

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 779**

51 Int. Cl.:

B32B 15/04	(2006.01)	C25D 11/02	(2006.01)
C23C 4/02	(2006.01)	C23C 28/04	(2006.01)
C23C 28/00	(2006.01)		
C25D 9/06	(2006.01)		
C25D 11/08	(2006.01)		
C25D 11/06	(2006.01)		
C25D 11/18	(2006.01)		
C25D 11/24	(2006.01)		
C25D 11/30	(2006.01)		
C23C 22/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2005 E 13158829 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2604429**

54 Título: **Proceso para el revestimiento anódico de un sustrato de aluminio con óxidos cerámicos antes del revestimiento orgánico o inorgánico**

30 Prioridad:

25.10.2004 US 972592
20.06.2005 US 156425

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2016

73 Titular/es:

HENKEL AG&CO. KGAA (100.0%)
Henkelstr. 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DOLAN, SHAWN E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 587 779 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 el revestimiento anódico de un sustrato de aluminio con óxidos cerámicos antes del revestimiento orgánico o inorgánico

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente de piezas de aluminio y de aleación de aluminio para proporcionar revestimientos que comprenden óxidos de titanio y/o circonio, y el posterior revestimiento de la pieza anodizada con revestimientos orgánicos, revestimientos inorgánicos y/o revestimientos que contienen tanto sustancias orgánicas como inorgánicas. Ejemplos particulares de revestimientos posteriores incluyen pinturas, revestimientos aplicados por pulverización térmica y revestimientos que comprenden politetrafluoroetileno (en lo sucesivo denominado "PTFE") o silicona. La invención es especialmente útil para la formación de revestimientos aplicados por pulverización térmica con una vida más larga sobre sustratos de aluminio.

15

Antecedentes de la invención

Se ha encontrado una variedad de aplicaciones industriales para el aluminio y sus aleaciones. Sin embargo, debido a la reactividad del aluminio y de sus aleaciones, y su tendencia a la corrosión y a la degradación del medio ambiente, es necesario dotar a las superficies expuestas de estos metales de un revestimiento resistente a la corrosión y de protección adecuado. Además, dichos revestimientos deben resistir la abrasión de modo que los revestimientos se mantengan intactos durante su uso, con lo que el artículo metálico se pueda someter a un contacto repetido con otras superficies, partículas y similares. Cuando el aspecto de los artículos fabricados se considera importante, su revestimiento protector aplicado, además, debe ser uniforme y decorativo.

25

Con el fin de proporcionar un revestimiento de protección efectivo y permanente sobre el aluminio y sus aleaciones, dichos metales se han anodizado en una variedad de soluciones electrolíticas, tales como ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido crómico, que producen un revestimiento de alúmina sobre el sustrato. Aunque la anodización de aluminio y sus aleaciones es capaz de formar un revestimiento más eficaz que la pintura o el esmalte, los metales revestidos resultantes todavía no son totalmente satisfactorios para sus usos previstos. Con frecuencia los revestimientos carecen de uno o más del grado deseado de flexibilidad, dureza, suavidad, durabilidad, adhesión, resistencia térmica, resistencia al ataque de ácidos y álcalis, resistencia a la corrosión, y/o impermeabilidad requeridos para satisfacer las necesidades más exigentes de la industria.

La resistencia térmica es una característica muy deseable de un revestimiento protector para el aluminio y sus aleaciones. En la industria de los utensilios de cocina, por ejemplo, el aluminio es un material de elección debido a su peso ligero y sus propiedades de conducción rápida del calor. Sin embargo, el aluminio sin recubrir está sometido a la corrosión y a la decoloración, particularmente cuando se expone a ácidos alimentarios ordinarios, tales como jugo de limón y vinagre, así como compuestos alcalinos, tales como jabón de lavavajillas. Las pinturas que contienen PTFE o silicona son un revestimiento común resistente al calor para el aluminio, que proporcionan resistencia a la corrosión y a la decoloración y proporcionan una superficie de cocción "antiadherente". Sin embargo, las pinturas que contienen PTFE tienen el inconveniente de presentar una adherencia al sustrato insuficiente para resistir la descamación cuando se somete a abrasión. Para mejorar la adherencia de los revestimientos de PTFE, los fabricantes generalmente deben dotar de tres capas de pintura al sustrato de aluminio: una capa de imprimación, una capa intermedia y finalmente una capa de acabado que contiene PTFE. Este proceso de tres etapas es costoso y no resuelve el problema de la resistencia insuficiente a la abrasión y el problema de la posterior corrosión del aluminio subyacente cuando desaparece la pintura de protección, en particular, el revestimiento de PTFE. Del mismo modo, los revestimientos de silicona antiadherentes se desgastan con el tiempo y el aluminio subyacente queda expuesto al ataque por ácidos, álcalis y corrosivos.

50

Para mejorar la tenacidad y la resistencia a la abrasión, en la industria de los utensilios de cocina se conoce la anodización del aluminio para depositar un revestimiento de óxido de aluminio, usando un baño fuertemente ácido (pH <1), y aplicar después un revestimiento de precinto no adherente que contiene PTFE. Un inconveniente de este método es la naturaleza del revestimiento anodizado producido. El revestimiento de óxido de aluminio no es tan impermeable a ácidos y álcalis como los óxidos de titanio y/o circonio. Los artículos recubiertos que usan este proceso conocido pierden sus revestimientos de PTFE con la exposición repetida a los ciclos típicos de agua caliente y agentes de limpieza alcalinos en los lavavajillas.

El denominado aluminio anodizado duro da lugar a un revestimiento de óxido de aluminio más duro, depositado por revestimiento anódico a pH <1 y temperaturas inferiores a 3 °C, que genera una estructura cristalina de alúmina en fase alfa que sigue careciendo de una resistencia suficiente a la corrosión y al ataque alcalino.

Por lo tanto, todavía hay una necesidad considerable de desarrollar procesos de anodización alternativos para el aluminio y sus aleaciones que no tengan ninguno de los inconvenientes anteriormente mencionados y que aun así proporcionen revestimientos protectores de alta calidad y aspecto agradable adherentes, resistentes a la corrosión, resistentes al calor y resistentes a la abrasión.

65

La patente de Estados Unidos 2003/070935 desvela revestimientos de plasma depositados sobre aluminio o un artículo de aleación de aluminio que se puede obtener mediante anodización en una solución electrolítica que comprende agua y fluoruros complejos dispersables en agua o solubles en agua. Según la enseñanza de este documento de la técnica anterior este tipo de revestimientos de plasma depositados pueden representar una capa inferior adecuada para pinturas.

En otro intento conocido por proporcionar un revestimiento resistente a la corrosión, al calor y a la abrasión para soportar la adhesión del PTFE al aluminio, una aleación de aluminio se pulverizó térmicamente con dióxido de titanio para generar una película que se adhiere físicamente al aluminio subyacente. Esta película presentaba cierta adhesión al artículo de aluminio, pero mostraba huecos en el revestimiento que no son deseables. La tecnología de pulverización térmica consiste en calentar y proyectar partículas sobre una superficie preparada. La mayoría de los metales, óxidos, cermetes, compuestos metálicos duros, algunos plásticos orgánicos y ciertos cristales se pueden depositar por uno o varios de los procesos de pulverización térmica conocidos. La materia prima puede estar en forma de polvo, cable, tubos o varillas flexibles de transporte de polvo, dependiendo del proceso particular. A medida que el material pasa a través de la pistola de pulverización, se calienta a un estado ablandado o fundido, se acelera y, en el caso del cable o la varilla, se atomiza. Una corriente confinada de partículas calientes generadas de esta manera se impulsa hacia el sustrato y, a medida que las partículas golpean la superficie del sustrato, se aplanan y forman plaquetas delgadas que se amoldan y se adhieren a las irregularidades de la superficie previamente preparada, y entre sí. La pistola o el sustrato se pueden trasladar y el material pulverizado se acumula partícula a partícula en una estructura laminar que forma un revestimiento. Esta técnica de revestimiento particular se ha usado durante varios años como medio de restauración y protección superficial. En la industria aeroespacial, los componentes de aluminio a menudo se recubren con revestimientos de pulverización térmica de óxido de circonio y óxido de itrio para proporcionar una barrera térmica. Una variación más reciente incluye la deposición de material de pulverización en frío, que supone dirigir partículas de un material de revestimiento hacia la superficie objetivo a una velocidad suficientemente alta para hacer que las partículas se deformen y se adhieran a la superficie objetivo. Diversos aspectos del revestimiento por pulverización térmica se imparten en las patentes de Estados Unidos n.º 4.370.538; 4.869.936; 5.302.414; 6.082.444; 6.861.101; 6.863.990; 6.869.703; 6.875.529.

La patente EP 0 594 374 desvela un proceso multi-etapa de aplicación de un revestimiento por pulverización térmica a un sustrato de aluminio anodizado duro.

Ahora se ha descubierto que se pueden conseguir mejoras sorprendentes en el comportamiento de los productos recubiertos por pulverización térmica depositando una capa inferior de acuerdo con la invención sobre un sustrato de aleación de aluminio y a continuación depositando el revestimiento por pulverización térmica sobre la capa inferior de óxido de la invención.

Sumario de la invención

El solicitante ha desarrollado un proceso en el que los artículos de aluminio o de aleación de aluminio se pueden recubrir rápidamente con un revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente para formar revestimientos protectores que son resistentes a la corrosión y a la abrasión usando soluciones de anodización que contienen fluoruros complejos y/u oxifluoruros complejos. La solución de anodización es acuosa y comprende uno o más componentes seleccionados entre fluoruros y oxifluoruros complejos solubles en agua y dispersables en agua de Ti, en los que la concentración de fósforo es de al menos 0,01 M, pero no superior a 1,0 M. El uso del término "solución" en este documento no se pretende que implique que cada componente presente está necesariamente disuelto y/o disperso completamente. Algunas soluciones de anodización de la invención comprenden un precipitado o generan una pequeña cantidad de lodo en el baño durante su uso, que no afecta negativamente al rendimiento.

En una realización de la invención, se co-deposita niobio, molibdeno, manganeso y/o sales de wolframio en una película de óxido cerámico de titanio.

El método de la invención comprende proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización, poniendo el artículo como ánodo en la solución de anodización, y haciendo pasar una corriente a través de la solución de anodización a una tensión y durante un tiempo efectivo para formar el revestimiento protector electrodepositado aplicado anódicamente sobre la superficie del artículo. En general se prefiere una corriente continua pulsada o una corriente alterna. También se puede usar corriente continua no pulsada. Cuando se usa una corriente pulsada, la tensión media preferentemente es no superior a 250 voltios, más preferentemente, no superior a 200 voltios, o, lo más preferentemente, no superior a 175 voltios, dependiendo de la composición de la solución de anodización seleccionada. El pico de tensión, cuando la corriente que se está usando es pulsada, preferentemente es no superior a 600, lo más preferentemente a 500 voltios. En una realización, la tensión del pico de corriente pulsada no es superior, en orden creciente de preferencia, a 600, 575, 550, 525, 500, 480, 450 voltios y de forma independiente no inferior a 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios. Cuando se usa corriente alterna, la tensión puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 voltios. En otra realización de corriente alterna, la tensión es, en orden creciente de preferencia, de 600, 575, 550, 525, 500 voltios y de forma independiente no inferior a 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios. La corriente continua no pulsada, también conocida como corriente continua directa, se puede usar con tensiones de aproximadamente 200 a

aproximadamente 600 voltios en presencia de componentes que contienen fósforo. La corriente continua no pulsada de forma deseable tiene una tensión, en orden creciente de preferencia, de 600, 575, 550, 525, 500 voltios y de forma independiente no inferior a 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios.

5 Un objeto de la invención es proporcionar un método para formar un revestimiento protector sobre una superficie de un artículo metálico que comprende aluminio o una aleación de aluminio, el método que comprende: proporcionar una solución de anodización compuesta de agua y uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en: fluoruros complejos solubles en agua, oxifluoruros complejos solubles en agua, fluoruros complejos dispersables en agua, y oxifluoruros complejos dispersables en agua de Ti; proporcionar un cátodo en contacto con
10 la solución de anodización; poner un artículo metálico que comprende aluminio o una aleación de aluminio como ánodo en la solución de anodización por electrodeposición; hacer pasar una corriente entre el ánodo y el cátodo a través de la solución durante un tiempo efectivo para formar un primer revestimiento protector sobre la superficie del artículo metálico; retirar el artículo metálico que tiene un primer revestimiento protector de la solución de anodización y secar el artículo; y aplicar una o más capas de material de revestimiento al artículo metálico que tiene un primer
15 revestimiento protector, en el que al menos una de las capas comprende un material aplicado por pulverización térmica tal como metal, óxido, sustancias orgánicas y sus mezclas, PTFE o silicona, para formar un segundo revestimiento protector.

20 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el primer revestimiento protector comprende dióxido de titanio. Un objeto adicional más de la invención es proporcionar un método en el que el primer revestimiento protector está compuesto de dióxido de titanio y la corriente es corriente continua.

25 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización se mantiene a una temperatura de 0 °C a 90 °C. También es un objeto adicional de la invención proporcionar un método en el que la corriente es una corriente continua pulsada que tiene una tensión media no superior a 200 voltios. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el artículo metálico es aluminio y la corriente es corriente continua o corriente alterna. Es un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la corriente es corriente continua pulsada.

30 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el revestimiento protector se forma a una velocidad de al menos 1 µm de espesor por minuto.

35 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el segundo revestimiento protector comprende una capa de acabado antiadherente que comprende PTFE o silicona y al menos una capa de revestimiento adicional de un material aplicado por pulverización térmica entre la capa de acabado y el primer revestimiento protector.

40 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H₂TiF₆ y sus sales y, opcionalmente, comprende HF o una de sus sales.

45 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización que, además, está compuesta un ácido y/o una sal que contienen fósforo, y/o un agente quelante. Preferentemente, el ácido y/o la sal que contienen fósforo comprenden uno o más de un ácido fosfórico, una sal de ácido fosfórico, un ácido fosforoso y una sal de ácido fosforoso. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el pH de la solución de anodización se ajusta usando amoníaco, una amina, un hidróxido de un metal alcalino o una de sus mezclas.

50 Un objeto de la invención es proporcionar un método para formar un revestimiento protector sobre una superficie de un artículo metálico compuesta principalmente de aluminio, el método que comprende: proporcionar una solución de anodización compuesta de agua, un ácido y/o una sal que contienen fósforo, y uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en fluoruros complejos solubles en agua y dispersables en agua y sus mezclas, los fluoruros que comprenden Ti; proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización; poner un artículo metálico compuesto principalmente de aluminio como ánodo en la solución de anodización; hacer pasar
55 una corriente continua o una corriente alterna entre el ánodo y el cátodo durante un tiempo efectivo para formar un primer revestimiento protector sobre la superficie del artículo metálico; retirar el artículo metálico que tiene un primer revestimiento protector de la solución de anodización y secar el artículo; y aplicar una o más capas de material de revestimiento al artículo metálico que tiene un primer revestimiento protector, en el que al menos una de las capas comprende un revestimiento aplicado por pulverización térmica para formar un segundo revestimiento protector.

60 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo que comprende un anión que comprende al menos 4 átomos de flúor y al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en Ti.

65 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H₂TiF₆ y sus sales.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el fluoruro complejo se introduce en la solución de anodización a una concentración de al menos 0,05 M.

5 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la corriente continua tiene una tensión media no superior a 250 voltios.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización consta, además, de un agente quelante.

10 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización está compuesta de al menos un oxifluoruro complejo preparado combinando al menos un fluoruro complejo de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, y al menos un compuesto que es un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al y Ge.

15 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la solución de anodización tiene un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

20 Un objeto de la invención es proporcionar un método para formar un revestimiento protector sobre un artículo que tiene una superficie metálica compuesta de aluminio o de una aleación de aluminio, el método que comprende: proporcionar una solución de anodización, la solución de anodización que se ha preparado disolviendo un fluoruro y/u oxifluoruro complejos de Ti solubles en agua y un ácido inorgánico o una de sus sales que contiene fósforo en el agua; proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización; poner un artículo que comprende al menos una superficie metálica compuesta de aluminio o de una aleación de aluminio como ánodo en la solución de anodización; hacer pasar una corriente continua o una corriente alterna entre el ánodo y el cátodo durante un tiempo efectivo para formar un primer revestimiento protector sobre la al menos una superficie metálica; retirar el artículo que comprende al menos una superficie metálica que tiene un primer revestimiento protector de la solución de anodización y secar el artículo; y aplicar una o más capas de material de revestimiento al primer revestimiento protector, en el que al menos una de las capas comprende un revestimiento aplicado por pulverización térmica para formar un segundo revestimiento protector.

30 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que el pH de la solución de anodización se ajusta usando amoniaco, una amina, un hidróxido de un metal alcalino o una de sus mezclas.

35 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que la corriente es una corriente continua pulsada que tiene una tensión media no superior a 150 voltios (se puede usar una tensión media más alta, sin embargo, generalmente son menos rentables en energía consumida).

40 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que para preparar la solución de anodización, además, se usa al menos un compuesto que es un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al y Ge.

45 Un objeto de la invención es proporcionar un método para formar un revestimiento protector sobre una superficie de un artículo compuesto de aluminio, el método que comprende: proporcionar una solución de anodización, la solución de anodización que se ha preparado combinando de uno o más fluoruros complejos de titanio solubles en agua o una de sus sales, un oxiácido y/o una sal que contienen fósforo y, opcionalmente, un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de circonio; proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización; poner un artículo compuesto de aluminio como ánodo en la solución de anodización; y hacer pasar una corriente continua o una corriente alterna entre el ánodo y el cátodo durante un tiempo efectivo para formar el revestimiento protector sobre una superficie del artículo; retirar el artículo que tiene un primer revestimiento protector de la solución de anodización y secar el artículo; y aplicar una o más capas de material de revestimiento al artículo que tiene un primer revestimiento protector, en el que al menos una de las capas comprende un revestimiento aplicado por pulverización térmica para formar un segundo revestimiento protector.

55 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un método en el que se usa H_2TiF_6 o sales de H_2TiF_6 para preparar la solución de anodización.

Descripción detallada de la invención

60 Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos operativos, o cuando se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse que están modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance de la invención. Sin embargo, en general se prefiere la puesta en práctica dentro de los límites numéricos indicados. Además, en toda la descripción, a menos que se indique expresamente lo contrario: por ciento, "partes de", y los valores de la relación son en peso o masa; la descripción como adecuado o preferido de un grupo o clase de materiales para un fin determinado en conexión con la invención implica que son igualmente adecuadas o preferidas mezclas de dos o más de los miembros del grupo o clase; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los

constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de la generación *in situ* dentro de la composición por reacción(es) química(s) entre uno o más constituyentes recién añadidos y uno o más componentes que ya estén presentes en la composición cuando se añaden los otros constituyentes; la especificación de los constituyentes en forma iónica, además, implica la presencia de contraiones suficientes para producir la neutralidad eléctrica de la composición como un todo y para cualquier sustancia añadida a la composición; en la medida posible, cualquier contraión así especificado implícitamente se selecciona preferentemente de entre los otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica; por lo demás, dichos contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen desfavorablemente para un objeto de la invención; el término "pulverización térmica", "revestimiento aplicado por pulverización térmica" y sus variaciones gramaticales incluye el proceso y el revestimiento realizado por el proceso de dirigir partículas calentadas o no calentadas de un material de revestimiento hacia una superficie objetivo a una velocidad suficientemente alta para hacer que las partículas se adhieran a la superficie objetivo, e incluye, a modo de ejemplo no limitante, pulverización en frío, pulverización de plasma, pulverización de plasma a baja presión (LPPS), pulverización de plasma al aire (APS) y oxi-combustible de alta velocidad (HVOF), pulverización a la llama de polvo, pulverización a la llama de cable/barra, pulverización a la llama con detonación/explosiva y pulverización de arco de cable y procesos similares conocidos en la industria; el término "pintura" y sus variaciones gramaticales incluye cualquiera de los tipos más especializados de revestimientos exteriores de protección que también son conocidos tales como, por ejemplo, laca, pintura electrodepositable, goma laca, esmalte de porcelana, capa de acabado, capa media, capa base, capa de color, y similares; la palabra "mol" significa "mol gramo", y se puede usar la propia palabra y todas sus variaciones gramaticales para cualquier especie química definida por todos los tipos y números de átomos presentes en ella, independientemente de que la especie sea iónica, neutra, inestable, hipotética o, de hecho, una sustancia neutra estable con moléculas bien definidas; y los términos "solución", "soluble", "homogéneo", y similares ha de entenderse que incluyen no solo soluciones en verdadero equilibrio o homogeneidad, sino también dispersiones.

De acuerdo con la presente invención no existe ninguna limitación específica en cuanto al artículo de aluminio o de aleación de aluminio a someter a anodización. Es deseable que al menos una parte del artículo se fabrique a partir de un metal que contiene no menos del 50 % en peso, más preferentemente no menos del 70 % en peso de aluminio. Preferentemente, el artículo se fabrica a partir de un metal que contiene no menos, en orden creciente de preferencia, del 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % en peso de aluminio.

En la realización del revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente de una pieza se emplea una solución de anodización que preferentemente se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 90 °C. Es deseable que la temperatura sea al menos aproximadamente, en orden creciente de preferencia, de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 °C y no superior a 90, 88, 86, 84, 82, 80, 75, 70, 65 °C.

El proceso de revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente comprende sumergir al menos una parte de la pieza en la solución de anodización, que preferentemente está contenida dentro de un baño, tanque u otro recipiente. El artículo (pieza) funciona como ánodo. En la solución de anodización también se coloca un segundo artículo metálico que es catódico con respecto a la pieza. Como alternativa, la solución de anodización se coloca en un recipiente que a su vez es catódico con respecto a la pieza (ánodo). Cuando se usa una corriente pulsada, entonces a través de los electrodos se aplica un potencial de tensión media que no supera, en orden creciente de preferencia, los 250 voltios, 200 voltios, 175 voltios, 150 voltios, 125 voltios, 120 voltios, 115 voltios hasta que se forma un revestimiento del espesor deseado sobre la superficie del artículo de aluminio en contacto con la solución de anodización. Cuando se usan ciertas composiciones de solución de anodización se pueden obtener buenos resultados incluso con tensiones medias no superiores a 100 voltios. Se ha observado que la formación de un revestimiento protector resistente a la corrosión y a la abrasión a menudo se asocia a condiciones de anodización que son eficaces para provocar una descarga de emisión de luz visible (a veces denominada en este documento como "plasma", aunque el uso de este término no pretende dar a entender que existe un verdadero plasma) que se genera (ya sea de forma continua o intermitente o periódica) sobre la superficie del artículo de aluminio.

En una realización, la corriente continua (CC) se usa a 10-400 amperios/pie cuadrado y 200 a 600 voltios. En otra realización, la corriente es corriente pulsada o pulsante. La corriente continua no pulsada de forma deseable se usa en el intervalo de 200-600 voltios; preferentemente, la tensión es de al menos, en orden creciente de preferencia, de 200, 250, 300, 350, 400 y al menos en aras de la rentabilidad, no superior en orden creciente de preferencia, a 700, 650, 600, 550. Preferentemente se usa la corriente continua, aunque también se puede usar corriente alterna (sin embargo, en algunas condiciones, la velocidad de formación del revestimiento puede ser inferior usando CA). La frecuencia de la corriente puede variar de 10 a 10.000 Hertz; se pueden usar frecuencias más altas. En realizaciones en las que se usa una alimentación de CA, el nivel de tensión preferido es de 300 a 600 voltios.

En una realización preferida, la señal pulsada puede tener un periodo "apagado" entre cada pulso consecutivo de tensión, preferentemente de una duración de entre aproximadamente el 10 % durante el pulso de tensión y aproximadamente el 1000 % durante el pulso de tensión. Durante el periodo "apagado", la tensión no tiene por qué caer a cero (es decir, la tensión puede oscilar entre una tensión basal relativamente baja y una tensión máxima relativamente alta). La tensión basal por lo tanto se puede ajustar a una tensión que es del 0 % al 99,9 % del pico aplicado de tensión máxima. Tensiones basales bajas (por ejemplo, menos del 30 % del pico de tensión máxima)

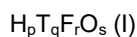
tienden a favorecer la generación de una descarga de emisión de luz visible periódica o intermitente, mientras que tensiones basales más altas (por ejemplo, más del 60 % del pico de tensión máxima) tienden a dar lugar a la anodización de plasma continuo (con relación a la frecuencia de refresco del ojo humano de 0,1-0,2 segundos). La corriente se puede pulsar con interruptores electrónicos o mecánicos activados por un generador de frecuencia. El amperaje promedio por pie cuadrado es de al menos, en orden creciente de preferencia, de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 105, 110, 115, y no superior, al menos, por consideraciones económicas en orden creciente de preferencia, a 300, 275, 250, 225, 200, 180, 170, 160, 150, 140, 130, 125. También se pueden emplear formas de onda más complejas, tales como, por ejemplo, una señal de CC que tiene un componente de CA. También se puede usar corriente alterna, de manera deseable con tensiones entre aproximadamente 200 y aproximadamente 600 voltios. Cuanto mayor sea la concentración del electrolito en la solución de anodización, menor será la tensión, al tiempo que se siguen depositando revestimientos satisfactorios.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente de artículos de aluminio y de aleación de aluminio en presencia de especies de complejos de fluoruro u oxifluoruro que se describirá posteriormente con más detalle da lugar a la formación de películas superficiales compuestas de cerámicas de metal/óxido de metaloide (incluyendo cristales parcialmente hidrolizados que contienen ligandos de O, OH y/o F) o compuestos metálicos/no metálicos en los que el metal que comprende la película superficial incluye metales de especies de complejos de fluoruro u oxifluoruro y algunos metales del artículo. A partir del análisis de los revestimientos de los ejemplos, parece que la mayoría de los metales en el revestimiento provienen de la solución de anodización. Se cree que el brillo, el plasma o las chispas que a menudo se producen durante el revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente de acuerdo con la presente invención desestabilizan las especies aniónicas, haciendo que ciertos ligandos o sustituyentes en dichas especies se hidrolicen o sean desplazados por O y/u OH o enlaces orgánicos-metal para ser sustituidos por enlaces metal-O o metal-OH. Dichas reacciones de hidrólisis y desplazamiento hacen que las especies sean menos dispersables en agua o solubles en agua, dando lugar de este modo a la formación del revestimiento superficial.

En la solución de anodización puede haber presente un regulador de pH; los reguladores de pH adecuados incluyen, a modo de ejemplo no limitante, amoniaco, amina u otra base. La cantidad de regulador del pH se limita a la cantidad necesaria para alcanzar un pH de 2-11, preferentemente de 2-8, y los más preferentemente de 3-6; y depende del tipo de electrolito usado en el baño de anodización. En una realización preferida, la cantidad de regulador del pH es inferior a 1 % en p/v.

En ciertas realizaciones de la invención, la solución de anodización está esencialmente (más preferentemente, en su totalidad) libre de cromo, permanganato, borato, sulfato, fluoruro libre y/o cloruro libre.

La solución de anodización usada comprende agua y al menos un fluoruro u oxifluoruro complejos de Ti. El fluoruro u oxifluoruro complejos es soluble en agua o dispersable en agua y, preferentemente, comprende un anión que comprende al menos 1 átomo de flúor y al menos un átomo de Ti. Los fluoruros y oxifluoruros complejos (a veces denominados por el personal de este campo como "fluorometalatos") preferentemente son sustancias con moléculas que tienen la siguiente fórmula empírica general (I):



en la que: cada uno de p, q, r, y s representa un número entero no negativo; r es al menos 1; q es al menos 1; y (r + s) es al menos 6. Uno o más de los átomos de H pueden estar sustituidos por cationes adecuados tales como cationes de amonio, cationes metálicos, metales alcalinotérreos o metales alcalinos (por ejemplo, el fluoruro complejo puede estar en forma de sal, siempre y cuando dicha sal sea soluble en agua o dispersable en agua).

Los ejemplos ilustrativos de fluoruros complejos adecuados incluyen, pero no se limitan a, H_2TiF_6 y sus sales (completa y parcialmente neutralizadas) y sus mezclas. Ejemplos de sales de fluoruros complejos adecuadas incluyen $SrTiF_6$, $MgTiF_6$, Na_2TiF_6 y Li_2TiF_6 .

La concentración total de fluoruro complejo y oxifluoruro complejo en la solución de anodización preferentemente es de al menos aproximadamente 0,005 M. En general, no hay límite de concentración superior preferido, excepto, como es natural, para todas las limitaciones de solubilidad. Es deseable que la concentración total de fluoruro complejo y oxifluoruro complejo en la solución de anodización sea de al menos 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, 0,060, 0,070, 0,080, 0,090, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60 M, y, aunque solo sea en aras de la rentabilidad, sea no superior, en orden creciente de preferencia, a 2,0, 1,5, 1,0, 0,80 M.

Para mejorar la solubilidad del fluoruro u oxifluoruro complejos, especialmente a pH más alto, puede ser deseable incluir un ácido inorgánico (o una de sus sales) que contiene flúor pero que no contiene ninguno de los elementos Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge o B en la composición del electrolito. Como ácido inorgánico preferentemente se usa ácido fluorhídrico o una sal de ácido fluorhídrico tal como bifluoruro de amonio. Se cree que el ácido inorgánico previene o impide la polimerización o condensación prematuras del fluoruro u oxifluoruro complejos, que de lo contrario (en particular en el caso de fluoruros complejos que tienen una relación atómica de flúor a "T" de 6) puede ser susceptible de reducir la velocidad de descomposición espontánea para formar un óxido insoluble en agua. Ciertas

fuentes comerciales de ácido hexafluorotitanico se suministran con un ácido inorgánico o una de sus sales, pero en ciertas realizaciones de la invención puede ser deseable añadir todavía más ácido inorgánico o sal inorgánica.

5 En la solución de anodización también se puede incluir un agente quelante, especialmente un agente quelante que contiene dos o más grupos ácido carboxílico por molécula, tales como ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido N-hidroxietil-etilendiamin triacético, o ácido dietilen-triamin pentaacético o sus sales. Se pueden usar otros compuestos del Grupo IV conocidos en la técnica, tales como, a modo de ejemplo no limitante, oxalatos y/o acetatos de Ti y/o Zr, así como otros ligandos estabilizadores, tales como acetilacetato, que no interfieren con la deposición anódica de la solución de anodización y la vida útil normal del baño. En particular, es necesario evitar materiales orgánicos que, o bien se descomponen o bien se polimerizan de forma poco deseable en la solución de anodización energizada.

15 Los oxifluoruros complejos adecuados se pueden preparar combinando al menos un fluoruro complejo con al menos un compuesto que es un óxido, hidróxido, carbonato, carboxilato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al, o Ge. Ejemplos de compuestos adecuados de este tipo que se pueden usar para preparar las soluciones de anodización de la presente invención incluyen, sin limitación, carbonato básico de circonio, acetato de circonio e hidróxido de circonio. La preparación de oxifluoruros complejos adecuados para su uso en la presente invención se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.281.282. La concentración de este compuesto usada para formar la solución de anodización preferentemente es al menos, en preferencia creciente en el orden dado, de 0,0001, 0,001 o 0,005 moles/kg (calculado en base a los moles del elemento(s) de Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al y/o Ge presente en el compuesto usado). Independientemente, la relación de la concentración de moles/kg de fluoruro complejo a la concentración en moles/kg de compuesto de óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido, preferentemente es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, de 0,05:1, 0,1:1, o 1:1. En general, en esta realización de la invención se prefiere mantener el pH de la solución de anodización en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 11, más preferentemente 2 a 8, y en una realización es deseable un pH de 2 a 6,5. Se puede usar una base tal como amoníaco, amina o hidróxido de un metal alcalino, por ejemplo, para ajustar el pH de la solución de anodización al valor deseado.

30 Generalmente se observa la formación rápida del revestimiento a tensiones medias de 150 voltios o menos (preferentemente 100 o menos), usando CC pulsadas. Es deseable que la tensión media sea de magnitud suficiente para generar revestimientos de la invención a una velocidad de al menos aproximadamente 1 µm de espesor por minuto, preferentemente de al menos 3-8 µm en 3 minutos. Aunque solo sea en aras de la rentabilidad, es deseable que la tensión media sea inferior, en orden creciente de preferencia, a 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 100, 90 voltios. El tiempo necesario para depositar un revestimiento de un espesor seleccionado es inversamente proporcional a la concentración del baño de anodización y a la cantidad de corriente usada en amperios/pie cuadrado. A modo de ejemplo no limitante, las piezas se pueden recubrir con una capa de óxido metálico de un espesor de 8 µm en tan solo 10-15 segundos a las concentraciones citadas en los Ejemplos incrementando los amperios/pie cuadrado a 300-2000 amperios/pie cuadrado. La determinación de las concentraciones y cantidades de corriente correctas para el revestimiento óptimo de una parte en un periodo de tiempo determinado se llevan a cabo por un experto en la materia basándose en las enseñanzas de este documento con una experimentación mínima.

45 Los revestimientos de la invención normalmente son de grano fino y de manera deseable de al menos 1 µm de espesor, las realizaciones preferidas tienen espesores de revestimiento de 1-20 µm, preferentemente de 2-10 µm, lo más preferentemente de 3-9 µm. Se pueden aplicar revestimientos más gruesos o más delgados, aunque revestimientos más delgados pueden no proporcionar la cobertura del artículo deseada. Sin estar limitado por una única teoría, se cree que, en particular para películas de óxido aislante, a medida que aumenta el espesor del revestimiento se va reduciendo la tasa de deposición de la película a una velocidad que se aproxima asintóticamente a cero. La adición de masa de los revestimientos de la invención oscila aproximadamente entre 5 y 200 g/m² o superior y es una función del espesor del revestimiento y la composición del revestimiento. Es deseable que la adición de masa de los revestimientos sea al menos, en orden creciente de preferencia, de 5, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 g/m².

55 En otra realización particularmente preferida de la invención, la solución de anodización usada comprende agua, un ácido o una sal que contiene fósforo soluble en agua o dispersable en agua, tal como un oxiaácido o una sal de fósforo, preferentemente un ácido o una sal que contiene un anión fosfato; y H₂TiF₆. Es deseable que el pH de la solución de anodización sea de neutro a ácido, de 6,5 a 1, más preferentemente de 6 a 2, y lo más preferentemente de 5 a 3.

60 Sorprendentemente se ha comprobado que la combinación de un ácido y/o una sal que contienen fósforo y el fluoruro complejo en la solución de anodización produce un tipo diferente de revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente. Los revestimientos de óxido depositados comprenden principalmente óxidos de aniones presentes en la solución de anodización antes de cualquier disolución del ánodo. Es decir, este proceso da lugar a revestimientos que principalmente son el resultado de la deposición de sustancias que no se extraen del cuerpo del ánodo, lo que resulta en menos cambio para el sustrato del artículo que se está anodizando.

En esta realización, es deseable que la solución de anodización comprenda al menos un fluoruro complejo, por ejemplo H_2TiF_6 en una cantidad de al menos, en orden creciente de preferencia, el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 % en peso y no superior a, en orden creciente de preferencia, el 10, 9,5, 9,0, 8,5, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0, 4,5, 4,0 % en peso. El al menos un fluoruro complejo se puede obtener de cualquier fuente adecuada tal como, por ejemplo, diversas soluciones acuosas conocidas en la técnica. Para soluciones de H_2TiF_6 disponibles en el mercado la concentración normalmente oscila entre el 50-60 % en peso.

La oxisal que contiene fósforo se puede obtener a partir de cualquier fuente adecuada tal como, por ejemplo, ácido orto-fosfórico, ácido piro-fosfórico, ácido tri-fosfórico, ácido meta-fosfórico, ácido polifosfórico y otras formas combinadas de ácido fosfórico, así como ácidos de fósforo y ácidos hipo-fosforosos, y pueden estar presentes en la solución de anodización en forma parcial o completamente neutralizada (por ejemplo, como una sal, en la que el contraión(es) son cationes de metales alcalinos, de amonio o de otras especies de este tipo que hacen que la oxisal de fósforo sea soluble en agua). También se pueden usar organofosfatos tales como fosfonatos y similares (por ejemplo, los diversos fosfonatos disponibles en Rhodia Inc. y Solutia Inc.), siempre que el componente orgánico no interfiera con la deposición anódica.

El uso de una oxisal de fósforo en forma de ácido es particularmente preferido. La concentración de fósforo en la solución de anodización es de al menos 0,01 M. Se prefiere que la concentración de fósforo en la solución de anodización sea de al menos, en orden creciente de preferencia, de 0,01, 0,015, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07, 0,09, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16 M. En realizaciones en las que el pH de la solución de anodización sea ácido (pH <7), la concentración de fósforo puede ser de 0,2 M, 0,3 M o superior, y preferentemente, al menos por economía es no superior a 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 M. En realizaciones en las que el pH es de neutro a básico, la concentración de fósforo en la solución de anodización es no superior, en orden creciente de preferencia, a 0,40, 0,30, 0,25, 0,20 M.

Usando los siguientes componentes se puede preparar una solución de anodización preferida para su uso en la formación de un revestimiento cerámico protector de acuerdo con esta realización sobre un sustrato de aluminio o de aleación de aluminio:

H_2TiF_6	0,05 al 10 % en peso
H_3PO_4	0,1 al 0,6 % en peso
Agua	Resto hasta el 100 %

El pH se ajusta al intervalo de 2 a 6 usando amoniaco, amina u otra base.

Con las soluciones de anodización descritas anteriormente en general se consigue la generación de un "plasma" sostenido (de descarga de emisión de luz visible) durante la anodización usando pulsos de corriente continua con una tensión media no superior a 150 voltios. En la operación preferida, la tensión media no supera los 100 voltios.

Los revestimientos producidos de acuerdo con la invención normalmente tienen una gama de color entre azul-grisáceo y gris claro a gris carbón dependiendo del espesor del revestimiento y de las cantidades relativas de óxidos de Ti en los revestimientos. Los revestimientos presentan un alto poder de cobertura a espesores de revestimiento de 2-10 μm , y una resistencia excelente a ácidos, a álcalis y a la corrosión. Un panel de ensayo de una aleación de aluminio de la serie 400 que tiene un revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente según un proceso de la invención tenía una capa de 8 μm de espesor de compuesto cerámico adherente que comprende predominantemente dióxido de titanio. Este panel de ensayo revestido se grabó hasta el metal desnudo antes de la prueba de niebla salina. A pesar de someterlo a 1000 horas de ensayo de niebla salina según la norma ASTM B-117-03, no presentaba corrosión que se extendiese desde la línea trazada.

Una llanta de aluminio desnudo disponible en el mercado se cortó en trozos y la muestra de ensayo se recubrió anódicamente de acuerdo con un proceso de la invención con una gruesa capa de 10 μm de compuesto cerámico que comprende predominantemente dióxido de titanio. Sin limitarse a una única teoría, el revestimiento gris más oscuro se atribuye al mayor espesor del revestimiento. El revestimiento cubre completamente las superficies de la llanta de aluminio, incluyendo los bordes del diseño. La porción de la llanta de aluminio recubierta tenía una línea rayada en el revestimiento hasta el metal desnudo antes de la prueba de niebla salina. A pesar de someterlo a 1000 horas de niebla salina según la norma ASTM B-117-03, no presentaba corrosión que se extendiese desde la línea trazada y no presentaba corrosión en los bordes del diseño. Las referencias a "los bordes del diseño" se entiende que incluyen los bordes de corte, así como los hombros o hendiduras del artículo que tienen o crean esquinas externas en la intersección de las líneas generadas por la intersección de dos planos. La excelente protección de los bordes del diseño es una mejora sobre los revestimientos de conversión, incluyendo los revestimientos de conversión que contienen cromo, que muestran corrosión en los bordes del diseño después de un ensayo similar.

En otro aspecto de la invención, el solicitante sorprendentemente descubrió que los sustratos que contienen titanio y los sustratos que contienen aluminio se pueden recubrir simultáneamente en el proceso de anodización de la invención. Se usa una abrazadera de titanio para mantener un panel de ensayo de aluminio durante el revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente de acuerdo con la invención y los dos sustratos, la abrazadera y el panel, se recubrieron de forma simultánea de acuerdo con el proceso de la invención. Aunque los sustratos no tienen la

misma composición, el revestimiento en la superficie parecía uniforme y monocromático. Los sustratos se recubrieron con un revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente según un proceso de la invención con una gruesa capa de 7 μm de compuesto cerámico que comprende predominantemente dióxido de titanio. El revestimiento era de un color gris claro, y ofrece un buen poder de cobertura.

Antes de someterlo a tratamiento anódico de acuerdo con la invención, el artículo metálico aluminífero preferentemente se somete a una etapa de limpieza y/o desengrasado. Por ejemplo, el artículo se puede desengrasar químicamente exponiéndolo a un limpiador alcalino tal como, por ejemplo, una solución diluida de PARCO Cleaner 305 (un producto de Henkel Surface Technologies, división de Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan). Después de la limpieza, el artículo preferentemente se aclara con agua. La limpieza, si se desea, puede ir seguida entonces de ataque químico con un desoxidante/desmutador ácido como SC592, disponible en el mercado en Henkel Corporation, u otra solución desoxidante, seguido de un aclarado adicional antes del revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente. Dichos tratamientos de pre-anodización son muy conocidos en la técnica.

Después del revestimiento electrodepositado aplicado anódicamente, los revestimientos cerámicos de protección producidos sobre la superficie de la pieza se someten a un tratamiento adicional. El tratamiento comprende el revestimiento con un revestimiento aplicado por pulverización térmica. Se prefieren el revestimiento aplicado por pulverización térmica o el revestimiento aplicado por pulverización térmica y un PTFE o una silicona en combinación. Las composiciones de revestimiento aplicado por pulverización térmica y los espesores adecuados dependen del uso previsto del artículo a recubrir y son conocidos en la industria. A modo de ejemplo no limitante, materiales de revestimiento que se pueden aplicar mediante pulverización térmica incluyen metales, óxidos, cermets, compuestos de metal duro, ciertas sustancias orgánicas y cristales, así como sus combinaciones, a 1-5 milésimas de pulgada (25-127 nm). Se prefieren los óxidos. El espesor típico para el revestimiento aplicado por pulverización térmica es el que se conoce en la técnica, preferentemente de 50 a 100 μm , pero puede ser de 1000 μm o superior. Se pueden aplicar otros materiales de revestimiento que incluyen pintura de PTFE o de silicona a la superficie anodizada con una capa intermedia de revestimiento aplicado por pulverización térmica, y normalmente es de un grosor de película (espesor) de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 μm para formar una capa antiadherente. Las capas de acabado de PTFE adecuadas son conocidas en la industria y por lo general comprenden partículas de PTFE dispersas con un tensioactivo, disolvente y otros adyuvantes en agua. Los artículos aluminíferos recubiertos de PTFE de la técnica anterior requieren una capa de imprimación y una capa intermedia que se aplica antes de la capa de acabado que contiene PTFE. Las capas de imprimación, capas intermedias, y capas de acabado que contienen PTFE que son conocidas en la técnica, así como pinturas que contienen silicona, y que proporcionan dichos revestimientos antiadherentes que son adecuados para su uso en la invención están dentro de los conocimientos de los expertos en la materia.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un sustrato de aleación de aluminio en forma de sartén de cocina era el artículo de ensayo para el Ejemplo 1. El artículo se limpió en una solución diluida de PARCO Cleaner 305, un limpiador alcalino, y un limpiador de ataque químico alcalino, tal como Aluminum Etchant 34, ambos disponibles en el mercado en Henkel Corporation. A continuación, el artículo de aleación de aluminio se desmutó en SC0592, un desoxidante ácido a base de hierro disponible en el mercado en Henkel Corporation.

A continuación, el artículo de aleación de aluminio se recubrió usando una solución de anodización preparada usando los siguientes componentes:

H_2TiF_6 12,0 g/l

H_3PO_4 3,0 g/l

El pH se ajustó a 2,1 usando amoníaco. El artículo de ensayo se sometió a anodización durante 6 minutos en la solución de anodización usando una corriente continua pulsada que tiene un pico de tensión máxima de 500 voltios (tensión media aproximada = 140 voltios). El periodo "encendido" fue de 10 milisegundos, el periodo "apagado" fue de 30 milisegundos (con una tensión de "apagado" o basal que es el 0 % del pico de tensión máxima). Se formó un revestimiento uniforme de color gris azulado de 10 μm de espesor sobre la superficie del artículo de ensayo. El artículo de ensayo se analizó mediante espectroscopía de dispersión de energía y se comprobó que tiene un revestimiento predominantemente de titanio y oxígeno, con trazas de fósforo, que se estima en menos del 10 % en peso. El artículo de ensayo de compuesto cerámico revestido de dióxido de titanio del Ejemplo 1 se sometió a pruebas de estabilidad en ácido calentando con jugo de limón (ácido cítrico) de pH 2 y ebullición hasta sequedad en el artículo. No se observó ningún cambio en la capa de óxido.

Ejemplo 2

Un panel de ensayo de aleación de aluminio de una aleación de aluminio de la serie 400 se recubrió de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. Se grabó una línea trazada en el panel de ensayo hasta el metal desnudo antes de la prueba de niebla salina. A pesar de someterlo a 1000 horas de ensayo de niebla salina según la norma ASTM B-117-03, no presentaba corrosión que se extendiese desde la línea trazada.

Ejemplo 3

Una llanta de aleación de aluminio era el artículo de ensayo para el Ejemplo 3. El sustrato se trató como en el Ejemplo 1, excepto por que el tratamiento de anodización fue el siguiente: El artículo de aleación de aluminio se recubrió usando una solución de anodización preparada usando los siguientes componentes:

H₂TiF₆ (60 %) 20,0 g/l

H₃PO₄ 4,0 g/l

El pH se ajustó a 2,2 usando amoníaco acuoso. El artículo se somete a anodización durante 3 minutos en la solución de anodización usando una corriente continua pulsada que tiene un pico de tensión máxima de 450 voltios (tensión media aproximada = 130 voltios) a 32 °C (90 °F). El periodo "encendido" fue de 10 milisegundos, el periodo "apagado" fue de 30 milisegundos (con una tensión de "apagado" o basal que es el 0 % del pico de tensión máxima). La densidad de corriente promedio fue de 43 mA/cm² (40 amperios/ft²). Se formó un revestimiento uniforme de 8 µm de espesor sobre la superficie del artículo que contiene aluminio. El artículo se analizó mediante espectroscopía de energía dispersiva cualitativa y se comprobó que tiene un revestimiento predominantemente de titanio, oxígeno y trazas de fósforo.

Se trazó una línea en el artículo recubierto hasta el metal desnudo y el artículo se sometió a las siguientes pruebas: 1000 horas de niebla salina según la norma ASTM B-117-03. El artículo no mostraba signos de corrosión a lo largo de la línea marcada o a lo largo de los bordes del diseño.

Ejemplo 4

Un panel de ensayo de una aleación de aluminio se trató como en el Ejemplo 1. El panel de ensayo se sumergió en la solución de anodización con una abrazadera de aleación de titanio. Se formó un revestimiento uniforme azul-grisáceo de 7 µm de espesor sobre la superficie del panel de ensayo predominantemente de aluminio. Se formó un revestimiento azul-grisáceo similar de 7 µm de espesor sobre la superficie de la abrazadera predominantemente de titanio. Tanto el panel de ensayo como la abrazadera se analizaron mediante espectroscopía de energía dispersiva cualitativa y se comprobó que tienen un revestimiento predominantemente de titanio, oxígeno y trazas de fósforo.

Ejemplo 5

Paneles de ensayo de una aleación de aluminio 6063 se trataron de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto por que el tratamiento de oxidación anódica fue el siguiente: Los artículos de la aleación de aluminio se recubrieron usando una solución de anodización que contiene ácido fosforoso en lugar de ácido fosfórico:

H₂TiF₆ (60 %) 20,0 g/l

H₃PO₃ (70 %) 8,0 g/l

Los artículos de la aleación de aluminio se sometieron a anodización durante 2 minutos en la solución de anodización. El Panel A se sometió a 300 a 500 voltios de tensión aplicada como corriente continua. El Panel B se sometió al mismo pico de tensión, pero como corriente continua pulsada. Se formó un revestimiento gris uniforme de 5 µm de espesor sobre la superficie tanto del Panel A como del Panel B.

Ejemplo 6

Para los Ejemplos 6A-D, se limpiaron 6063 paneles de aleación de aluminio en una solución diluida de PARCO Cleaner 305, un limpiador alcalino y un limpiador de ataque químico alcalino, tal como el Aluminum Etchant 34, ambos disponibles en el mercado en Henkel Corporation. Los paneles de aleación de aluminio se desmutaron entonces en SC592, un desoxidante ácido a base de hierro disponible en el mercado en Henkel Corporation.

Los paneles de aleación de aluminio de los Ejemplos 10A-D se recubrieron usando una solución de anodización preparada usando los siguientes componentes:

ES 2 587 779 T3

H₂TiF₆ (60 %) 20,0 g/l

H₃PO₃ (75 %) 4,0 g/l

5 El pH se ajustó a 2,2 usando amoniaco acuoso. Los paneles se sometieron a anodización durante 3 minutos en la solución de anodización usando corriente continua pulsada que tiene un pico de tensión máxima de 450 voltios (tensión media aproximada = 130 voltios) a 32 °C (90 °F). El periodo "encendido" fue de 10 milisegundos, el periodo "apagado" fue de 30 milisegundos (con una tensión de "apagado" o basal que es el 0 % del pico de tensión máxima). La densidad de corriente promedio fue de 43 mA/cm² (40 amperios/ft²). Se formó un revestimiento uniforme de 7,6 µm de espesor sobre la superficie de los paneles que contienen aluminio de los Ejemplos 6A-D.

10 Para los ejemplos comparativos 3A-D, se sometieron a granallado 6063 paneles de aleación de aluminio antes del revestimiento por pulverización térmica de acuerdo con la práctica convencional de la industria.

15 Cada panel de los Ejemplos 6A-D y los Ejemplos Comparativos 3A-D se recubrió entonces por pulverización térmica usando oxi-combustible a alta velocidad (HVOF) con un revestimiento por pulverización térmica como se describe en la Tabla 1.

20 Cada panel se sometió posteriormente a pruebas de adherencia de acuerdo con la norma ASTM D3359, en las que los revestimientos se cincelaron y se sometieron a ensayos de adhesión en los que cinta disponible en el mercado 898 se adhirió firmemente a cada película y a continuación se retiró en un ángulo de 90° respecto a la superficie.

Tabla 1

Ejemplo	Capa electrodepositada aplicada anódicamente	Revestimiento aplicado por pulverización térmica	Resultados del ensayo de la norma ASTM D 3359
Comparativo 3A	Granallado, sin capa de óxido anódico	Titania - 99 % en peso de TiO ₂	0B Deslaminación, pérdida del 100 % del revestimiento aplicado por pulverización térmica
6A	Presente capa de TiO ₂ electrodepositada aplicada anódicamente	Titania - 99 % en peso de TiO ₂	5B Perfecto, pérdida del 0 %
Comparativo 3B	Granallado, sin capa de óxido anódico	Compuesto de alúmina - 98,5 % en peso de Al ₂ O ₃ ; 1,0 % en peso de SiO ₂	0B Pérdida del 70 %
6B	Presente capa de TiO ₂ electrodepositada aplicada anódicamente	Compuesto de alúmina - 98,5 % en peso de Al ₂ O ₃ ; 1,0 % en peso de SiO ₂	4B Pérdida inferior al 1 %
Comparativo 3C	Granallado, sin capa de óxido anódico	Compuesto de zirconia - 80 % en peso de ZrO ₂ ; 20 % en peso de Y ₂ O ₃	1B Pérdida del 50 %
6C	Presente capa de TiO ₂ electrodepositada aplicada anódicamente	Compuesto de zirconia - 80 % en peso de ZrO ₂ ; 20 % en peso de Y ₂ O ₃	4B Pérdida inferior al 1 %
Comparativo 3D	Granallado, sin capa de óxido anódico	79 % en peso de Fe; 18 % en peso de Mo; 7,0 % en peso de C	0B Pérdida del 70 %
6D	Presente capa de TiO ₂ electrodepositada aplicada anódicamente	79 % en peso de Fe; 18 % en peso de Mo; 7,0 % en peso de C	4B Pérdida inferior al 1 %

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para formar un revestimiento protector sobre una superficie de un artículo metálico que comprende aluminio o una aleación de aluminio, comprendiendo dicho método:
- 10 A) proporcionar una solución de anodización compuesta de agua y uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en:
- 10 a) fluoruros complejos solubles en agua,
 b) oxifluoruros complejos solubles en agua,
 c) fluoruros complejos dispersables en agua y
 d) oxifluoruros complejos dispersables en agua de Ti;
- 15 B) proporcionar un cátodo en contacto con dicha solución de anodización;
 C) poner un artículo metálico que comprende aluminio o una aleación de aluminio como ánodo en dicha solución de anodización;
 D) hacer pasar una corriente entre el ánodo y el cátodo a través de dicha solución de anodización durante un tiempo efectivo para formar un primer revestimiento protector sobre la superficie del artículo metálico;
 20 E) retirar el artículo metálico que tiene un primer revestimiento protector de la solución de anodización y secar dicho artículo; y
 F) aplicar una o más capas de material de revestimiento al artículo metálico que tiene un primer revestimiento protector para formar una segunda capa de revestimiento protector en el que al menos una de las capas comprende un material aplicado por pulverización térmica.
- 25 2. El método de la reivindicación 1 en el que el primer revestimiento protector comprende dióxido de titanio.
3. El método de la reivindicación 2 en el que dicha corriente es corriente continua, preferentemente seleccionada entre continua pulsada con una tensión media no superior a 200 voltios.
- 30 4. El método de la reivindicación 1, en el que durante la etapa (D) dicho revestimiento protector se forma a una velocidad de al menos 1 μm de espesor por minuto.
5. El método de la reivindicación 1 en el que dicho segundo revestimiento protector comprende una capa de acabado que comprende PTFE o silicona y al menos una capa de pintura adicional entre la capa de acabado y el primer revestimiento protector.
- 35 6. El método de la reivindicación 1 en el que la solución de anodización se prepara usando H_2TiF_6 y sus sales.
7. El método de la reivindicación 1 en el que la solución de anodización, además, consta de un ácido y/o una sal que contienen fósforo.
- 40 8. El método de la reivindicación 1 en el que la solución de anodización está compuesta de al menos un oxifluoruro complejo preparado combinando al menos un fluoruro complejo de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, y al menos un compuesto que es un óxido, hidróxido, carbonato o alcóxido de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, B, Al y Ge.
- 45