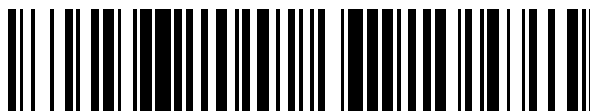


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 658**

51 Int. Cl.:

C23C 22/06	(2006.01) C23C 22/77	(2006.01)
C23C 22/12	(2006.01) C23C 22/60	(2006.01)
C23C 22/17	(2006.01) C23C 22/83	(2006.01)
C23C 22/20	(2006.01)	
C23C 22/73	(2006.01)	
C25D 3/00	(2006.01)	
C25D 3/02	(2006.01)	
C25D 11/00	(2006.01)	
C25D 11/38	(2006.01)	
C23C 22/82	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010** **E 10721503 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2576861**

54 Título: **Proceso para la formación de capas de protección frente a la corrosión sobre superficies metálicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.01.2015

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

HOFMANN, UDO y
KRENZEL, VOLKER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 526 658 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

Proceso para la formación de capas de protección frente a la corrosión sobre superficies metálicas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de capas de protección frente a la corrosión esencialmente libres de cromo (VI) sobre superficies de cinc, aluminio o magnesio y también sobre aleaciones de estos metales.

10 Antecedentes de la invención

El uso de capas de conversión para incrementar la acción protectora de sistemas catódicos de protección frente a la corrosión y como capa de imprimación para barnices y pinturas se conoce desde hace tiempo. Además de los métodos de fosfatación, se ha establecido el método de cromado de las superficies, en particular para sustratos que contienen cinc, aluminio y magnesio.

En este caso, la superficie a tratar se expone a una solución de tratamiento cuyos componentes esenciales son compuestos de cromo (VI). Por tanto, la capa de conversión producida también contiene iones de cromo (VI). Las capas cromadas en general presentan una buena protección frente a la corrosión y buenas propiedades decorativas. Una desventaja del uso de soluciones que contienen cromo (VI) o recubrimientos que contienen cromo (VI) son las propias toxicológicas de los compuestos de cromo (VI). Por tanto, el uso de capas de conversión que contienen cromo (VI) está enormemente restringido, por ejemplo, por la directiva de la EC 2000/53/EC (directiva EC de vehículos antiguos).

Como alternativa a soluciones de cromado, se han propuesto soluciones de tratamiento ácido que contienen cromo (III), que, en contraste con el cromado, en general se denominan "pasivaciones" o "soluciones de pasivado". Estas soluciones de tratamiento están constituidas esencialmente, como se ha propuesto por ejemplo en el documento DE 196 15 664 A1, por una sal de cromo (III) en una solución ácida mineral, un ácido dicarboxílico o ácido hidroxicarboxílico y una sal de cobalto. Dichos procesos conocidos como "pasivaciones de película gruesa" se emplean a temperaturas elevadas, a 40-60 °C aproximadamente, para conseguir un espesor de la capa de pasivado suficiente para la protección frente a la corrosión sobre superficies de cinc. La necesidad de realizar los procesos a una temperatura por encima de temperatura ambiente es el resultado de la poca reactividad característica de los iones de cromo (III) en contraste con los iones de cromo (VI). Por razones económicas en general no es viable un incremento significativo de los tiempos de reacción como alternativa al incremento de la temperatura.

Como alternativa, se pueden producir capas de conversión negras sin Cr (VI) sobre capas de aleaciones de cinc-níquel por tratamiento con soluciones ácidas que contienen cromo (III) que además contienen oxoácidos de fósforo, como se describe en el documento de Estados Unidos 5.415.702. En este proceso, se forman capas de conversión negras homogéneas que tienen buenas propiedades decorativas.

El documento WO 03/05429 describe una capa de conversión similar que también se produce usando una solución de tratamiento ácida que contiene cromo (III), que además contiene iones fosfato. Esta superficie también tiene buenas propiedades decorativas, pero sin etapas de tratamiento posterior adicionales, tales como el sellado, no consigue propiedades de protección frente a la corrosión satisfactorias.

El documento EP 1.484.432 A1 describe soluciones de pasivado negras que contienen cromo (III) que contienen iones de cromo (III) y nitrato, además de ácidos carboxílicos tales como ácido tartárico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido malónico o ácido adipico para superficies de aleaciones de cinc. Para mejorar la protección frente a la corrosión, las superficies tratadas con las soluciones se han de someter a un sellado posterior. Las soluciones de tratamiento se emplean a temperaturas por encima de la temperatura ambiente normal.

El documento de Estados Unidos 2004/0156999 asimismo describe un proceso para el pasivado negro de superficies de aleaciones de cinc. Las soluciones de tratamiento contienen iones de cromo (III) y aniones que contienen fósforo además de nitrato y un ácido carboxílico orgánico. Los ejemplos proporcionados para los ácidos carboxílicos orgánicos son ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido glicérico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido malónico, ácido succínico, ácido oxálico y ácido glutárico.

Esencialmente, en la producción de las capas protectoras se realizan las siguientes etapas del proceso: activación de la superficie metálica, producción de la capa de conversión en un baño de pasivado ácido, extracción del líquido agresivo del baño de pasivado de la superficie por medio de una o más operaciones de aclarado, secado y aplicación de un sellante adicional o post-inmersión en una solución de post-inmersión y secado.

Este procedimiento tiene la desventaja de que se forma agua residual de aclarado contaminada con cantidades considerables de metales pesados y posiblemente con agentes de complejación y se ha de eliminar o tratar una forma complicada y costosa.

Debido a estas desventajas, recientemente se han realizado esfuerzos para el desarrollo de procesos "sin aclarado". En este caso, esencialmente se aplican capas de conversión que contienen un componente metálico que incrementa el pasivado, por ejemplo, cromo, titanio o circonio, y también un componente de formación de película compuesto de un polímero orgánico. Estos procesos se usan predominantemente para el tratamiento de superficies de aluminio. Con frecuencia también se describen procesos de fosfatación "sin aclarado" junto con polímeros de formación de películas.

Así, por ejemplo, el documento de Estados Unidos 6.117.251 describe una solución acuosa que contiene óxido de cinc, ácido fosfórico, alcohol polivinílico y una sal metálica adicional para la fosfatación con cinc de superficies metálicas.

Estos procesos únicamente tienen un uso muy limitado para superficies de cinc, aluminio y magnesio puesto que, aunque forman películas embebidas en una matriz orgánica, no se forma una capa cerrada de óxido de cromo o una capa superficial de óxido metálico mixto, como sería necesario para una protección satisfactoria frente a la corrosión.

Descripción de la invención

Un objetivo de la invención es proporcionar un proceso para el pasivado sin cromo (VI) de superficies metálicas de cinc, aluminio o magnesio y también aleaciones de los metales, por medio del cual a las superficies se les confieren buenas propiedades de protección frente a la corrosión al tiempo que se obtiene agua de aclarado no contaminada.

Este objetivo se consigue mediante un proceso para la formación de capas de protección frente a la corrosión sobre superficies de cinc, aluminio o magnesio y también aleaciones de los metales, que comprende las siguientes etapas:

i) la puesta en contacto de la superficie de los metales o aleaciones metálicas mencionadas con una solución que comprende

iones de cromo (III),

iones metálicos seleccionados entre el metal de superficie o la aleación del metal de superficie

y al menos un agente de complejación seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcoholes, aminas y éteres,

en el que la solución de tratamiento tiene un pH de 1,0 a 4,0,

ii) a continuación la puesta en contacto directo de la superficie de los metales mencionados con una solución que comprende

iones de cromo (III),

iones metálicos seleccionados entre el metal de superficie o la aleación del metal de superficie

y al menos un agente de complejación seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcoholes, aminas y éteres,

en el que la solución de tratamiento tiene un pH de 3,0 a 12,0.

El proceso para la formación de capas de protección frente a la corrosión sobre las superficies metálicas y de aleaciones metálicas mencionado se caracteriza por que la superficie metálica se pasiva en la primera etapa del proceso y en la segunda etapa se realiza un tratamiento posterior en una solución que tiene aproximadamente la misma composición. El tratamiento posterior fija la capa de pasivado sobre la superficie metálica y así da lugar a una protección duradera frente a la corrosión. Puesto que se emplean soluciones que tienen esencialmente la misma composición en ambas etapas, se puede prescindir de la operación de aclarado que es absolutamente necesaria en los procesos de la técnica anterior entre las etapas de tratamiento para evitar el arrastre y conseguir una buena protección frente a la corrosión. La operación de aclarado necesaria en procesos conocidos da lugar a agua residual que está contaminada con iones de metales pesados y otros compuestos químicos y se ha de eliminar y purificar a unos costes considerables y da lugar a la polución del medio ambiente.

El proceso de la invención posibilita por primera vez el uso de soluciones que tengan una composición esencialmente idéntica tanto para el pasivado como para el tratamiento posterior sin que la protección frente a la corrosión de la superficie se vea afectada de forma perjudicial.

El ajuste selectivo de diferentes valores de pH de las soluciones en las dos etapas permite controlar la función de las soluciones de tratamiento que de por sí son idénticas.

La solución de tratamiento usada en la etapa 1, que está constituida esencialmente por una sal de cromo (III) y un agente de complejación para el metal de cinc, magnesio o aluminio o una de sus aleaciones, se ajusta a un pH de 1,0 a 4,0, preferentemente de 1,2 a 3,0, lo más preferentemente de 1,5 a 2,5. Dependiendo del pH inicial de la solución, se pueden usar ácidos o bases para este fin. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico son particularmente adecuados como ácidos. Como bases se prefiere el uso de hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH y KOH.

Se pueden añadir iones de cromo (III) a las soluciones de tratamiento de las etapas de tratamiento 1 y 2, bien en forma de sales inorgánicas de cromo (III) tales como sulfato básico de cromo (III), hidróxido de cromo (III), dihidrogenofosfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), nitrato de cromo (III), sulfato de potasio y cromo (III), o bien sales de cromo (III) de ácidos orgánicos, por ejemplo, metanosulfonato de cromo (III), citrato de cromo (III), o se generan por reducción de compuestos de cromo (VI) adecuados en presencia de agentes reductores adecuados. Los compuestos de cromo (VI) adecuados son, por ejemplo, óxido de cromo (VI), cromatos tales como cromato de sodio o de potasio, dicromatos tales como dicromato de sodio o de potasio. Los agentes reductores adecuados para la generación *in situ* de iones de cromo (III) son, por ejemplo, sulfitos tales como sulfito sódico, dióxido de azufre, fosfitos tales como hipofosfito sódico, ácido fosfónico, peróxido de hidrógeno, metanol, ácido glucónico. También se pueden añadir iones de cromo (III) en forma de mezcla de una sal inorgánica de cromo (III), una sal de cromo (VI) y un agente reductor adecuado.

Ambas soluciones de tratamiento contienen iones de cromo (III) en una cantidad de 0,5 a 10 g/l, preferentemente de 2 y 6 g/l y lo más preferentemente de 2,5 a 3,5 g/l.

La solución de tratamiento de la etapa 1 en general tiene una temperatura de 10 a 40 °C, preferentemente de 20 a 30 °C.

El tiempo de tratamiento en la solución de tratamiento preferentemente está en el intervalo de 10 a 600 segundos, más preferentemente de 20 a 120 segundos, lo más preferentemente de 30 a 90 segundos.

En una realización preferida del proceso, el tratamiento de pasivado se favorece conectando el sustrato en forma de cátodo en la solución de pasivado. Aquí, la densidad de corriente catódica sobre el sustrato preferentemente está en el intervalo de 0,05 a 10 A/dm², más preferentemente de 0,1 a 5 A/dm², lo más preferentemente de 0,1 a 3 A/dm².

Se presupone que, en la primera etapa, la reacción de pasivado mediante las especies que contienen cromo (III) en la solución de tratamiento se produce preferentemente de forma significativa a los valores de pH muy ácidos establecidos. En consecuencia, en esta etapa se forma una capa de pasivado impermeable de manera muy fiable sobre toda la zona de la superficie metálica de cinc, magnesio o aluminio o sus aleaciones. No obstante, esta capa todavía no es particularmente duradera, en particular tiene poca resistencia a tensiones mecánicas.

Por tanto en la primera etapa se fija la capa de pasivado formada y se hace duradera en la segunda etapa.

La solución de tratamiento en la etapa 2 asimismo está constituida esencialmente de una sal de cromo (III) y un agente de complejación para el metal de cinc, magnesio o aluminio y también para sus aleaciones. Esta solución se ajusta a un pH de 2,0 a 12,0, preferentemente de 3,0 a 7,0, lo más preferentemente de 3,5 a 5,0. Dependiendo del pH inicial de la solución, para este fin se pueden usar ácidos o bases. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico son particularmente adecuados como ácidos. Como bases se prefiere el uso de hidróxidos de metales alcalinos, en particular NaOH y KOH.

La solución de tratamiento de la etapa 2 en general tiene una temperatura de 10 a 70 °C, preferentemente de 40 a 60 °C.

El tiempo de tratamiento en la solución de tratamiento preferentemente está en el intervalo de 5 a 600 segundos, más preferentemente de 8 a 120 segundos, lo más preferentemente de 10 a 90 segundos.

En la segunda etapa, el componente de pasivado de la solución de tratamiento realmente no desempeña ningún papel, de manera que el proceso se puede modificar mediante la solución en la segunda etapa que inicialmente únicamente está constituida por el agente de complejación y acercando la composición de la solución de tratamiento de la etapa 1 y la etapa 2 sólo durante el transcurso del proceso de producción como consecuencia del arrastre.

Se presupone que, en la segunda etapa, de forma significativa y preferente se produce la reacción de fijación mediante los agentes de complejación en la solución de tratamiento a los valores de pH menos ácidos, neutros o alcalinos establecidos. En consecuencia, la capa de pasivado aplicada previamente sobre toda la zona de la superficie metálica se fija de forma duradera en esta etapa. Sobre la superficie se forma una capa de protección frente a la corrosión duradera que soporta tensiones mecánicas y de otro tipo durante periodos de tiempo prolongados únicamente como consecuencia de esta etapa.

El cinc, magnesio o aluminio o sus aleaciones se pueden depositar electroquímicamente sobre un sustrato o se pueden aplicar mediante otros métodos tales como galvanización en caliente o tratamiento del material del artículo a tratar. Dichos procesos son conocidos por los expertos en la materia.

- 5 Las soluciones convencionales de pasivado sin cromo (VI) para superficies que contienen cinc en general comprenden una fuente de iones de cromo (III) y uno o más agentes de complejación. Dichas soluciones son conocidas por los expertos en la materia. El pH de las soluciones de tratamiento en general es inferior a 2.

- 10 En las dos etapas del proceso de la invención, el agente de complejación está seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcoholes, éteres y aminas.

- 15 Los agentes de complejación adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido hexanocarboxílico, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido acetilsalicílico, ácido benzoico, ácido nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitrobenzoico, ácido tetrahidrofurano-2-carboxílico, ácido sórbico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido etilendinitrilotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilendiaminopentaacético, ácido nitrilotriacético, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido málico, ácido ascórbico, ácido láctico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido gálico, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol y glicoléteres.

La cantidad de todos los agentes de complejación en cada una de las dos soluciones de tratamiento es, en cada caso, de 0,75 a 200 g/l, preferentemente de 5 a 100 g/l, lo más preferentemente de 10 a 50 g/l.

- 25 Cuando la superficie a tratar está constituida por cinc o una aleación de cinc, las dos soluciones de tratamiento contienen un compuesto de cinc soluble en agua en una cantidad, en cada caso, de 0,75 a 200 mmol/l, preferentemente de 3 a 100 mmol/l, lo más preferentemente de 10 a 40 mmol/l.

- 30 Cuando la superficie a tratar está constituida por magnesio o una aleación de magnesio, las dos soluciones de tratamiento contienen un compuesto de magnesio soluble en agua en una cantidad, en cada caso, de 2 a 210 mmol/l, preferentemente de 8 a 75 mmol/l, lo más preferentemente de 12 a 40 mmol/l.

- 35 Cuando la superficie a tratar está constituida por aluminio o una aleación de aluminio, las dos soluciones de tratamiento contienen un compuesto de aluminio soluble en agua en una cantidad, en cada caso, de 1,8 a 185 mmol/l, preferentemente 7,5 a 85 mmol/l, lo más preferentemente 11 a 40 mmol/l.

- 40 Los dos baños en las etapas de tratamiento 1 y 2 opcionalmente contienen una fuente de iones fluoruro que está seleccionado del grupo que consiste en NaF, KF, NH_4F , NaHF_2 , KHF_2 y NH_4HF_2 . Los iones fluoruro se añaden en una cantidad, en cada caso, de 0,001 a 10 g/l, preferentemente de 0,01 a 5 g/l y lo más preferentemente de 0,05 a 2 g/l.

- 45 Los dos baños en las etapas de tratamiento 1 y 2 opcionalmente contienen una fuente de iones cloruro que está seleccionado del grupo que consiste en NaCl, KCl y NH_4Cl . Los iones cloruro se añaden en una cantidad, en cada caso, de 0,01 a 20 g/l, preferentemente de 0,1 a 10 g/l y lo más preferentemente de 0,5 a 5 g/l.

- 50 Un componente opcional adicional en los dos baños de las etapas de tratamiento 1 y 2 son compuestos fosfato, con al menos un compuesto fosfato que está seleccionado del grupo que consiste en ácido ortofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metafosfórico, las sales de estos ácidos, los ésteres de estos ácidos que tienen radicales orgánicos que tienen hasta 12 átomos de carbono y mezclas de estos compuestos. El compuesto fosfato se añade en una cantidad, en cada caso, de 0,5 a 100 g/l, preferentemente de 3 a 50 g/l y lo más preferentemente de 5 a 20 g/l.

- 55 Para incrementar la protección frente a la corrosión, a las dos soluciones de tratamiento en las etapas de tratamiento 1 y 2 opcionalmente se les añade un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si. Estos elementos se pueden añadir en forma de sales o en forma de aniones complejos o los ácidos correspondientes de estos aniones, por ejemplo, ácido hexafluorobórico, ácido hexafluorosilícico, ácido hexafluorotitanico o ácido hexafluorocircónico, ácido tetrafluorobórico o ácido hexafluorofosfórico o sus sales.

- 60 El proceso de la invención se puede usar en muchos sistemas de pasivado. Se consiguen excelentes valores de protección frente a la corrosión para pasivaciones negras cuando a cada uno de los baños en las etapas de tratamiento 1 y 2 se le añade sales solubles de cobalto en una cantidad, en cada caso, de 0,2 a 3 g/l, preferentemente de 0,5 a 1 g/l.

- 65 Para el tratamiento posterior, el sustrato que se ha tomado de la solución de tratamiento 2 se seca sin aclarado previo. El secado se puede realizar, por ejemplo, en un tambor. Los residuos de la solución de tratamiento 2 adheridos al tambor se pueden retirar por medio de soluciones alcalinas calientes.

EJEMPLO comparativo

Se prepararon soluciones de reacción acuosas que tienen la siguiente composición:

5 Solución de reacción 1 para la etapa 1:

3,61 g/l de iones de cromo (III) añadidos en forma de solución de nitrato de cromo (III) a una concentración del 74 % en peso, 10,9 g/l de iones fosfato, 2,5 g/l de iones de cinc, 12,1 g/l de ácido glucónico, 10 g/l de ácido tartárico, 0,088 g/l de iones fluoruro y 1,22 g/l de iones cloruro.

10 El pH de la solución se ajustó a 1,8 por medio de ácido nítrico.

Solución de reacción para la etapa 2:

15 3,61 g/l de iones de cromo (III) añadidos en forma de solución de nitrato de cromo (III) a una concentración del 74 % en peso, 10,9 g/l de iones fosfato, 2,5 g/l de iones de cinc, 12,1 g/l de ácido glucónico, 10 g/l de ácido tartárico, 0,088 g/l de iones fluoruro y 1,22 g/l de iones cloruro.

20 El pH de la solución se ajustó a 4 por medio de hidróxido sódico.

25 Un componente de acero se recubrió con una capa de cinc de 10 µm de espesor en un electrolito de cinc ácido (nombre comercial: Unizink NCZ 420 de Atotech Deutschland GmbH). El componente de acero a continuación se sumergió durante 10 segundos en una mezcla de ácido nítrico/agua (0,2 % de HNO₃ aproximadamente) a 20 °C para activar la superficie. La zona se aclaró posteriormente con agua desmineralizada y se sumergió inmediatamente en la solución de reacción 1, y se trató como se ha descrito anteriormente, a 25 °C durante 40 segundos. Sin etapa de aclarado adicional, a continuación la zona se sumergió inmediatamente en la solución de reacción 2, y se trató como se ha descrito anteriormente, a 50 °C durante 15 segundos. Después de dejar escurrir la solución de tratamiento, la zona se secó, sin etapa de aclarado final, a 120 °C durante 15 minutos.

30 En el ensayo de niebla de pulverización salina de acuerdo con la norma DIN 50021 SS, la superficie permaneció inalterada durante 400 h, presentaba el 5 % de corrosión de óxido blanco únicamente después de 700 h y corrosión de óxido rojo únicamente después de más de 1000 h. La protección frente a la corrosión conseguida es al menos tan buena como la que se puede conseguir mediante otros procesos conocidos de la técnica anterior, con la diferencia de que en el proceso se reduce significativamente la cantidad de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la formación de capas de protección frente a la corrosión sobre superficies de cinc, aluminio o magnesio y también aleaciones de los metales, que comprende las siguientes etapas:
 - i) puesta en contacto de la superficie de los metales o de las aleaciones metálicas mencionadas con una solución que comprende
iones de cromo (III),
iones metálicos seleccionados entre el metal de superficie o la aleación del metal de superficie y al menos un agente de complejación seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcoholes, aminas y éteres, en donde la solución de tratamiento tiene un pH de 1,0-4,0,
 - ii) a continuación la puesta en contacto directo de la superficie de los metales mencionados, sin una operación de aclarado, con una solución que comprende
iones de cromo (III),
iones metálicos seleccionados entre el metal de superficie o la aleación del metal de superficie y al menos un agente de complejación seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcoholes, aminas y éteres, en donde la solución de tratamiento tiene un pH de 3,0-12,0 y
 - iii) el secado directo después de la puesta en contacto con las dos soluciones de tratamiento sin una etapa de aclarado final.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que cada una de las dos soluciones de tratamiento contiene de 0,5 a 200 g/l del agente de complejación.
3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ambas soluciones de tratamiento contienen al menos un compuesto de cobalto soluble en agua.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las dos soluciones de tratamiento contiene al menos un compuesto de fosfato seleccionado del grupo que consiste en ácido ortofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metafosfórico, las sales de estos ácidos, los ésteres de estos ácidos con radicales orgánicos que tienen hasta 12 átomos de carbono y mezclas de estos compuestos.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ambas soluciones de tratamiento contienen iones fluoruro en una cantidad, en cada caso, de 0,001 a 10 g/l.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ambas soluciones de tratamiento contienen iones cloruro en una cantidad, en cada caso, de 0,1 a 10 g/l.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento en la etapa 1 tiene una temperatura de 10 a 50 °C.
8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de tratamiento en la etapa 2 tiene una temperatura de 10 a 80 °C.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de tratamiento en la solución de tratamiento en ambas etapas está en el intervalo de 10 a 600 segundos.
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden iones solubles de cromo (III) en una cantidad de 0,5 a 10 g/l a cada una de las dos soluciones de tratamiento.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento de pasivado en la etapa 1 se ve favorecido mediante la conexión del sustrato en forma de cátodo en la solución de pasivado.
12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la densidad de corriente catódica sobre el sustrato está en el intervalo de 0,05 a 10 A/dm².