesgo de una mala adherencia de la pintura. En otros casos, generalmente es posible usar hasta aproximadamente 10 g/l de una sustancia de este tipo.

55 Según una característica de la presente invención, el, al menos, un alcohol con al menos un grupo radical alcalino se selecciona del grupo constituido por compuestos alcalinos que muestran al menos un grupo amido, al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo imido, al menos un grupo ureido o cualquier mezcla de ellos, preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por mono-, di- o tri-alcanolaminas, más preferido seleccionado del grupo constituido por amino-metilpropanol, amino-etilpropanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y amino-propilpropanol. El alcohol se selecciona de forma favorable a partir de los alcoholes de alcalinidad más fuerte o muy fuertemente alcalinos, preferiblemente que muestran en solución acuosa un pH de al menos 10.

60 La composición de la anodización puede contener una cantidad de un alcohol con al menos un grupo radical alcalino, un silano alcalino hidrolizado o una mezcla de ellos, estando preferiblemente la concentración

- a) de dicho alcohol entre 1 ml/l y 100 ml/l, o
- b) de dicho silano alcalino hidrolizado entre 1 ml/l y 50 ml/l o ambas, estando presentes dicho alcohol y dicho silano alcalino hidrolizado, en esas concentraciones. El silano puede ser un compuesto oligómero o polímero.

5 La concentración de dicho, al menos uno, alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino en dicha solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 1 ml/l a 100 ml/l, especialmente al menos 2 ml/l, al menos 4 ml/l, al menos 6 ml/l, al menos 8 ml/l, al menos 10 ml/l, al menos 12 ml/l, al menos 14 ml/l, al menos 16 ml/l, hasta 95 ml/l, hasta 90 ml/l, hasta 85 ml/l, hasta 80 ml/l, hasta 75 ml/l, hasta 70 ml/l, hasta 65 ml/l, hasta 60 ml/l, hasta 55 ml/l, hasta 50 ml/l, hasta 45 ml/l, hasta 40 ml/l, hasta 35 ml/l, hasta 30 ml/l o hasta 25 ml/l. La concentración de dicho alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino en dicha solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 1 g/l a 100 g/l, especialmente al menos 1,5 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l, hasta 80 g/l, hasta 75 g/l, hasta 70 g/l, hasta 65 g/l, hasta 60 g/l hasta 55 g/l, hasta 50 g/l, hasta 45 g/l, hasta 40 g/l, hasta 35 g/l, hasta 30 g/l o hasta 25 g/l. Su concentración de amino-metilpropanol en la solución de anodización es más preferida en el intervalo de 1 ml/l a 100 ml/l.

Dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo constituido por silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos que corresponden a silanos con al menos un grupo amino, con al menos un grupo imino o al menos un grupo ureido. Los silanos se hidrolizarán principalmente a silanoles y formarán siloxanos o polisiloxanos o los dos, especialmente durante el secado.

Según una característica adicional de la presente invención, el silano alcalino hidrolizado se selecciona preferiblemente a partir de aminosilanos, especialmente a partir de silanos con al menos un grupo amino, al menos un grupo imino o al menos un grupo ureido o una combinación de al menos dos grupos diferentes ya mencionados. De forma más preferida, dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo constituido por:

aminoalquiltrialcoxisilanos,
aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilanos,
silanos con funcionalidad triamino,
bis-trialcoxisililalquilaminas,
(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
N-(aminoalquil)-aminoalquilalquildialcoxisilanos,
N-fenil-aminoalquiltrialcoxisilanos,
N-alquil-aminoisoalquiltrialcoxisilanos,
4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilanos,
4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilanos,
Poliaminoalquilalquildialcoxisilano
ureidoalquiltrialcoxisilanos y
sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

Mucho más preferido, dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo constituido por :

Aminopropiltriatoxisilano,
aminopropiltrimetoxisilano,
silano con funcionalidad triamino,
bis-trimetoxisililpropilamina,
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano,
N-fenil-aminopropiltrimetoxisilano,
N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano,
4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano,
4-amino-3,3-dimetilbutilmetildimetoxisilano,
ureidopropiltriatoxisilano,
ureidopropiltrimetoxisilano así como
sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

Lo más preferido, el, al menos uno, silano hidrolizado alcalino se escoge del grupo constituido por aminopropiltriatoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, ureidopropiltrimetoxisilano, bis-trimetoxisililpropilamina así como sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos de la preparación de una solución anodizante de la presente invención como se describe anteriormente en la presente memoria mezclando los constituyentes necesarios.

La concentración del silano alcalino hidrolizado incluidos sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos en la solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 1 ml/l a 50 ml/l, especialmente al menos 0,5 ml/l, al menos 1 ml/l, al menos 2 ml/l, al menos 4 ml/l, al menos 6 ml/l, al menos 8 ml/l, al menos 10 ml/l, al menos 12 ml/l, al menos 14 ml/l, al menos 16 ml/l, hasta 95 ml/l, hasta 90 ml/l, hasta 85 ml/l, hasta 80 ml/l, hasta 75 ml/l, hasta 70 ml/l, hasta 65 ml/l, hasta 60 ml/l, hasta 55 ml/l, hasta 50 ml/l, hasta 45 ml/l, hasta 40 ml/l, hasta 35 ml/l, hasta 30 ml/l o

hasta 25 ml/l. La concentración del silano alcalino hidrolizado en la solución de anodización está preferiblemente en el intervalo de 0,1 g/l a 50 g/l, especialmente al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, hasta 45 g/l, hasta 40 g/l, hasta 35 g/l, hasta 30 g/l o hasta 25 g/l.

Sin embargo, hay un montón de posibles variaciones de las composiciones de la presente invención al añadir al menos un componente adicional. Tales componentes pueden ser:

Puede haberse añadido al menos un tensioactivo, p. ej., un tensioactivo no iónico, aniónico o uno catiónico. Puede haberse añadido, alternativa o adicionalmente, al menos un oligómero, polímero o sus mezclas que puede ser cada uno orgánico o inorgánico, p. ej., sobre la base de sílices amorfas, silicatos amorfos, silanos, siloxanos, polisiloxanos, polímeros que contengan flúor como PTFE, compuestos de molibdeno, compuestos de niobio, compuestos de titanio, compuestos de tungsteno, compuestos de circonio; siloxanos, polisiloxanos, resinas orgánicas como resinas o mezclas de resinas que contengan constituyentes acrílicos, polímeros eléctricamente conductores o sus mezclas como compuestos con base de polipirrol.

Más que esto, puede haber una adición de compuestos inorgánicos como compuestos de molibdeno, compuestos de niobio, compuestos de titanio, compuestos de tungsteno, compuestos de circonio o sus mezclas. Sin embargo, es más preferido añadir sólo un poco o incluso ningún componente que no sea respetuoso con el medioambiente. Puede que no sea preferible añadir ningún otro componente más que los mencionados precisamente en los grupos i. a iv. Por otra parte, puede haber pequeñas cantidades de impurezas que proceden de reacciones químicas con las piezas a mecanizar, con los aparatos y los tubos, con los electrodos y del arrastre de otros depósitos.

Según una característica de la presente invención, el pH de la solución de anodización es preferiblemente al menos 7,5, al menos 8,0, al menos 8,5, al menos 9,0, al menos 9,5, al menos 10,0, al menos 10,5, al menos 11,0, al menos 11,5 o al menos 12,0. El pH puede ser en algunos casos menor que 14,0, menor que 13,5, menor que 13,0 o menor que 12,5. Pero los intervalos del pH de la solución de anodización pueden variarse dependiendo de los tipos de superficie metálica.

Según todavía una característica adicional de la invención, el pH de la solución de anodización es preferiblemente mayor que 9, más preferido mayor de 10 e incluso mucho más preferido alrededor o mayor de 11. El pH se logra preferiblemente y principalmente mediante la adición de al menos un hidróxido. Dicho esto, el hidróxido de metal alcalino añadido es preferiblemente KOH o NaOH o una mezcla de ellos p. ej., en una concentración en el intervalo de 0,2 M a 4 M. Sin embargo, pueden aparecer diferencias significativas en algunos casos con las condiciones del proceso.

Sin embargo, pueden aparecer diferencias significativas en algunos casos con las condiciones del proceso. Se ha encontrado que para Al5053 y Al6061 el pH usado en la solución de anodización debería estar en el intervalo de 7 a 9. Este intervalo preferido parece que puede aplicarse a todas las superficies de aluminio y de aleaciones de aluminio. Mientras que para las superficies de magnesio, el pH usado en la solución de anodización debería estar preferiblemente en el intervalo de 8 a 14, más preferido ≥ 9 , mucho más preferido en algunos casos ≥ 10 .

En general, cuando las superficies de aluminio, las superficies de magnesio o las combinaciones de éstas son anodizadas según los métodos conocidos en la técnica, aparece el chisporroteo. El chisporroteo formará a menudo grandes poros en la superficie anodizada, p. ej., de hasta aproximadamente 0,5 mm de diámetro, volviendo a la superficie susceptible a la corrosión y en algunas aplicaciones, antiestética. Por el contrario, cuando la anodización de la presente invención se realiza en régimen de chisporroteo, los poros son muy pequeños, típicamente no visibles a simple vista en la superficie del revestimiento de la anodización.

Como los parámetros eléctricos del proceso de anodización dependen de muchos factores que incluyen la composición exacta del baño, la forma del baño y el tamaño y forma de la propia pieza a mecanizar, los detalles exactos de la corriente eléctrica no son generalmente críticos para la presente invención y se determinan fácilmente, sin una experimentación indebida, por alguien experto en la técnica realizando la anodización como se describe en la presente memoria.

Según una característica de la presente invención, la densidad de corriente a cualquier potencial dado de la anodización puede escogerse de manera que sea suficiente para alcanzar el régimen de micro-chisporroteo controlado, que generalmente aparece a una densidad de corriente $\leq 10 \text{ A/dm}^2$. La expresión "régimen de chisporroteo" significará que se observan arcos de microplasma en la superficie de anodización durante el proceso de anodización, especialmente como pequeñas chispas, a menudo pequeñas chispas azules similares a luces de neón, p. ej., de hasta 3 mm de longitud cada una. Típicamente, el "régimen de chisporroteo" depende de las condiciones eléctricas, que significa para esta invención que se combina con los intervalos típicos de densidad de corriente. La expresión "régimen de micro-chisporroteo controlado" significará que los arcos de microplasma no proporcionan roturas significativas en el revestimiento de la anodización que puedan tener una influencia negativa sobre la resistencia a la corrosión.

Como está claro para cualquier experto en la técnica, es necesario controlar el potencial de la corriente durante el proceso de anodización. Si el potencial es muy bajo, p. ej., de aproximadamente 40 V, no tiene lugar la anodización. Por el contrario, un potencial elevado conduce a un calentamiento excesivo de la pieza a mecanizar. Los experimentos mostraron que una anodización eficaz comienza a un mínimo de aproximadamente 50 V. Por encima de, p. ej., aproximadamente 500 V el calentamiento de la pieza a mecanizar es intenso y puede a veces incluso dañar la pieza a mecanizar. Cuanto más pequeña es la muestra metálica que va a ser anodizada, menor puede ser el voltaje. Como instrucción, se ha encontrado que un potencial en el intervalo de 70 V a 300 V es adecuado para la anodización según el proceso de la presente invención en la mayoría de los casos. Estos intervalos son los mismos para las aplicaciones con CA y CC. Pero, en general, la corriente alterna necesitará aproximadamente el doble de tiempo de anodización.

El método de anodización de la presente invención supone sumergir o poner en contacto una pieza a mecanizar en otra forma como pulverización con, p. ej., una superficie de aleación de magnesio en una solución anodizante de la presente invención y que permite que la superficie actúe como ánodo de un circuito eléctrico con corriente continua (CC) o como un electrodo con corriente alterna (CA). A través del circuito se aplica una corriente CC o una CA o una pulsada.

Más que esto, está claro también para cualquier experto en la técnica controlar la densidad de corriente durante un proceso de anodización. La densidad de corriente puede variarse entre $0,01 \text{ A/dm}^2$ y 180 A/dm^2 , preferiblemente entre $0,1 \text{ A/dm}^2$ y 50 A/dm^2 , más preferido de al menos $0,2 \text{ A/dm}^2$ o hasta 30 A/dm^2 , lo más preferido de al menos $0,3 \text{ A/dm}^2$ o hasta 12 A/dm^2 . El intervalo entre $0,5 \text{ A/dm}^2$ y 50 A/dm^2 parece ser generalmente adecuado. Estos intervalos son los mismos para aplicaciones con CA y CC. Especialmente en un método para preparar una superficie lisa, especialmente en un método para preparar una superficie de gran resistencia a la corrosión o en ambos métodos es muy favorable usar una densidad de corriente de no más de 4 A/dm^2 , de no más de 5 A/dm^2 o de no más de 6 A/dm^2 , dependiendo de las circunstancias. La corriente tiene preferiblemente una densidad de corriente máxima menor que 10 A por cada dm^2 de la superficie metálica que va a ser revestida. La corriente tiene preferiblemente una densidad de corriente media menor que 4 A/dm^2 , menor que 5 A/dm^2 o menor que 6 A/dm^2 calculado sobre todo el proceso de anodización de dicha superficie metálica, como se muestra por ejemplo en la figura 1.

Preferiblemente, las condiciones eléctricas de la anodización se usan de la siguiente forma: El voltaje puede elevarse hasta un cierto valor y puede mantenerse después en un nivel constante o casi constante. Pero la corriente puede elevarse rápidamente hasta un elevado valor con un máximo y después puede reducirse de forma continua, especialmente generando una curva con máximo, llevando hasta un valor final relativamente bajo. Esto puede ser igual para aplicaciones con CA y con CC. Junto a esta forma, hay otras posibilidades de usar un cambio de voltaje.

En algunas aplicaciones industriales, el voltaje puede empezar en 0 V y puede aumentarse durante el proceso de anodización de forma continua y la corriente puede mantenerse preferiblemente todo el tiempo a un nivel constante o a un nivel casi constante. Estas condiciones eléctricas o similares condiciones eléctricas se pueden usar con éxito en el procedimiento según la invención. Los revestimientos generados con tales condiciones eléctricas serán los mismos o casi los mismos que los revestimientos generados con la condiciones eléctricas antes mencionadas. Éste puede ser el mismo en las aplicaciones con CA (anódica-catódica) y en las aplicaciones con CC, pero aquí, para este método de anodización sólo pueden usarse procesos anódicos con CC.

Las condiciones de anodización según el régimen de micro-chisporroteo controlado pueden alcanzarse de diferentes formas. Una manera fácilmente usada es incrementar el voltaje y esencialmente proporcional a la corriente, hasta un máximo de la corriente y un máximo del voltaje, después se mantiene el voltaje p. ej., esencialmente constante, mientras la corriente puede disminuir. La curva de esta disminución de la corriente debería estar cayendo preferiblemente de forma continua, sin más grandes o incluso sin ningún pequeño pico y sin llegar a cero en un tiempo de anodización de, p. ej., menos de 30 minutos. Esto puede pasar con corriente alterna, corriente continua o corriente con cualquier pulso. Para un pequeño depósito de anodización, el voltaje puede estar preferiblemente en el intervalo de 100 a 260 V, más preferido en el intervalo de 125 a 230 V, mucho más preferido en el intervalo de 150 a 200 V. Especialmente para un pequeño depósito de anodización de este tipo, el máximo de la corriente puede estar preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 A, más preferido en el intervalo de 2,5 a 5,5 A, mucho más preferido el intervalo de 3,0 a 5,0 A, especialmente en el intervalo de 3,5 a 4,5 A. Aparecerá micro-chisporroteo, pero esencialmente sin llamas y esencialmente sin roturas del revestimiento, excepto donde hay heterogeneidades o impurezas en la superficie metálica. En un tiempo de anodización de, p. ej., 10 minutos, se generará un revestimiento de anodización con un espesor de, p. ej., 15 a 20 μm . En un tiempo de anodización de, p. ej., 8 ó 30 minutos, se generará un revestimiento de anodización con un espesor de, p. ej., 40 a 50 μm , dependiendo especialmente del tipo de aleación de la superficie que será anodizada. Para un proceso de anodización más usado, el espesor del revestimiento puede alcanzar más de 100 μm . Preferiblemente, el revestimiento puede tener un espesor de 1 a 100 μm . A menudo, puede producirse un revestimiento de anodización que muestra un espesor en el intervalo de 3 a 60 μm , preferiblemente en el intervalo de 4 a 40 μm , más preferido en el intervalo de 5 a 30 μm , lo más preferido en el intervalo de 6 a 24 μm . El régimen de micro-chisporroteo controlado puede ser preferiblemente usado para un tiempo de anodización en el intervalo de 5 a 40 minutos, más preferido en el intervalo de 7 a 32

minutos, mucho más preferido en el intervalo de 10 a 25 minutos, en muchos casos en el intervalo de 12 a 20 minutos. El micro-chisporroteo es a menudo acompañado por un ruido muy bajo. La Figura 1 describe un método de este tipo para usar el régimen de micro-chisporroteo controlado. Las figures revelan pocas posibles variaciones.

5 En el método de anodización de la presente invención, se supone que durante el período de iniciación de la anodización, la presencia de al menos una sustancia seleccionada de un silano, un silanol, un siloxano, un polisiloxano, un fosfato, un polifosfato, un aluminato, un hidróxido de aluminio, un titanato y un circonato puede en
10 muchas variantes resultar especialmente útil para crear una capa de polímero no conductora. En muchos casos, la solución acuosa del electrolito tiene un pH de al menos 7. Al menos un hidróxido de un metal estará presente en muchos casos. Una capa no conductora de este tipo puede formarse por la migración de aniones especialmente del electrolito hasta la superficie metálica. La capa de polímero no conductora puede contener al menos un pequeño contenido de un polifosfato, de un hidróxido de silicio, de un siloxano, de un polisiloxano, de un fosfato, de un aluminato, de un hidróxido de aluminio, de un titanato y/o de un circonato. Tales sustancias pueden quizás unirse a la superficie metálica por quimisorción. La capa no conductora de polímero necesita comprender no sólo sustancias
15 polímeras y necesita contener, no de cualquier manera, cualquier sustancia polímera, sino que puede contener sustancias monómeras, oligómeras y/o polímeras. La capa no conductora de polímero puede ayudar a la formación de chispas de plasma: Cuando el voltaje es aumentado hasta una voltaje disruptivo aparece la chispa.

20 En la iniciación de la anodización que es siempre sólo anódica, el voltaje se elevará principalmente de forma continua hasta que la chispa de plasma forma una capa de plasma estable sobre la superficie metálica (iniciación de plasma). Si esta capa de plasma no fuera estable, entonces la formación del revestimiento de la anodización se detendrá. Esta capa puede verse en algunos casos como constituida por muchas chispas. La capa de plasma puede ser generada en la parte superior de la superficie metálica y puede contener cationes metálicos. Principalmente, es una delgada capa de plasma que se ilumina vivamente. Durante la primera parte del proceso de anodización, puede
25 ser favorable realzar el voltaje de forma continua hasta esta etapa en la que se está formando o se ha formado una capa de plasma estable, y entonces el voltaje puede mantenerse, por ejemplo, durante un cierto tiempo constante o a en cierto intervalo de voltaje antes de que el voltaje pueda ser disminuido.

30 El revestimiento de la anodización puede formarse entonces especialmente mediante impulsos anódicos, o mediante un proceso anódico o mediante un proceso anódico-catódico. A menudo, los arcos de micro-plasma se proporcionan como régimen de chisporroteo controlado. La alta energía térmica del plasma puede llevar a una ionización de la interfaz metálica. Después, los cationes metálicos pueden moverse desde la superficie metálica (ánodo) en dirección a un cátodo. Una reacción en el cátodo puede llevar a la electrolisis de agua y a la formación de iones hidroxilo por lo que a veces incluso otros aniones como fosfato y/o silicato pueden estar presentes debido a disociación eléctrica.
35 Estos aniones pueden migrar después en dirección al ánodo. La reacción entre aniones y cationes puede dar como resultado la formación de micelas de gel. Quizás, aniones adicionales pueden ser absorbidos en la micelas de gel y aportarles una carga negativa. Las micelas de gel pueden moverse en dirección al ánodo, pueden ser absorbidas en la superficie metálica y/o en la capa de plasma. El campo electromagnético proporcionado por el plasma puede influir en la generación de micelas orientadas a lo largo del campo electromagnético. La capa de gel puede localizarse encima de una capa de plasma que está en la parte superior del material metálico. Las micelas de gel en la superficie metálica y/o en la capa de plasma pueden mantenerse a cierta distancia una de otra al menos parcialmente. La capa de polímero no conductora puede ser transformada en la capa de gel orientada, también, al menos parcialmente. Se sospecha que a los canales y/o huecos de la capa de gel se les impide cerrarse durante la anodización mediante la absorción de moléculas seleccionadas del grupo de moléculas, tal como de alcoholes, p.
40 ej. de metanol-, etanol-, propanol-, butanol-, pentanol-, octanol- y/o decanol-silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos, fosfatos, polifosfatos y tensioactivos. Puede ocurrir que el plasma pueda moverse en los canales y/o huecos entre las micelas y que vayan a verse un montón de chispas.

45 La oxidación del material metálico en la superficie metálica necesita una alta temperatura durante la anodización. El gel puede descomponerse, p. ej., en óxidos metálicos como cualquier óxido de silicio. La descomposición de la capa de gel parece requerir una temperatura muy elevada durante la anodización, quizás una temperatura en el intervalo de 900 a 2.200 °C. Temperaturas de este tipo pueden alcanzarse en el revestimiento de la anodización por las microchispas en los impulsos. La capa de gel puede ser transformada en un revestimiento de anodización más o menos típico como se sabe de otros procesos de anodización. El revestimiento de anodización resultante puede
50 contener óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, fosfatos metálicos, óxidos de silicio y/o silicatos metálicos.

La capa de plasma puede ser transferida a una capa barrera. La elevación del voltaje de un impulso catódico puede entonces llevar a una rotura de la capa barrera y de nuevo al inicio de la formación del plasma. La elevación del voltaje del impulso catódico puede llevar a la formación de una capa de plasma estable. Sin embargo, no parece que
60 aparezca una capa adicional formada sobre la parte superior de las capas existentes. La energía térmica del plasma puede proporcionar la descomposición, más o menos grande o incluso completa, de los hidróxidos metálicos, la formación de al menos un óxido y quizás incluso de al menos un compuesto no óxido como fosfuro de silicio así como la sinterización del revestimiento de la anodización hasta un revestimiento cerámico que puede contener óxido(s) metálico(s), silicato(s) metálico(s), fosfato(s) metálico(s) y óxido(s) de silicio, quizás incluso al menos un fosfuro metálico. Con el siguiente impulso anódico del régimen anódico-catódico, los aniones del electrolito pueden migrar de nuevo en dirección a la superficie metálica y pueden ser absorbidos en los poros y huecos formados por la
65

rotura de la capa barrera. Después, puede formarse una capa no conductora adicional de nuevo durante el impulso anódico. Mediante un número de impulsos anódicos y catódicos, uno después de otro, las diferentes capas pueden formarse y transformarse de forma continua.

- 5 Si las condiciones de anodización son demasiado bajas o si las condiciones químicas son inadecuadas, p. ej., utilizando NH_4OH en vez de KOH , no se alcanzará el régimen de micro-chisporroteo controlado y a menudo no habrá chisporroteo, ya que es difícil alcanzar el régimen de chisporroteo con condiciones químicas inadecuadas excepto con voltajes muy elevados. Entonces, la corriente alcanzará a menudo su máximo en el intervalo de 1,0 a 2,0 A en un tiempo ya de 1 a 2 minutos desde el punto de partida a voltaje cero y corriente cero. Típicamente, el pico de la corriente es muy delgado y la corriente cae de forma muy pronunciada, terminando a corriente cero a menudo después de incluso 2 a 3 minutos. No hay revestimiento de anodización o sólo un revestimiento de anodización muy delgado, que parcialmente alcanza un espesor de revestimiento de 2 a 3 μm ya en este corto tiempo y después no se incrementa más. La Figura 2 indica los cambios de corriente.
- 10
- 15 Si las condiciones de anodización son demasiado exigentes, no se alcanzará el régimen de chisporroteo controlado ya que habrá llamas en vez de micro-chispas (Figura 3-a)) generando mucha luz y a menudo acompañada de un fuerte ruido o habrá roturas del revestimiento (Figura 3-b)) o los dos efectos. Después, la corriente alcanzará a menudo su máximo en un intervalo desde 5,0 a 20,0 A en un tiempo de pocos minutos desde el punto de partida a voltaje cero y corriente cero. Pero el pico de corriente es mucho más ancho. Típicamente, la corriente permanece en un nivel superior después del pico inicial muy grande después de las condiciones del régimen de micro-chisporroteo controlado. Cuando hay llamas o roturas del revestimiento o incluso ambas cosas al mismo tiempo, entonces habrá muchos pequeños o incluso uno o algunos picos muy grandes y anchos que indican condiciones eléctricas inestables. Aparecerán un montón de grandes poros y de puntos o áreas donde al menos parte del revestimiento de la anodización es dañado o descompuesto. Puede aparecer incluso la combustión estable de las llamas. El revestimiento poroso puede alcanzar un espesor en el intervalo de 40 a 120 μm . Tiene a menudo una mala adherencia. La Figura 3 muestra los posibles desarrollos de corriente. La Figura 3-a) indica un proceso donde puede aparecer la combustión estable de llamas locales más grandes o una llama zonal sobre una pequeña o gran parte de la superficie metálica. La Figura 3-b) caracteriza un proceso donde puede aparecer primero una gran rotura local del revestimiento seguido de muchas pequeñas roturas.
- 20
- 25
- 30 El revestimiento de anodización preparado según la invención, especialmente según el régimen de micro-chisporroteo controlado, puede tener un espesor medio del revestimiento en el intervalo de 2 a 50 μm , preferiblemente en el intervalo de 5 a 40 μm , especialmente preferido en el intervalo de 8 a 25 μm .
- 35 Según una característica de la presente invención, la temperatura de la solución de anodización se mantiene (p. ej., enfriando) para que esté entre 0 °C y 70 °C, preferiblemente entre 5 °C y 60 °C, más preferido entre 10 °C y 50 °C, mucho más preferido entre 20 °C y 40 °C. Especialmente preferido es una temperatura en el intervalo de 12 °C a 48 °C, más preferido es una temperatura en el intervalo de 15 °C a 45 °C. Prácticamente, puede preferirse empezar la anodización a temperatura ambiente. Durante la anodización, la temperatura aumentará típicamente de forma continua de manera que pueda preferirse empezar cualquier enfriamiento, p. ej., enfriando la solución de anodización que circula por un intercambiador de calor, al introducir un intercambiador de calor en el depósito o enfriando el depósito, p. ej., con agua fría.
- 40
- 45 Las aleaciones de magnesio incluyen pero no se limitan a AM50A, AM60, AS41, AZ31, AZ31B, AZ61, AZ63, AZ80, AZ81, AZ91, AZ91D, AZ92, HK31, HZ32, EZ33, M1, QE22, ZE41, ZH62, ZK40, ZK51, ZK60 y ZK61. Sin embargo, el método y la composición según la invención pueden aplicarse a otros metales y aleaciones además de magnesio y aleaciones que contienen magnesio, por separado o de forma simultánea.
- 50 Puede haber un tratamiento de la superficie de la pieza a mecanizar con al menos una solución de limpieza, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución de limpieza y con al menos una solución desoxidante antes de poner en contacto la superficie con la solución de anodización. Entre ellas, puede haber al menos un aclarado con agua, especialmente con agua de calidad muy pura.
- 55 Puede haber un tratamiento de la superficie de la pieza a mecanizar con al menos un revestimiento adicional aplicado seleccionado del grupo constituido por revestimientos preparados a partir de una solución que contiene al menos un ácido o desde una solución alcalina que contiene, p. ej., al menos un silano, preparado a partir de una pintura, preparada a partir de una dispersión o solución que contiene al menos una resina, preparada a partir de una pintura en polvo y preparada a partir de metal depositado de forma no electrolítica como los revestimientos ricos en níquel después de la generación del revestimiento de anodización.
- 60
- 65 La composición única de la solución de anodización de la presente invención permite la creación de un excelente revestimiento de anodización, incluso en condiciones de chisporroteo. Según la Teoría de Oxidación con Plasma de un proceso de anodización, seguido y suplementado por el autor de la invención, cualquier proceso de anodización puede tener una etapa de formación de gel. Los tamaños de poro dependen de muchos parámetros, p. ej., del espesor del revestimiento, de la temperatura del electrolito (= solución de anodización) y de los parámetros eléctricos específicos (= régimen eléctrico).

Preferiblemente, la superficie metálica muestra un contenido de magnesio que puede ser al menos una aleación que contiene magnesio o al menos una aleación de magnesio o magnesio o una combinación de éstos. La capa que contienen polímero eléctricamente no conductor puede contener al menos un polímero orgánico o al menos un polifosfato o al menos un polímero que contiene silicio o al menos otro derivado de estos compuestos o una mezcla de estos polímeros por lo que al menos un polímero que contiene silicio se selecciona del grupo constituido por un silano, un silanol, un siloxano, un polisiloxano, un silicato amorfo, un "cristal líquido" como un silicato de sodio que puede estar en la base de al menos un hidróxido de metal alcalino junto con óxido de silicio, hidróxido de silicio, silicato o cualquier mezcla de éstos, un polímero en la base de óxido de silicio o de hidróxido de silicio o de ambos o al menos un (otro) derivado de estos compuestos. El polímero no conductor puede ser cualquier compuesto oligómero o polímero eléctricamente no conductor. Por tanto, su grado de polimerización puede ser a menudo bastante bajo o medio. Un polifosfato así como cualquier otro polímero presente durante la anodización puede formarse, al menos parcialmente, en la solución de anodización. La capa que contiene el polímero es generada especialmente por absorción sobre la superficie metálica.

Dicha anodización se realiza mediante el control del chisporroteo para que sea un micro-chisporroteo donde no hay preferiblemente rotura del revestimiento o preferiblemente ninguna generación de grandes poros, con la exclusión de las excepciones mencionadas. El texto "control" se refiere principalmente al control de las condiciones eléctricas junto con el control de la formación del revestimiento de anodización. La expresión "rotura del revestimiento" significa un punto o área donde la superficie metálica estaba ya revestida al menos parcialmente y donde la anodización causaba al menos una destrucción parcial.

Durante la anodización, se genera una capa de arcos de plasma y de gel que contiene micelas de gel. Las micelas de gel están presentes cuando se aplica corriente y cuando hay un campo eléctrico. La capacidad de alcoholes y silanoles de adsorberse sobre partículas de gel y estabilizar el gel se conoce de la teoría de los procesos de sol-gel, pero se desconoce en la tecnología de anodización. El proceso de estabilización del gel ayuda a impedir chispas grandes y permite construir revestimientos de anodización compactos con sólo unos pequeños poros o con poros predominantemente pequeños. Para la estabilización de las micelas de gel, pueden usarse moléculas de un cierto tamaño: P. ej., al menos un alcohol como pentanol, octanol y decanol, al menos un compuesto de silicio como un silanol, un siloxano y un polisiloxano así como cualquier mezcla de éstos. Las micelas de gel pueden mantenerse, al menos parcialmente, a distancia una micela de otra, p. ej., mediante la adición de al menos un agente estabilizante como al menos un alcohol, al menos un tensioactivo, su(s) derivado(s) o cualquier mezcla de éstos. Este agente estabilizante puede absorberse en las micelas y puede ayudar a mantener las micelas a distancia una de otra. Especialmente el, al menos uno, agente estabilizante ayuda a impedir el cierre de los canales al menos parcialmente entre las micelas durante la anodización. Más que esto, el campo magnético puede quizás participar en el efecto de generar micelas orientadas o de mantenerlas abiertas.

La energía térmica de dicho micro-chisporroteo se puede usar para formar y construir la capa de óxido sobre la superficie metálica. La energía del chisporroteo y las chispas puede llevar a la descomposición de hidróxidos que normalmente se forman durante la anodización y los hidróxidos se hacen reaccionar hasta óxidos que tienen una mejor resistencia a la corrosión y al desgaste que los hidróxidos. Por las micro-chispas, la capa de la anodización puede tener una ganancia de temperatura en el intervalo de 800 a 2.400 °C que puede causar la descomposición de la capa de gel o la oxidación de partes de la superficie metálica o ambos, al menos parcialmente. Esta capa de óxido no es un típico revestimiento de tipo cerámico ya que las temperaturas en la superficie del revestimiento no son suficientemente altas para sinterizar los óxidos sobre todo el revestimiento de la anodización. En muchos casos puede que no haya sinterización de los óxidos, mientras en otros casos puede haber puntos sinterizados o zonas sinterizadas u otras formas de empezar la sinterización. Este revestimiento de anodización puede contener una mezcla de fases seleccionadas del grupo constituido por óxidos, hidróxidos y fosfatos, por lo que el fosfato será a menudo al menos un ortofosfato. Con una densidad de corriente de aproximadamente 4 A/dm², no hay a menudo prácticamente ninguna sinterización de esta mezcla. Mientras que a 10 A/dm², va a verse a menudo un cierto comienzo de la sinterización o una más fuerte sinterización. Para el método según la invención, puede usarse una densidad de corriente preferiblemente en el intervalo de 0,01 A/dm² a ≤ 12 A/dm².

Era sorprendente que incluso sin ninguna adición de ningún compuesto de silicio pudiera alcanzarse un régimen de micro-chisporroteo controlado en aluminio y aleaciones de aluminio así como en magnesio y aleaciones de magnesio.

Preferiblemente, el chisporroteo se controla químicamente mediante la selección de compuestos adecuados, los contenidos de tales compuestos y las composiciones respectivas. El revestimiento debería ser generado preferiblemente con un proceso de micro-chisporroteo en el que las micelas del gel de revestimiento se mantengan esencialmente a distancia una de la otra sobre la superficie de la pieza metálica a mecanizar. Un proceso de este tipo mejorará con la adición de compuestos de estabilización que puedan absorberse en las micelas del gel de revestimiento y ayudar a mantener las micelas a distancia una de otra sobre la superficie de la pieza metálica a mecanizar porque impiden que se cierren los canales y huecos entre las micelas. Los compuestos como alcoholes o silanos pueden ser estabilizadores de este proceso.

La influencia de la composición en las condiciones de anodización: La composición de la anodización de la presente invención es alcalina, preferiblemente con un pH superior a 7. Aunque muchas bases se pueden usar para asegurar que el pH de la solución de anodización tiene el valor deseado, se prefiere usar una solución anodizante con un contenido de NaOH o KOH o un contenido de NaOH junto con KOH. De estos dos hidróxidos, el KOH es más preferido. Los experimentos han mostrado que los iones sodio y potasio se integran en los revestimientos de anodización de la presente invención. Aunque sin querer mantener ninguna teoría, se cree que la presencia de los iones sodio y potasio en una solución de anodizado de la presente contribuye a las excepcionales propiedades de la capa no conductora que contiene polímero y ayuda de forma significativa al inicio del micro-chisporroteo. Se ha encontrado que soluciones de anodización con iones potasio generan revestimientos de anodización significativamente mejores debido a chispas más pequeñas. Se ha encontrado que utilizando al menos una porción de KOH, NaOH o sus mezclas, es más fácil alcanzar el régimen de micro-chisporroteo que con otros hidróxidos. Más que esto, se ha encontrado que el régimen de micro-chisporroteo podía alcanzarse ya con un voltaje de aproximadamente 50 V o en otras condiciones de al menos 90 V o al menos 120 V, mientras que una adición de NH_4OH puede causar un voltaje de aproximadamente 500 V. Por ello, se prefiere usar el método según la invención con voltajes en el intervalo entre 100 y 300 V, más preferido en el intervalo de hasta 250 V, mucho más preferido en el intervalo de hasta 200 V. Voltajes especialmente en el intervalo de 100 a 250 V, preferiblemente en el intervalo de hasta 200 V, son especialmente preferidos ya que no se necesita un equipo especial debido a los elevados voltajes y protección requerida correspondiente y ya que los costes incluso del proceso se reducen significativamente. Pero estos voltajes mínimos dependen mucho de las condiciones y del tamaño de las superficies metálicas y de la conductividad eléctrica de la composición de anodización empleada. Para conseguir estos resultados, se prefiere además tener un mínimo de hidróxido de metal alcalino 0,2 M. Se ha observado experimentalmente que suponer que se logra el pH deseado, las concentraciones de hidróxido de metal alcalino mayores que 4 M pueden no ser deseables ya que la conductividad eléctrica de la solución puede reducirse hasta el punto en que se observa un excesivo calentamiento de la pieza a mecanizar.

El pentanol puede tener la mejor capacidad estabilizante en el grupo de los alcoholes primarios. El grupo amino en amino-metilpropanol aporta además la propiedad de solución tampón muy alcalina. Esta propiedad puede ser también importante para la composición de la composición de anodización de la presente invención. Sin embargo, es evidente para el experto en la técnica que también pueden usarse al menos un (otro) alcohol primario o cualquier otro alcohol como cualquier alcohol secundario o como cualquier alcohol terciario o cualquier mezcla de al menos dos alcoholes. Por ejemplo, este otro compuesto puede ser un alcohol con al menos un grupo amino, imino, amido o imido, o sus mezclas, puede usarse en la solución de anodización de la presente invención, especialmente amino-alquilalcoholes, imino-alquilalcoholes, amido-alquilalcoholes, imido-alquilalcoholes y cualquier mezcla de estos tipos de alcoholes.

Más que esto, el compuesto que contiene silicio incluido en un revestimiento de anodización mediante la presencia de un silano alcalino hidrolizado en la composición de anodización mejora la resistencia al desgaste.

Además, el tensioactivo o tensioactivos absorbidos en los poros del revestimiento de anodización muestra o muestran propiedades de un agente sellante y mejora o mejoran la resistencia a la corrosión.

Preferiblemente, el revestimiento de anodización tiene una composición que comprende al menos un compuesto metálico seleccionado de fosfato metálico, óxido metálico e hidróxido metálico por lo que el metal se selecciona de los elementos químicos contenidos en la superficie metálica, especialmente el metal o metales base, y que comprende adicionalmente al menos un compuesto oligómero o polímero y opcionalmente al menos un componente que contiene silicio como cualquier dióxido de silicio, al menos un fosfato que contiene un metal alcalino o mezclas de ellos. Los metales base y sus compuestos son preferiblemente aluminio, berilio, magnesio, titanio y sus correspondientes fosfatos, óxidos e hidróxidos. Aparte de los compuestos metálicos contenidos en la base del metal o metales base, pueden aparecer compuestos metálicos de al menos alguno de los otros constituyentes de los materiales metálicos de la superficie metálica, especialmente los compuestos reaccionados de los constituyentes metálicos, semimetálicos y no metálicos adicionales de las aleaciones y quizás, incluso, contenidos minoritarios o trazas reaccionadas de las impurezas. En casos en los que la superficie metálica o la composición de anodización o ambos contienen magnesio, el revestimiento puede tener una composición que comprende al menos un compuesto de magnesio seleccionado de fosfato de magnesio, óxido de magnesio e hidróxido de magnesio y que comprende adicionalmente al menos un polímero y opcionalmente al menos un componente que contiene silicio como cualquier dióxido de silicio, al menos un fosfato que contiene un metal alcalino o una mezcla de ellos. Mucho más preferido, puede tener una composición que comprende fosfato de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, al menos un polímero y al menos un compuesto reaccionado de al menos un silano. De forma favorable, puede tener una composición que comprende al menos 50 % en peso de al menos un compuesto de magnesio, preferiblemente al menos 60 % en peso, más preferido al menos 70 % en peso, especialmente al menos 80 % en peso o al menos 90 % en peso.

La resistencia a la corrosión de los revestimientos de anodización según la invención alcanzaron los muy elevados requisitos de la norma MIL-A-8625 F Tipo II que se define para materiales de aluminio, pero usado aquí para magnesio y aleaciones de magnesio también sin usar ningún pretratamiento de la superficie rica en magnesio excepto las etapas de limpieza, eliminación de la oxidación, decapado y aclarado antes de la anodización o sus

combinaciones o sus repeticiones y sin ningún tratamiento posterior después de la anodización como ningún sellante, ningún revestimiento de silano o ninguna pintura. Las condiciones se aplicaron de acuerdo con esta norma: Para un revestimiento de anodización con un espesor de aproximadamente 10 o aproximadamente 12 μm , la resistencia a la corrosión medida según esta norma alcanzó los requisitos de la norma sin ningunas condiciones especiales y sin ningún revestimiento adicional aplicado sobre el revestimiento de la anodización, aunque un tratamiento posterior después de la anodización como un sellante o una capa de pintura se usa siempre con otras soluciones de anodización ensayadas para poder alcanzar esta norma. Típicamente, todos los anodizados de magnesio y aleaciones de magnesio para ensayos de este tipo no generados según el método de esta invención alcanzan estas condiciones normalizadas sólo con un sellante adicional.

Un revestimiento de anodización según la invención que tiene un espesor en el intervalo de 8 a 30 μm , especialmente en el intervalo de 10 a 20 μm , generado en un proceso de anodización anódico formado en una superficie de magnesio o una aleación de magnesio que no se sella con otro revestimiento (corrosión sin revestir) tiene una resistencia a la corrosión menor que 1 % del área de corrosión en la superficie plana después de al menos 300 h o después de al menos 336 h de exposición en el ensayo de niebla salina con 5 % de NaCl según la ASTM D 117, preferiblemente menos de 1 % de corrosión en estas condiciones para un tiempo de exposición de al menos 360 h, de al menos 400 h, de al menos 480 h o de al menos 560 h. Los mejores revestimientos de anodización comparables conocidos por los autores de la invención formados sobre una superficie de magnesio o de una aleación de magnesio muestran una resistencia a la corrosión menor que 1 % del área de corrosión en la superficie plana después de hasta 240 h de exposición en el ensayo de niebla salina con 5 % de NaCl según la ASTM D 117, pero después de 300 h de tal ensayo el área corroída estaría ya muy por encima del 1 % de área de corrosión.

Era muy sorprendente que los revestimientos de anodización generados con el proceso según la invención mostraran una resistencia a la corrosión sin revestimiento mucho mejor, p. ej., para cualquier magnesio o aleación de magnesio sin ningún tratamiento posterior de la aleación de magnesio anodizada con un sellante como una solución que contiene silano o una pintura como un proceso de electroforesis que cualquier otro revestimiento de anodización sobre aleaciones de este tipo conocidas por el autor de la invención.

Era más sorprendente que con un proceso de esta invención los revestimientos de anodización generados con un micro-chisporroteo controlado donde no hay grandes chispas y esencialmente las chispas no producen rotura del revestimiento o que conduzcan a grandes poros tuviera un aspecto decorativo visual, homogeneidad y uniformidad excelentes en el magnesio o en las aleaciones de magnesio. Estos revestimientos según la invención formados sobre magnesio o aleaciones de magnesio eran, según se ensayó, al menos tan buenos como los revestimientos según la invención formados sobre aluminio o aleaciones de aluminio en lo que respecta al aspecto decorativo visual, homogeneidad, y uniformidad así como a la resistencia a la corrosión y a la adherencia de la pintura. Por tanto, este proceso es incluso excelente para el uso de superficies metálicas mixtas de magnesio y materiales de aluminio. Normalmente, los revestimientos de anodización se generan con una adición de compuestos no respetuosos con el medioambiente como al menos un fluoruro, al menos un compuesto de un metal pesado o sus mezclas. Más que esto, los revestimientos de este tipo se generan, a menudo, con una solución anodizante que muestra una cantidad de amonio que puede llevar a olor desagradable del baño y de las piezas a mecanizar revestidas de manera que se prefiere un equipo especial, incluso debido a los compuestos no respetuosos con el medioambiente generados en el proceso. Típicamente, las soluciones de anodización de magnesio y de aleaciones de magnesio sin un alto contenido de compuestos no respetuosos con el medioambiente como fluoruro o compuestos de metales pesados o sus mezclas llevan a 1. rotura del revestimiento o grandes poros o ambas cosas a la vez, 2. baja resistencia a la corrosión así como 3. revestimientos porosos y heterogéneos o llevan incluso a problemas para generar cualquier revestimiento como típicamente fluoruro, compuestos de metales pesados como cromo, molibdeno o circonio tienen que estar presentes en la composición de anodización en el proceso de anodización. Si hay sólo un bajo contenido de tales compuestos poco respetuosos con el medioambiente, se ha observado que la calidad del revestimiento se reduce de forma significativa en comparación con los revestimientos bien anodizados.

Era sorprendente que pudiera generarse la alta calidad de los revestimientos de anodización en un proceso de bajo coste industrialmente aplicable, que llevaba especialmente a una gran resistencia a la corrosión, sin la adición de ningún compuesto no respetuoso con el medioambiente o compuestos que pudieran generar olor y compuestos no respetuosos con el medioambiente durante la anodización. Una baja adición de compuestos de este tipo no respetuosos con el medioambiente puede llevar a una ligera mejora de la dureza y de la resistencia al desgaste, pero no de la resistencia a la corrosión del revestimiento.

Era sorprendente que incluso sin ninguna adición de ningún compuesto de silicio pudiera alcanzarse un régimen de micro-chisporroteo controlado en aluminio y aleaciones de aluminio así como en magnesio y aleaciones de magnesio.

Ejemplos y Ejemplos Comparativos

Ejemplos 1 a 13: Preparación de las soluciones de anodización 1 a 20 y de las pruebas de la anodización:

Se disolvió una cantidad de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua. A esta solución, se añadió una cantidad de una solución al 95 % en peso de amino-metilpropanol y se mezcló a fondo. Después, a esta solución se añadió KOH y de nuevo se mezcló a fondo. Además de esto, a esta solución se añadió una cantidad de un tensioactivo como Brij® 97, un producto de Aldrich. Por último, se añadió agua para ajustar la solución a 1 litro de la solución anodizante de la presente invención. En alguno de estos ejemplos, se añadió un silano alcalino como una solución previamente hidrolizada, parcialmente en vez de amino-metilpropanol. En algunos ejemplos, el alcohol, el tensioactivo, el silano o sus combinaciones fueron reemplazados parcial o totalmente por otro compuesto correspondiente. Los datos de contenido indicaban la cantidad de componentes sólidos excepto para los alcoholes.

- 10 Tabla 1: Composiciones y valores de pH de las soluciones acuosas de anodización de los ejemplos según la invención con el contenido de los constituyentes disueltos anteriormente mencionados en g/l

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na_2HPO_4	92,2	89,0	66,8	50,1	90,0	90,0	95,0	50,1	50,1	66,8
KOH	31,0	30,0	22,5	16,9	30,0	30,0	40,0	40,0	40,0	50,0
amino-metilpropanol	15,5	35,0	26,3	19,7	19,7	0	0	15,5	15,5	15,5
Brij® 97	0,20	0,20	0,15	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
aminopropilsilano	0	0	0	0	0	20	40	40	20	0
pH	11,2	11,5	11,2	11,0	11,2	11,5	11,8	12,0	12,2	12,5

Ejemplo nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Na_2HPO_4	70,5	70,5	70,5	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
KOH	35,0	35,0	35,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
amino-metilpropanol	17,0	17,0	0	19,7	9,7	0	19,7	0	0	0
trietanolamina	0	0	0	0	10,0	19,7	0	0	0	0
Brij® 97	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10	0	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo no iónico	0	0	0	0	0	0	0,10	0	0	0
aminopropilsilano	0	20	20	0	0	0	0	20	10	0
ureidopropilsilano	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20
pH	11,5	11,8	11,5	11,1	11,4	11,7	11,1	11,5	11,5	11,5

- 15 La anodización se realizó en un depósito de laboratorio con un electrodo de acero inoxidable (SS316) como cátodo y con corriente continua. La anodización se realizó con un régimen de micro-chisporroteo controlado como se describe en la memoria descriptiva general. En la mayoría de los ensayos, la densidad de corriente media de un proceso de anodización singular estaba en el intervalo de 3,8 a 5,2 A/dm². Las composiciones de los revestimientos generados de la tabla en aleaciones de magnesio AM50, AM60, AZ31, AZ80, AZ91 y ZK60 así como en aleaciones de aluminio AI5053 y AI6061 con buenos o incluso excelentes resultados dependiendo de la composición de anodización. Las aleaciones de magnesio mostraron revestimientos de anodización significativamente mejores preparados con estas soluciones de anodización más alcalinas que las aleaciones de aluminio. Paralelo a esto, se ensayaron algunas composiciones correspondientes similares a las composiciones anteriormente mencionadas pero con un pH de 7,5 a 8,5 con la aleaciones de aluminio AI5053 y AI6061. Especialmente para las muestras de magnesio, el revestimiento de la anodización era de una calidad visual excelente. Los resultados en la aleaciones de aluminio eran mejores cuando se usaba un pH en el intervalo de 7,5 a 8,5. Se encontró que se generaban mejores resultados de resistencia a la corrosión y de calidad visual de revestimiento con composiciones que muestran un mayor contenido de al menos un compuesto que contiene fósforo. Para los ejemplos con un contenido de Na_2HPO_4 de más de 80 g/l, todas las muestras de aleaciones de magnesio excepto de ZK60 mostraban, de un espesor del revestimiento de la anodización de aproximadamente 20 µm, una resistencia a la corrosión sin revestimiento de al menos 336 horas del ensayo de niebla salina según ASTM D 117 y una resistencia a la corrosión de las muestras pintadas con aproximadamente 75 µm de pintura aerospacial, de un espesor del revestimiento de la anodización de aproximadamente 10 µm, una resistencia a la corrosión de al menos 1.000 horas del ensayo de niebla salina según ASTM D 117, por lo que en todos los casos no mostrando ningún defecto de corrosión.

35 Ejemplo Comparativo 21 y Ejemplo 22: Resistencia a la corrosión de los revestimientos de anodización

Ejemplo comparativo 21: Dos paneles de aleaciones de magnesio AZ31 se limpiaron en una solución de limpieza alcalina. El primer panel se revistió en una solución de anodización de la técnica anterior descrita en MIL-M-45202 Tipo II durante 10 minutos. Esta solución se basa en cromato, ácido fosfórico y fluoruro.

Ejemplo 22: El segundo panel se revistió con la solución de anodización del ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm².

- 45 Ambos paneles se ensayaron con niebla salina del 5 % según la ASTM D 117: La primera muestra estaba muy corroída ya después de 110 horas. El segundo panel mostraba menos del 1 % de corrosión después de 336 horas.

Ejemplo 23 y ejemplo comparativo 24: Resistencia a la corrosión y adherencia de la pintura del revestimiento de

anodización:

Ejemplo 23: Un panel de aleación de magnesio AZ31 se anodizó en la solución de anodización del ejemplo 1 de la presente invención durante 5 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm². El panel se revistió después con una imprimación estándar sobre la base de cromato de estroncio de 25 µm de espesor y después se pintó con una capa final de poliuretano de 40 µm de espesor mediante pulverización según las normas MIL-PRF-85582 D Clase C2 y MIL-PRF-85285. Después se ensayó en niebla salina del 5 % según el ensayo de niebla salina de la ASTM D 117 durante 1.000 horas. El panel mostró después de una exposición de 1.000 h resultados de U ≤ 1 de lo escrito.

Ejemplo comparativo 24: Un panel de aleación de magnesio AZ31 se anodizó en la solución de anodización como se describe en la norma MIL-M-45202 Tipo II durante 5 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm². El panel se revistió después con una imprimación estándar sobre la base de cromato de estroncio de 25 µm de espesor y después se pintó con una capa final de poliuretano de 40 µm de espesor mediante pulverización según las mismas normas de aviación MIL-PRF-85582 D Clase C2 y MIL-PRF-85285. Después, se ensayó en niebla salina del 5 % según el ensayo de niebla salina de la ASTM D 117 durante hasta 1.000 horas. El panel mostró ya, después de 1.000 h, resultados de U ≥ 5 de lo escrito.

Ejemplo 25: Resistencia a la corrosión de las estructuras híbridas anodizadas:

Los paneles fundidos a presión de aleación de magnesio AZ91 se unieron soldándolos con hojas laminadas en caliente de aleación de magnesio AZ31. Las muestras unidas se limpiaron en una solución alcalina de limpieza y después se anodizaron con la solución de anodización del Ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C a una densidad de corriente de entre 2 y 8 A/dm².

Los paneles fundidos a presión de aleación de aluminio A356 se unieron soldándolos con hojas laminadas de aleación de aluminio A2219. Los paneles unidos se revistieron con ácido crómico anodizando según la MIL-A-8625 F Tipo I Clase 1 y después se sellaron con una solución diluida de ácido crómico.

Ambas estructuras híbridas se pintaron después con una imprimación acuerdo con la MIL-PRF-23377 H y se cubrieron de acuerdo con la MIL-PRF-85285 D. El espesor total de estas capas de pintura era de 70 ± 15 micrometros.

Las estructuras híbridas se ensayaron en niebla salina del 5 % de acuerdo con la ASTM 117 D durante 1.000 horas. Después del ensayo, se inspeccionaron visualmente las estructuras híbridas. Ambas estructuras híbridas mostraron el aspecto original sin ninguna corrosión, sin ninguna pérdida de pintura y sin ninguna formación de ampollas que pudiera verse. Por tanto, se llegó a la conclusión de que las estructuras híbridas fabricadas de aleaciones de magnesio respectivamente de aleaciones de aluminio cumplían los elevados requisitos de resistencia a la corrosión. Es sorprendente que las aleaciones de magnesio pudieran alcanzar una tan elevada resistencia a la corrosión aunque no fueron revestidas con ningún sellante antes del revestimiento con una imprimación y una capa final. Más que esto, era sorprendente que las diferentes aleaciones de magnesio que tenían un potencial electroquímico diferente no se corroyeran en la cara de contacto entre ellas, incluso durante el ensayo de niebla salina de 1.000 horas.

Ejemplo 26: Protección galvánica contra la corrosión de estructuras híbridas anodizadas.

Los paneles fundidos a presión de hojas laminadas en caliente de aleación de magnesio AZ91 y de aleación de magnesio AZ31 se limpiaron en una solución alcalina de limpieza y después se anodizaron con la solución de anodización del Ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C a una densidad de corriente de entre 2 y 8 A/dm².

Ambas muestras fueron pintadas con una imprimación según la MIL-PRF-23377 H y después fueron revestidas en la parte superior según la MIL-PRF-85285 D. El espesor total de estas capas de pintura era de 70 ± 15 micrometros.

Después, las muestras revestidas se unieron mediante pernos de acero galvanizado sin aplicación de ningún sellante ni de ningún material aislante sobre la superficie de las aleaciones de magnesio y de acero galvanizado.

La estructura híbrida se ensayó en niebla salina del 5 % de acuerdo con la ASTM 117 D durante 1.000 horas. Después del ensayo, la estructura híbrida se descomponía y se inspeccionaba visualmente. Ambos componentes de la estructura híbrida mostraban el aspecto original sin ninguna corrosión, sin ninguna pérdida de pintura y sin ninguna formación de ampollas. Por tanto, se llegó a la conclusión de que las estructuras híbridas fabricadas a partir de aleaciones de magnesio, incluso allí donde se unían con los pernos de acero galvanizado que tenían un potencial electroquímico significativamente diferente, cumplían los estrictos requisitos de resistencia a la corrosión. Más que esto, es sorprendente que las aleaciones de magnesio pudieran alcanzar tal elevada resistencia a la corrosión aunque las áreas de unión no estuvieran revestidas con ningún sellante ni ningún material aislante antes de revestir con una imprimación y una capa final.

REIVINDICACIONES

1.- Un método de tratamiento de la superficie de una pieza metálica a mecanizar con al menos en una parte de la superficie metálica un material anodizable por lo que el método comprende las etapas de :

- a) proporcionar una superficie que comprende al menos parcialmente magnesio y/o aleación de magnesio;
- b) poner en contacto dicha superficie metálica con una solución anodizante que comprende :
 - i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;
 - ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
 - iii. al menos un tensioactivo; y
 - iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de ellos;
- c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución de anodización; y
- d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha la solución de anodización que sea una corriente alterna, una corriente continua o una corriente pulsada en cualquier manera,
- e) en donde una capa que contiene al menos un polímero no conductor se genera en la superficie metálica en la etapa más temprana de la anodización,
- f) en donde la capa no conductora que contiene polímero en la superficie metálica proporciona una contribución esencial en el inicio de la formación de arcos de microplasma,
- g) en donde la capa no conductora que contiene polímero es transformada en una capa de gel en la que micelas de gel están orientadas según el campo electromagnético,
- h) en donde arcos de microplasma se generan durante la anodización, por lo que los arcos de microplasma son proporcionados como régimen de micro-chisporroteo controlado,
- i) en donde no hay esencialmente rotura del revestimiento o en donde no hay esencialmente formación de grandes poros, de manera que los poros son muy pequeños y, típicamente, no son visibles a simple vista en la superficie del revestimiento de anodización, excepto en los casos en que impurezas o heterogeneidades en la superficie metálica causan una rotura o la formación de un gran poro o ambas cosas a la vez,
- j) en donde las micelas de gel se mantienen, al menos parcialmente, a distancia una de otra,
- k) en donde hay canales o huecos más o menos dirigidos perpendiculares a la superficie metálica entre al menos alguna de las micelas,
- l) en donde a estos canales o huecos se les impide, al menos parcialmente, cerrarse durante la anodización y
- m) en donde la capa de la anodización se forma durante la anodización por descomposición de la capa de gel y por oxidación de partes de la superficie metálica.

2.- El método de la reivindicación 1, en donde dicha pieza a mecanizar se usa como un ánodo para corriente continua o como un electrodo para corriente alterna.

3.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde hay un tratamiento de la superficie de la pieza a mecanizar con al menos una solución de limpieza, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución de limpieza y con al menos una solución desoxidante antes de poner en contacto la superficie con la solución de anodización.

4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes por el que se puede haber aplicado al menos una solución de aclarado antes o después de la aplicación de la solución de anodización.

5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicha corriente tiene una densidad media menor que 4 A/dm^2 o menor que 6 A/dm^2 en todo el proceso de anodización de dicha superficie metálica.

6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente la etapa: e. durante dicho paso de una corriente eléctrica, mantener dicha solución de anodización a una temperatura entre 0°C y 60°C .

7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde se prepara un revestimiento con un espesor medio del revestimiento en el intervalo de 1 a $100 \mu\text{m}$.

8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que se aplica adicionalmente al menos un revestimiento seleccionado del grupo constituido por revestimientos preparados a partir de una solución que contiene al menos un ácido o a partir de una solución alcalina que contiene, p. ej., al menos un silano; preparado a partir de una pintura, preparado a partir de una dispersión o solución que contiene al menos una resina, preparado a partir de una pintura en polvo y preparado a partir de metal depositado sin electrodos como los revestimientos ricos en níquel.

9.- Un revestimiento de anodización producido por un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5 10.- El revestimiento según la reivindicación 9 que tiene una composición que comprende al menos un metal fosfato, al menos un metal óxido, al menos un metal hidróxido y al menos un polímero, por el que al menos un metal se selecciona a partir de los metales contenidos en la superficie metálica.

Fig. 1:

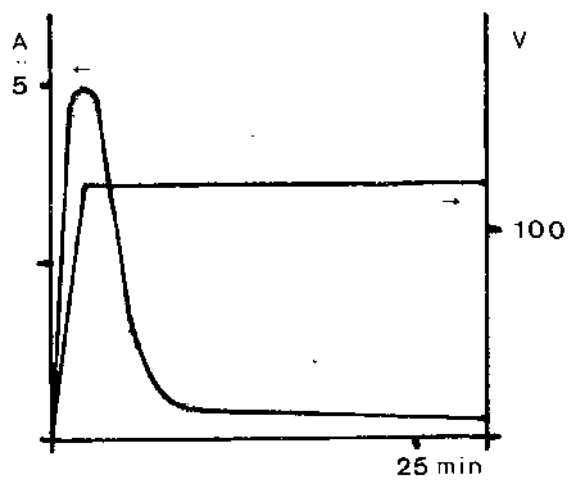


Fig. 2:

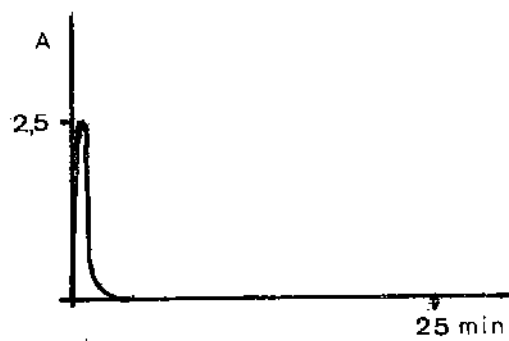


Fig. 3:

