

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 881**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34	(2006.01) G05D 21/00	(2006.01)
C23C 22/60	(2006.01)	
C23C 22/66	(2006.01)	
C23C 22/73	(2006.01)	
C23C 22/77	(2006.01)	
C23C 22/83	(2006.01)	
C23C 22/86	(2006.01)	
C23G 1/22	(2006.01)	
C23G 1/36	(2006.01)	
B05D 7/14	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013** **PCT/EP2013/067542**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014** **WO14037234**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013** **E 13753852 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 2893054**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de superficie de protección contra la corrosión de componentes metálicos en serie**

30 Prioridad:
04.09.2012 DE 102012215679

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2016

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
LILL, KIRSTEN AGNES;
RESANO ARTALEJO, FERNANDO JOSE y
HENZE, NATASCHA

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 587 881 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

Procedimiento de tratamiento de superficie de protección contra la corrosión de componentes metálicos en serie

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie en serie de componentes metálicos que comprenden superficies de aluminio, en el que se realiza un tratamiento de conversión subsiguientemente a un pretratamiento alcalino. Según la invención se aspira en el pretratamiento alcalino a que no se sobrepase un valor máximo para la concentración de cinc disuelto, para asegurar después del tratamiento de superficie realizado una calidad suficiente del revestimiento de protección contra la corrosión sobre las superficies de aluminio de los componentes. En un procedimiento preferente la porción de cinc disuelto se mantiene, mediante la dosificación de compuestos que representan una fuente de iones sulfuro, de forma eficaz por debajo del valor máximo típico de baño correspondiente de cinc disuelto. Adicionalmente puede aumentarse la funcionalidad del tratamiento de superficie controlando la porción de aluminio disuelto en el pretratamiento alcalino también de modo que no se sobrepase un valor umbral para aluminio disuelto mediante la dosificación de compuestos que representan una fuente de aniones silicato.

La limpieza y el acondicionamiento de superficie de porciones metálicas antes de su procesamiento posterior representa una tarea estándar en la industria de procesamiento de metales. Las porciones metálicas pueden estar contaminadas, por ejemplo, con suciedad de pigmentos, polvo, productos de fricción metálicos, aceites de protección contra la corrosión, materiales de lubricación en frío o coadyuvantes de desmoldeo. Antes del procesamiento posterior, tal como en particular antes de un tratamiento de protección contra la corrosión (por ejemplo, fosfatación, cromado, reacción con fluoruros complejos, etc.), deben eliminarse estas impurezas mediante una solución de limpiador adecuada. La limpieza completará la tarea de acondicionar previamente las superficies metálicas para el tratamiento de protección contra la corrosión posterior. El acondicionamiento previo es un tipo de activación de las superficies metálicas que, en particular, en un tratamiento de conversión químico en húmedo posterior conduce a revestimientos homogéneos inorgánicos de protección contra la corrosión con espesores de capa suficientes. Un acondicionamiento previo o una activación de este tipo se inicia mediante un proceso de decapado y puede comprender además la ocupación de superficies metálicas con elementos extraños metálicos. Un acondicionamiento previo conocido por el estado de la técnica que en el tratamiento de conversión subsiguiente produce una mejora de las propiedades de protección contra la corrosión, es por ejemplo el recubrimiento alcalino con una capa de hierro de acero galvanizado, que se describe con detalle en el documento DE 102010001686.

Los limpiadores industriales o los baños de activación tales como el recubrimiento con una capa de hierro mencionado anteriormente se ajustan como pretratamiento químico en húmedo antes de un tratamiento de conversión en general de forma alcalina y presentan un valor del pH en el intervalo superior a 7, por ejemplo de 9 a 12. Sus componentes básicos son productos alcalinos, así como tensioactivos no iónicos y/o aniónicos. A menudo los limpiadores contienen como componentes auxiliares agentes complejantes.

Los productos alcalinos en estos baños contribuyen por ejemplo a la consecución de la limpieza, saponificando y haciendo hidrosolubles impurezas tales como grasas, o a la activación de superficies, decapando las superficies metálicas. Mediante reacciones de este tipo, dado el caso también mediante arrastre, se consume alcalinidad, de modo que el efecto de limpieza en un tratamiento de superficie de componentes en serie disminuye con el transcurso del tiempo. Por lo tanto es habitual comprobar la alcalinidad de los baños de limpieza a determinados tiempos y en caso necesario añadir a la solución sustancias activas nuevas o renovar la misma totalmente. Un procedimiento de este tipo para renovar la alcalinidad se describe en el documento EP 1051672. Esto mismo sirve en el recubrimiento alcalino con una capa de hierro de componentes metálicos en serie para los iones hierro (III) y los agentes complejantes que se consumen o se arrastran fuera del baño.

El cuidado de baños de limpieza, activación y conversión en procedimientos industriales para el tratamiento de superficie de componentes metálicos en serie es, por lo tanto, para garantizar una funcionalidad y una calidad invariables. No obstante, se muestra en el tratamiento de superficie en serie de componentes metálicos que comprende un pretratamiento alcalino químico en húmedo y un tratamiento de conversión subsiguiente que solo la renovación del contenido de componentes activos de los baños individuales la mayor parte de las veces no es suficiente para mantener la funcionalidad y la calidad de la totalidad del proceso en todo momento. Así, en un tratamiento de superficie de componentes metálicos en serie de este tipo se constata a menudo que tiene lugar un empeoramiento de la corrosión filiforme sobre las superficies de aluminio después un tiempo de operación determinado de la instalación que solo puede contrarrestarse mediante la dosificación de componentes activos.

Un objetivo de la presente invención es, por lo tanto, configurar los procedimientos para el tratamiento químico en húmedo de superficie de componentes metálicos en serie que comprenden superficies de aluminio, en los que en una primera etapa se realiza un pretratamiento alcalino y a continuación un tratamiento de conversión de los componentes, con vista a estabilizar la calidad de la protección contra la corrosión de las superficies de aluminio, debiendo ser adecuado el pretratamiento alcalino con respecto a su alcalinidad para construir una base para baños de limpiador y de activación habituales de componentes metálicos de cinc y/o aluminio.

Este objetivo se logra mediante un procedimiento para el tratamiento químico en húmedo de superficie de componentes metálicos en serie, en el que se someten a un pretratamiento químico en húmedo tanto componentes metálicos que presentan superficies de aluminio como también componentes que presentan superficies de cinc poniéndolos en contacto con una solución de baño alcalina que está almacenada en un tanque de sistema, y a continuación se realiza un tratamiento de conversión húmedo en húmedo al menos de las superficies de aluminio del componente metálico, siendo el valor del pH de la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo superior a 10 y siendo la alcalinidad libre al menos de 0,5 puntos, pero inferior a 50 puntos, no superando el valor máximo Zn_{max} siguiente para la concentración de cinc disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema:

$$Zn_{max} = 0,0004 \times (pH-9) \times [FA] + 0,6 \times [Y]$$

pH: valor del pH

Zn_{max} : valor máximo para la concentración de cinc disuelto en mmol/l

[FA]: alcalinidad libre en mmol/l,

[Y]: Concentración en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados hidrosolubles calculada como P_2O_6 y/o en forma de compuestos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-COOX_{1/n}$, $-OPO_3X_{2/n}$ y/o $-PO_3X_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo con la valencia n correspondiente.

Los compuestos son, en el contexto de la presente invención, hidrosolubles cuando su solubilidad en agua desionizada con una conductividad no superior a $1 \mu S cm^{-1}$ a una temperatura de $20^\circ C$ es de al menos $1 g/l$.

La alcalinidad libre de la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo del procedimiento según la invención se determina mediante valoración de 10 ml de solución de baño con hidróxido de sodio 0,1 N hasta un valor del pH de 8,5. El valor del pH se determina a este respecto potenciométricamente con un electrodo de vidrio calibrado. El volumen de los valorantes añadidos en mililitros corresponde entonces a la puntuación de la alcalinidad libre de la solución de baño. Esta puntuación multiplicada por el factor 10 corresponde, a su vez, a la alcalinidad libre en milimol por litro.

Como tratamiento de superficie en serie puede aplicarse según la invención la puesta en contacto de una pluralidad de componentes metálicos con la solución de baño alcalina almacenada en el tanque de sistema para el pretratamiento químico en húmedo, sin que después de cada pretratamiento de un componente metálico individual se realice un intercambio total por una nueva preparación de la solución de baño alcalina del tanque de sistema.

En este contexto, son preferentes los procedimientos según la invención para el tratamiento de superficie en serie en los que el tratamiento de superficie químico en húmedo de los componentes metálicos en serie se realiza al menos para un número de componentes metálicos de modo que se someta a pretratamiento químico en húmedo con la solución de baño alcalina del tanque de sistema un área superficial total solo de superficies de cinc de los componentes metálicos en metros cuadrados que sea superior al término siguiente:

$$\frac{V_B \times Zn_{max} \times M_{Zn}}{\Delta m_{Zn}}$$

V_B : volumen de baño en m^3

Zn_{max} : concentración máxima de cinc disuelto en mmol/l

M_{Zn} : masa molecular de cinc en g/mol

Δm_{Zn} : decapado normalizado en superficie con respecto a las superficies de los componentes metálicos en g/m^2

Este número corresponde ya al número teóricamente necesario de componentes metálicos que permite dejar sobrepasar en un pretratamiento en serie, la concentración máxima Zn_{max} de cinc disuelto en la solución de baño alcalina por medio del decapado de las superficies de cinc de los componentes.

Si se cambia el volumen de baño del tanque de sistema que contiene la solución de baño alcalina totalmente, y con ello se interrumpe la serie, antes de haber tratado correspondientemente el área superficial total que se calcula con la ecuación mencionada anteriormente de superficies de cinc, no puede sobrepasarse la concentración máxima Zn_{max} de cinc disuelto en la solución de baño alcalina solo mediante procesos de decapado. Naturalmente esto tiene validez si al comienzo de la serie no está presente ya cinc disuelto en la solución de baño alcalina.

Por tanque de sistema se entiende según la invención un recipiente que almacena una solución de baño para ponerla en contacto con los componentes metálicos. El componente metálico puede introducirse, a este respecto, sumergiéndolo para ponerlo en contacto con la solución de baño a través de un tanque de sistema de este tipo o se extrae temporalmente al menos una porción de la solución de baño para ponerla en contacto con el componente metálico fuera del tanque de sistema, para después de la puesta en contacto, por ejemplo después de una aplicación por pulverización, devolverla al menos parcialmente de nuevo al tanque del sistema.

Según la invención se llevan a cabo una después de otra las etapas del procedimiento químicas en húmedo de pretratamiento y de tratamiento de conversión húmedo en húmedo. Esto significa que entre el pretratamiento y el tratamiento de conversión no se realiza ninguna etapa de secado en la que con la ayuda de medidas técnicas, por ejemplo aumento de la temperatura o ajuste de una corriente de aire dirigida, se produzca un secado de la película húmeda sobre los componentes. En una etapa de secado de este tipo se produce en general una reoxidación de las superficies metálicas, que elevan parcialmente la activación producida por la solución de baño alcalina de las superficies metálicas. Un secado de las películas húmedas adheridas sobre los componentes metálicos procedentes del pretratamiento o de una etapa de lavado posterior en el transporte de los componentes metálicos para la etapa de tratamiento de conversión, por ejemplo debido a un reposo temporal en instalaciones, es, no obstante, no perjudicial para el procedimiento según la invención.

En el procedimiento según la invención que comprende un pretratamiento con solución de baño alcalina y un tratamiento de conversión subsiguiente se garantiza que se mantiene la formación de una capa de protección contra la corrosión de, cualitativamente, alto valor en el tratamiento de superficie en una serie, dentro de la que se tratan tanto componentes con superficies de cinc y componentes con superficies de aluminio como también componentes con estructura mixta, que presentan superficies de cinc y de aluminio, . Esto sirve en particular para el mantenimiento de la calidad del recubrimiento de protección contra la corrosión sobre las superficies del componente, que son superficies de aluminio. Sorprendentemente se ha demostrado que para ello es decisiva en particular la concentración de cinc disuelto en soluciones de baño alcalinas según el tipo de la presente invención y con ello es una magnitud de control que se debe controlar en el tratamiento de superficie según la invención. De este modo no se produce al sobrepasar una concentración máxima Zn_{max} de cinc disuelto una activación suficiente de las superficies de aluminio de los componentes en el pretratamiento, lo que repercute desventajosamente en la formación de la capa de conversión.

Preferentemente el procedimiento según la invención se lleva a cabo de modo que el valor máximo Zn_{max} de cinc disuelto en la solución de baño alcalina no supere el valor siguiente:

$$Zn_{max} = 0,0004 \times (pH-9) \times [FA] + 0,5 \times [Y]$$

pH: valor del pH

Zn_{max} : valor máximo para la concentración de cinc disuelto en mmol/l

[FA]: alcalinidad libre en mmol/l,

[Y]: concentración total en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados hidrosolubles calculada como P_2O_6 y/o en forma de compuestos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-COOX_{1/n}$, $-OPO_3X_{2/n}$

y/o $-PO_3X_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo con la valencia n correspondiente

El valor máximo Zn_{max} de cinc disuelto depende en el procedimiento según la invención de la alcalinidad del pretratamiento químico en húmedo y en una medida reseñable de la concentración del agente complejante Y específico. En presencia de este agente complejante Y se aumenta la tolerancia frente al cinc disuelto proporcionalmente a su concentración. La presencia de agentes complejantes Y es, por lo tanto, en soluciones de baño alcalinas del pretratamiento en procedimientos según la invención, preferente. De modo particularmente preferente los agentes complejantes Y están contenidos en una concentración total de al menos 0,5 mmol/l, de modo especialmente preferente en una concentración total de al menos 5 mmol/l, pero por motivos económicos en una concentración total de preferentemente no más de 100 mmol/l, de modo particularmente preferente de no más de 80 mmol/l.

Los agentes complejantes Y adecuados están en forma de compuestos orgánicos en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo del procedimiento según la invención preferentemente seleccionados de ácidos α -, β - y/o y -hidroxicarboxílicos con no más de 10 átomos de carbono, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido [(2-hidroxietil)(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, dietilentriaminopentaquis(ácido metilfosfónico) y/o amino-tris(ácido metilfosfónico).

Se ha demostrado que en particular dichos agentes complejantes Y orgánicos, que están seleccionados de compuestos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo alcalino y/o alcalinotérreo con la valencia n correspondiente, proporcionan una concentración máxima Zn_{max} estable como límite superior para el cinc disuelto.

Estos agentes complejantes son, por lo tanto, preferentes en el procedimiento según la invención. También es preferente en este contexto que los agentes complejantes orgánicos Y se seleccionen a partir de compuestos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos dos grupos funcionales de este tipo seleccionados de $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$ y preferentemente adicionalmente contengan en la posición α o β a una funcionalidad $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$ un grupo amino, hidroxilo o carboxilo, por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido [(2-hidroxietil)(fosfonometil)amino]-metilfosfónico, dietilentriaminopentaquis(ácido metilfosfónico) y/o amino-tris-(ácido metilfosfónico).

En general es preferente que los agentes complejantes orgánicos Y no sean compuestos poliméricos, de modo que su masa molecular sea preferentemente inferior a 500 g/mol.

Como agentes complejantes Y que representan fosfatos condensados hidrosolubles, son preferentes en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo del procedimiento según la invención pirofosfatos, trifosfatos y/o polifosfatos cuya concentración en mol/l en el marco de la presente invención se calculará siempre con respecto a la unidad estructural teórica P_2O_6 . Por lo tanto, 1 mol de un anión de trifosfato corresponde a 1,5 moles de P_2O_6 y, por consiguiente, a 1,5 moles de agente complejante Y.

Para ajustar la alcalinidad de la solución de baño del pretratamiento químico en húmedo se usan los componentes activos habituales en el estado de la técnica. Componentes activos de este tipo son sustancias que reaccionan de forma alcalina y preferentemente se seleccionan de hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos y aminas orgánicas, en particular de alcanolaminas.

A menudo es necesario que la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo del procedimiento según la invención contenga adicionalmente sustancias tensioactivas que liberen las superficies metálicas de los componentes metálicos de impurezas orgánicas, para posibilitar de este modo un ataque por decapado uniforme de las superficies metálicas correspondientes. En una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, están contenidos, por lo tanto, en la solución de baño alcalina adicionalmente 0,01-10 g/l de tensioactivos no iónicos. Como tensioactivos no iónicos están contenidos preferentemente etoxilatos, propoxilatos y/o etoxilatos/propoxilatos de alcoholes o de alquilaminas con 6 a 16 átomos de C en el resto alquilo, que también pueden ser cierres de grupos terminales.

Para asegurar una activación suficiente de las superficies de aluminio de los componentes metálicos tratados superficialmente en serie según un procedimiento según la invención es preferente que la solución de baño alcalina contenga en el pretratamiento químico en húmedo en total menos de 100 mg/l, de modo particularmente preferente en total menos de 50 mg/l, de modo especialmente preferente menos de 10 mg/l de silicatos y boratos hidrosolubles.

Si en el procedimiento según la invención se tratan superficialmente también componentes metálicos fabricados de acero en bandas galvanizado o componentes metálicos de estructura mixta, que además de superficies de aluminio también presentes superficies de acero galvanizado, es preferentemente para una protección contra la corrosión de los bordes óptima que el pretratamiento químico en húmedo se realice con una solución de baño alcalina que produzca el recubrimiento con una capa de hierro de las superficies de cinc según el documento DE 102010001686 y a este fin contiene adicionalmente al menos 50 mg/l, de modo particularmente al menos 100 mg/l de hierro disuelto, preferentemente en forma de iones de hierro(III). Un procedimiento según la invención particularmente preferente con respecto a esto contiene en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo:

a) 0,05-2 g/l de iones hierro(III),

b) 0,1-4 g/l de iones fosfato,

c) al menos el 0,1 g/l de agentes complejantes Y seleccionados de compuestos orgánicos c1) que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $\text{COOX}_{1/n}$, $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo con la valencia n correspondiente, y/o de fosfatos condensados c) calculados como PO_4 ,

d) en total 0,01-10 g/l de tensioactivos no iónicos,

e) en total menos de 10 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y/o cerio, en particular menos de 1 mg/l de compuestos iónicos de los metales níquel y/o cobalto,

no estando contenidos más de 10 g/l de fosfatos condensados calculados como PO_4 y la relación molar de la suma de los componentes c1) y c2) con respecto a iones hierro(III) es superior a 1: 1.

Si se realiza antes del tratamiento de conversión de los componentes metálicos un recubrimiento de una capa de hierro de las superficies de cinc, es particularmente útil un procedimiento según la invención en el que el cinc disuelto se elimina en continuo o de modo discontinuo de la solución de baño alcalina, que es entonces una solución para recubrir con una capa de hierro, dado que una solución de baño alcalina de este tipo da como resultado un

5 decajado comparativamente mayor de las superficies de cinc. Esto produce inevitablemente que en el tratamiento de superficie en serie de la porción de cinc disuelto en el tanque de sistema del pretratamiento se sobrepase de forma particularmente rápida el valor máximo crítico cuando no se introduce ninguna medida técnica para eliminar el cinc disuelto.

10 Independientemente de la composición exacta de la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo da como resultado un decajado aumentado de las superficies de cinc de los componentes. Este decajado en el tratamiento de superficie en serie según la invención conduce a que esté presente o se forme una proporción estacionaria mayor de cinc disuelto en el tanque de sistema del pretratamiento químico en húmedo.

15 Una realización del procedimiento según la invención precisa, por lo tanto, de medidas técnicas habituales para eliminar o reducir la porción de cinc disuelto en la solución de baño del tanque de sistema, para asegurar de forma duradera una protección contra la corrosión óptima después del tratamiento de conversión realizado. En un procedimiento preferente según la invención, por lo tanto, se impide sobrepasar el valor máximo Zn_{max} de la proporción de cinc disuelto en el pretratamiento químico en húmedo eliminando de la solución de baño alcalina del

20 tanque de sistema, en continuo o de modo discontinuo, el cinc disuelto, no sucediendo esto solo retirando al menos una parte de la solución de baño alcalina del cinc disuelto contenido en el tanque de sistema y añadiendo otra parte de una solución alcalina que únicamente contenga los componentes activos de la solución de baño alcalina al tanque de sistema.

25 Por componentes activos se entiende en este contexto exclusivamente componentes que son esenciales para el ajuste de la alcalinidad de la solución de baño o que producen un revestimiento de superficies significativo de los componentes tratados con elementos extraños o compuestos químicos y de este modo los consumen. Un revestimiento de superficies significativo se encuentra por ejemplo cuando la proporción de elementos extraños sobre las superficies metálicas o la proporción de compuestos químicos es en promedio superior a 10 mg/m^2 . Este

30 es el caso, por ejemplo, cuando como en el recubrimiento alcalino con una capa de hierro según el documento DE 102010001686 después de un pretratamiento químico en húmedo realizado se obtiene como resultado un revestimiento de superficie superior a 10 mg/m^2 con respecto al elemento extraño hierro, de modo que los iones hierro(III) en un pretratamiento alcalino de este tipo representan un componente activo. Esto mismo puede tener validez para inhibidores de la corrosión que presentan una afinidad alta con las superficies metálicas que se van a

35 tratar y así pueden producir un revestimiento de superficie correspondiente.

La eliminación de cinc disuelto de la solución de baño alcalina para mantener el valor máximo según la invención Zn_{max} se realiza por lo tanto preferentemente no solo igualando las pérdidas por arrastre o por evaporación en el tanque de sistema mediante la adición de soluciones acuosas, que sustituyen únicamente los componentes activos

40 de la solución de baño alcalina del tanque de sistema y el volumen de baño. Un procedimiento de este tipo para reducir la proporción de cinc disuelto sería, por una parte, muy poco económico y por otra parte no sería adecuado para un control eficaz de la proporción de cinc disuelto en el pretratamiento, dado que o bien la reducción de la proporción de cinc por debajo del valor máximo Zn_{max} o bien la renovación según la necesidad de los componentes activos deberían priorizarse técnicamente.

45 Preferentemente, la eliminación del cinc disuelto de la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo en un procedimiento según la invención se realiza, por lo tanto, añadiendo a al menos una porción de la solución de baño alcalina del tanque de sistema un compuesto hidrosoluble que representa una fuente de iones sulfuro y separando en esta porción de la solución de baño alcalina el precipitado que se forma dado el caso por

50 filtración o por otros procedimientos de separación de la solución de baño alcalina.

Un procedimiento preferente de este tipo tiene la ventaja de que en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo se convierte el cinc disuelto selectivamente en sulfuro de cinc insoluble. Así, ni se eliminan componentes activos de la solución de baño ni se tira solución de baño, dado que el producto de reacción sulfuro de cinc está presente como un sólido en una forma que ahora no es perjudicial para la activación suficiente de las superficies de aluminio. El producto de reacción sulfuro de cinc, por lo tanto, puede dejarse en la solución de baño

55 alcalina o separarse, dado el caso, como producto de precipitación para evitar la formación de sedimento por filtración de la solución de baño.

60 En una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, en el que de la solución de baño alcalina se elimina en continuo o de modo discontinuo el cinc disuelto mediante la dosificación de un compuesto liberador de iones sulfuro, la porción de la solución de baño alcalina del tanque de sistema, a la que se añade el compuesto hidrosoluble que representa una fuente de iones sulfuro, se lleva a una temperatura de al menos 40°C , pero preferentemente a una temperatura inferior a 65°C . Con ello se garantiza que en esta porción de la solución de

65 baño alcalina se forme un precipitado voluminoso de sulfuro de cinc, que puede separarse con procedimientos

sencillos de filtración, por ejemplo mediante una prensa de filtro habitual, de la solución de baño que contiene los componentes activos.

En un procedimiento según la invención particularmente preferente se elimina cinc disuelto en continuo de la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo, extrayendo del tanque de sistema en continuo volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, a la que se añade el compuesto hidrosoluble, que representa una fuente de iones sulfuro, separando después la porción de sólidos producida en estos volúmenes parciales de la solución de baño alcalina preferentemente mediante filtración de la solución de baño alcalina y después devolviendo la solución de baño alcalina liberada del sólido, preferentemente como filtrado, al tanque de sistema. Si a los volúmenes parciales de la solución de baño alcalina se añade el compuesto hidrosoluble a una temperatura de al menos 40 °C, pero preferentemente inferior a 65 °C, que representa una fuente de iones sulfuro, la porción de sólidos precipita en forma de un precipitado voluminoso que se puede separar mediante procedimientos de filtración sencillos. El uso de procedimientos de ultrafiltración permite también la separación de la porción de sólidos de sulfuro que están presentes en forma coloidal y que se producen habitualmente como tales a temperaturas más reducidas.

Un procedimiento de este tipo, en el que se extraen volúmenes parciales del tanque de sistema, se procesan y a continuación se retornan de nuevo al tanque de sistema, se denomina en el estado de la técnica, en general, también como procedimiento de derivación.

La eliminación de la porción de sólidos, que consiste esencialmente en sulfuro de cinc, en la denominada derivación del tanque de sistema también puede realizarse por medio de otro procedimiento de separación habitual, por ejemplo, con ayuda de un ciclón o una centrifugadora.

Después de la separación de la porción de sólidos, que consiste esencialmente en sulfuro de cinc, puede eliminarse en el procedimiento de derivación según la invención preferente descrito anteriormente, en el que se elimina cinc disuelto en continuo de la solución de baño alcalina del tanque de sistema, un exceso de compuestos hidrosolubles que representa una fuente de iones sulfuro, mediante la adición de un oxidante hidrosoluble. La condición para ello es que el oxidante hidrosoluble presente un potencial de reducción estándar superior a +0,6 V (SHE), de modo particularmente preferente un potencial de reducción estándar superior a +1,0 V (SHE). Preferentemente se añade a la misma en este procedimiento según la invención especial un compuesto liberador de iones sulfuro y, a continuación, se añaden a los volúmenes parciales liberados de la porción de sólidos producida de la solución de baño alcalina peróxidos, de modo particularmente preferente peróxido de oxígeno, antes de un reciclaje de los volúmenes parciales al tanque de sistema. Un procedimiento de derivación según la invención preferente de este tipo tiene la ventaja de que la concentración de cinc disuelto en los volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, que se devuelve al tanque de sistema, mediante la adición de un exceso de compuestos hidrosolubles liberadores de iones sulfuro es prácticamente "cero". La adición del oxidante inhibe una posible formación de olor que podría producirse mediante la desgasificación de sulfuro de hidrógeno a partir de iones sulfuro en exceso.

En procedimientos preferentes según la invención, que prevén la separación de cinc disuelto con ayuda de compuestos liberadores de iones sulfuro, son preferentes dichos compuestos hidrosolubles como fuente de iones sulfuro y, con ello, como reactivos de precipitación, que se seleccionan de sulfuros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, sulfuro de amonio, polisulfuro de amino o tioacetamida. El uso de tioacetamida tiene la ventaja particular de que este compuesto orgánico libera iones sulfuro en medios acuosos alcalinos de forma muy moderada y no se produce por lo tanto totalmente una formación de olor mediante la desgasificación de cantidades reducidas de sulfuro de hidrógeno.

En un tratamiento de superficie según la invención de componentes metálicos en serie, tratándose también componentes con superficies de aluminio, puede formarse debido a procesos de decapado en la solución acuosa alcalina del pretratamiento químico en húmedo también una proporción aumentada de aluminio disuelto. Una proporción aumentada de aluminio disuelto puede repercutir a su vez negativamente sobre la activación de las superficies de aluminio, de modo que después del tratamiento de conversión realizado se observa una protección contra la corrosión reducida. Se observa un ligero empeoramiento de las propiedades de protección contra la corrosión en procedimientos según la invención por encima de una proporción de aluminio de 15 mmol/l, mientras que este empeoramiento por encima de 20 mmol/l se vuelve significativo.

En una forma de realización preferente del tratamiento de superficie según la invención la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo contiene aluminio disuelto en agua, no sobrepasándose, sin embargo, un valor máximo de 20 mmol/l, preferentemente de 15 mmol/l, para la concentración de aluminio disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema añadiendo a al menos una parte de la solución de baño alcalina del tanque de sistema un compuesto hidrosoluble que representa una fuente de aniones silicato y separando un precipitado que se forma en esta parte de la solución de baño alcalina dado el caso, preferentemente por filtración, de la solución de baño alcalina.

En un procedimiento según la invención particularmente preferente se realiza la reducción de una proporción del aluminio disuelto en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo extrayendo del tanque de

sistema en continuo volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, a los que se añade el compuesto hidrosoluble, que representa una fuente de aniones silicato, separando después la porción de sólidos producida en estos volúmenes parciales de la solución de baño alcalina, preferentemente mediante filtración, de la solución de baño alcalina y después devolviendo la solución de baño alcalina liberada del sólido, preferentemente como filtrado, al tanque de sistema.

En un procedimiento de derivación preferente de este tipo puede realizarse la dosificación de compuestos hidrosolubles que representan una fuente de aniones silicato independientemente de la dosificación de cualesquiera compuestos hidrosolubles que representan una fuente de iones sulfuro. De este modo puede realizarse una regulación de las proporciones de cinc y aluminio disuelto en el tanque del sistema también independientemente una de otra. En un procedimiento de derivación particularmente preferente, por lo tanto, a los volúmenes parciales extraídos del tanque de sistema de solución de baño alcalina se añaden en primer lugar cantidades correspondientes de estos reactivos de precipitación y la porción de sólido constituida esencialmente por sulfuro de cinc y silicato de aluminio se separa de la solución de baño, preferentemente por filtración, y después los volúmenes parciales de la solución de baño alcalina liberados de esta porción de sólidos, preferentemente como filtrado, se devuelve al tanque de sistema.

Como compuestos hidrosolubles que representan una fuente de aniones silicato y, con ello, un reactivo de precipitación para aluminio disuelto, se usan preferentemente silicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y/o ácido silícico.

La filtración en las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente del procedimiento según la invención se realiza preferentemente con un límite de rechazo de 0,5 μm , de modo particularmente preferente con un límite de rechazo de 0,1 μm .

Las proporciones de cinc y aluminio disueltos en la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo se determinan analíticamente preferentemente simultáneamente en el proceso, es decir, durante el tratamiento de superficie según la invención de los componentes metálicos en serie, y se usan directa o indirectamente como magnitud de control para medidas técnicas para la reducción de la proporción de cinc y/o aluminio disueltos en el tanque de sistema. Para ello se extrae preferentemente una corriente de volumen del tanque de sistema, se filtra, preferentemente con un límite de rechazo de 0,1 μm , y antes de alimentar de nuevo el filtrado al tanque de sistema se extrae un volumen de muestra y se determina preferentemente fotométricamente la proporción de cinc y aluminio disuelto, comparándose el valor determinado para las proporciones disueltas después con los valores máximos preferentes indicados anteriormente para aluminio disuelto y con el valor máximo Zn_{max} y dependiendo de la diferencia con los valores máximos correspondientes se realiza una dosificación de compuestos hidrosolubles que liberan iones sulfuro, y/o de compuestos hidrosolubles que liberan aniones silicato, al menos a un volumen parcial de la solución de baño alcalina del tanque de sistema del pretratamiento químico en húmedo. Preferentemente la determinación de la proporción de cinc y aluminio disueltos se realiza dentro de un periodo de 5 minutos a partir de la extracción del volumen de muestra.

Para cada procedimiento de determinación para cinc y aluminio disueltos tiene validez que este se puede calibrar con soluciones de medición de sustancias de valoración primarias.

Puede realizarse una determinación fotométrica de las proporciones de cinc y aluminio disueltos en el mismo volumen de muestra o en porciones separadas entre sí del volumen de muestra extraído.

En el procedimiento según la invención se realiza seguidamente al pretratamiento químico en húmedo con la solución de baño alcalina para activar las superficies de aluminio un tratamiento de conversión de al menos las superficies de aluminio de los componentes metálicos.

El tratamiento de conversión representa según la invención un pretratamiento sin corriente exterior químico en húmedo en cuyo transcurso se produce un recubrimiento inorgánico sobre las superficies de aluminio de los componentes metálicos que, al menos parcialmente, está formado por elementos de la solución de tratamiento que no son únicamente átomos de oxígeno. Los tratamientos de conversión son conocidos por lo general en el estado de la técnica y, por ejemplo, se describen muchas veces como fosfatación, cromado y procedimientos alternativos exentos de cromo, por ejemplo a base de fluoruros metálicos complejos.

En un procedimiento según la invención preferente se realiza el tratamiento de conversión con una composición acuosa ácida. Se demuestra que el procedimiento según la invención también proporciona de forma constante buenos resultados en la protección contra la corrosión sobre las superficies de aluminio de los componentes metálicos tratados en superficie cuando en el procedimiento de conversión la puesta en contacto con la composición ácida solo se realiza con una duración tal que las superficies de aluminio experimenten un decapado inferior a 0,1 g/m^2 .

Para tratamientos de superficie de componentes metálicos en serie que comprende un pretratamiento alcalino y dicho tratamiento de conversión subsiguiente, que solo producen un decapado de las superficies de aluminio inferior

a 0,1 g/m², se debe usar el procedimiento según la invención para una protección contra la corrosión buena sobre las superficies de aluminio, por lo tanto, de modo particularmente preferente, dado que ya se garantiza en el pretratamiento una activación significativa de las superficies de aluminio.

En particular, es ventajoso el procedimiento según la invención cuando el pretratamiento químico en húmedo se realiza con el tratamiento de conversión subsiguiente a la solución de baño alcalina con una composición acuosa ácida que contiene compuestos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti y/o Si. Son preferentes en este contexto composiciones acuosas ácidas que contienen adicionalmente compuestos que representan una fuente de iones fluoruro. Los compuestos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti y/o Si se seleccionan preferentemente de hexafluoroácidos de estos elementos, así como sus sales, mientras que compuestos que representan una fuente de iones fluoruro se seleccionan preferentemente de fluoruros de metales alcalinos. La proporción total de compuestos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti y/o Si es en la composición acuosa ácida del tratamiento de conversión del tratamiento de superficie según la invención preferentemente de al menos 5 ppm, de modo especialmente preferente de al menos 10 ppm, pero la composición ácido contiene en total preferentemente no más de 1000 ppm de estos compuestos en cada caso respecto a los elementos mencionados anteriormente. El valor del pH de la composición acuosa ácida se encuentra preferentemente en un intervalo de 2-4,5.

El procedimiento según la invención es adecuado en una medida particular para el tratamiento en serie de superficies de componentes metálicos que están contruidos como estructuras mixtas y además de superficies de aluminio presentan también superficies de cinc, dado que para componentes de este tipo puede lograrse un recubrimiento protector contra la corrosión ampliamente homogéneo a lo largo de la totalidad del componente para minimizar la corrosión por contacto debida al tratamiento de superficie en serie según la invención de una forma duradera. Especialmente para componentes metálicos con estructura mixta, cuyas superficies consisten en al menos el 2 %, preferentemente en al menos el 5 % en superficies de aluminio y en al menos el 5 %, preferentemente en al menos el 10 % en superficies de cinc, se usa de forma exitosa un procedimiento según la invención para el tratamiento de superficie en serie, en el que la proporción de cinc disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema preferentemente por medio de la adición de compuestos hidrosolubles que representan una fuente de iones sulfuro, se mantiene por debajo del valor máximo Zn_{max} . La proporción porcentual de superficies de aluminio y cinc se refiere siempre, a este respecto, a la superficie total del componente metálico que se pone en contacto con la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo.

Como superficies de cinc y aluminio sirven según la invención también superficies metálicas de aleaciones de estos metales siempre que la proporción de elementos añadidos en aleación se encuentre por debajo del 50% de porcentaje atómico. Además, se forman superficies de cinc en el contexto de la presente invención también a partir de elementos de acero galvanizado o galvanizado con aleación, que solos o con otros elementos de construcción metálicos están unidos para dar el componente metálico.

Ejemplos de realización:

A continuación se describe la influencia de pretratamientos alcalinos sobre la eficacia del tratamiento de conversión por medio de ejemplos de realización individuales.

A este respecto, se observa en particular la influencia positiva sobre la corrosión filiforme de aluminio tratado en superficie en el procedimiento según la invención, que adicionalmente se ha recubierto con un barniz de inmersión catódica.

En la tabla 1 se indican las composiciones de diferentes pretratamientos alcalinos (sistemas A-E). Además de los sistemas alcalinos fototípicos A-D, que varían con respecto a su alcalinidad libre y el valor del pH, se indicó también un limpiador para desengrasar de forma alcalina metales (sistema E) y un recubrimiento alcalino con una capa de hierro según la técnica del documento DE 102010001686. En la tabla 1 se enumera también el valor máximo específico para el sistema correspondiente para el pretratamiento alcalino Zn_{max} para cinc disuelto.

Para explicar la influencia positiva de dichos procedimientos para el tratamiento de superficie que comprenden pretratamiento alcalino y subsiguiente tratamiento de conversión, para los que en el pretratamiento se mantienen iones cinc y aluminio por debajo del valor máximo específico correspondiente según la presente invención, se añadieron a los sistemas A-E cantidades definidas de cinc y aluminio disueltos. Para pretratamientos alcalinos que contenían más cinc o aluminio disuelto que los que prescribe el valor máximo correspondiente, se llevaron a cabo ensayos comparativos, después de los cuales que se añadieron a estas soluciones de pretratamiento una cantidad de reactivo de precipitación que sirviera para llevar la concentración de cinc por debajo del valor máximo. Se trataron en superficie exclusivamente planchas de aluminio. El envejecimiento de la solución de baño alcalina de un tanque de sistema en un tratamiento químico en húmedo de componentes metálicos en serie se simuló como ya se ha indicado mediante la adición de sales de cinc y de aluminio hidrosolubles. La determinación de los valores reales e indicados en la tabla 2 de la concentración de cinc y aluminio disueltos se realizó inmediatamente antes de la puesta en contacto de la plancha de aluminio con el sistema alcalino correspondiente. El procedimiento de determinación analítico se aborda más adelante.

Al pretratamiento alcalino le siguió siempre húmedo en húmedo con una etapa de limpieza entre los mismos un tratamiento de conversión exento de cromo inorgánico. Finalmente se aplicó un barniz de electroinmersión y se valoró la corrosión filiforme de las planchas de aluminio tratadas en superficie de este modo. Los resultados relacionados se resumen en la tabla 2.

El procedimiento para el tratamiento de superficie químico en húmedo de planchas de aluminio (Alu AA 6014) consiste en detalle en las etapas individuales siguientes:

1. Pretratamiento alcalino con composiciones correspondientes a los ejemplos A1-3; B1-4; C1-4; D1-5; E1-2 y F1-6 (véase la tabla 2 y las formulaciones de base correspondientes en la tabla 1) mediante inmersión de las planchas a 60 °C durante 3 minutos

2. Limpieza con agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) mediante inmersión de la plancha a 25 °C durante 30 segundos

3. Tratamiento de conversión inorgánico con una composición acuosa ácida que contiene 0,15 g/l de H_2ZrF_6 40 ppm de fluoruro libre (medido con una cadena de medición de una varilla selectiva de iones) valor del pH 4,5 mediante inmersión a 30 °C durante 2 minutos (decapado de la plancha de aluminio determinado por gravimetría diferencial $< 0,05 \text{ g/m}^2$)

4. Limpieza con agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) mediante inmersión de la plancha a 25 °C durante 30 segundos

5. Separación del barniz de inmersión catódico (Cathoguard 500, empresa BASF) en un espesor de película seca de $20 \pm 2 \mu\text{m}$. El secado en estufa del barniz de inmersión se realizó a 180 °C durante 25 minutos.

La concentración real de cinc y aluminio disuelto en el pretratamiento alcalino según la tabla 2 se determinó por medio de espectroscopia de emisión con plasma de argón acoplado de forma inductiva (ICP-OES).

Después de la extracción de muestra de la solución de sistema alcalina puede reducirse de nuevo la proporción de cinc disuelto mediante una precipitación posterior de hidróxidos y fosfatos poco solubles. Por lo tanto, para la determinación de la concentración real y, por consiguiente, según la invención de cinc y aluminio disueltos es necesario que la muestra inmediatamente después de su extracción, dentro de un periodo de 5 minutos, se filtre en primer lugar a través de un filtro con un límite de descarte de $0,1 \mu\text{m}$ y a continuación se acidifique. Las muestras preparadas de este modo pueden medirse analíticamente en cualquier punto temporal posterior, dado que la proporción de cinc o aluminio disuelto no varía en el volumen de muestra ácido.

De forma correspondiente se extrajo una muestra de 2 ml de la solución de sistema alcalina con una inyección y después de disponer un filtro de inyección se filtró a través de una membrana de acetato de celulosa integrada en el filtro de inyección con una porosidad de $0,1 \mu\text{m}$. Al filtrado de la inyección de filtro se añadieron después tantas gotas de ácido nítrico al 50 % en peso y se agita bien hasta que el valor del pH sea inferior a 2.

En el volumen de muestra preparado de este modo se determinó por medio de ICP-OES después de la calibración del aparato de medición (Optima 7300 DV, empresa Perkin Elmer) con soluciones de medición estándar de sustancias de valoración primarias que contenían 1 ppm, 5 ppm y 10 ppm de cinc disuelto y/o 4 ppm, 20 ppm y 40 ppm de aluminio disuelto la proporción de cinc y aluminio en el filtrado acidificado, que a su vez corresponde a la concentración real de estos elementos en la solución de sistema alcalina para el punto temporal de la extracción de muestra.

El decapado de las planchas de aluminio en el pretratamiento alcalino con las soluciones de sistema indicadas en la tabla 2 se determinó por gravimetría diferencial. Para ello se liberaron las planchas de aluminio en primer lugar con acetona de residuos orgánicos tales como grasas y aceites y se pesaron después del soplado de secado. Las planchas limpiadas de este modo se sometieron a pretratamiento después de forma correspondiente al ciclo de operaciones mencionado con la solución de sistema alcalina y después del lavado subsiguiente con agua desionizada también se secaron por soplado y se pesaron de nuevo. La diferencia de masa normalizada en superficie corresponde entonces al decapado.

La corrosión filiforme se valoró después de un almacenamiento de 42 días de las planchas de aluminio según la norma DIN EN 3655. En cada caso se determinó longitud de hilo promedio y la corrosión filiforme provocada en los hilos más largos.

Los resultados muestran claramente que siempre que se supera el valor máximo Zn_{max} para cinc disuelto se observa un empeoramiento claro en la corrosión filiforme (A3; B3; C3; D4-5; E2; F3 y F5). El empeoramiento viene acompañado de una reducción de la tasa de decapado con respecto al sustrato de aluminio que se va a recubrir. Siempre que una cantidad de compuestos liberador de iones sulfuro (tioactamida, sulfuro de sodio) se añada y el contenido de cinc disuelto real, con ello, se reduzca por debajo del valor máximo Zn_{max} , el tratamiento de superficie según la invención proporciona unos resultados muy buenos en el ensayo filiforme (B4; C4; F6).

El contenido determinado analíticamente real de cinc disuelto proporciona para estas soluciones de sistema alcalinas los valores siguientes:

B4: <0,24 mg/l (<0,004 mmol/l)

C4: 1,2 mg/l (0,018 mmol/l)

F6: 484 mg/l (7,4 mmol/l)

Con ello se demostró que independientemente del tipo especificado de solución de sistema alcalina, es decir, independientemente de si se trata de un limpiador para desengrasado o un recubrimiento con una capa de hierro alcalino, el control del valor máximo de cinc disuelto en el pretratamiento alcalino en el tratamiento de conversión subsiguiente garantiza que se logra una protección contra la corrosión buena sobre las superficies de aluminio de los componentes.

Además, los ensayos F2 y F3 demuestran que contenidos muy elevados de aluminio disuelto también son perjudiciales para la resistencia a la corrosión de las planchas de aluminio tratadas en superficie. También a este respecto viene acompañada la superación del valor máximo para aluminio disuelto en el pretratamiento alcalino de una reducción drástica del decapado de la plancha de aluminio (véase F3). La dosificación de una cantidad de este tipo de silicatos a este pretratamiento alcalino, que en teoría produce una reducción de la proporción de aluminio disuelto a 500 mg/l, da como resultado a su vez un aumento del decapado de la plancha de aluminio y proporciona después de finalizar el tratamiento de superficie un resultado muy bueno en el ensayo filiforme (véase F3 y F4).

También se muestra, en general, que un decapado de al menos 0,5 g/m² de la superficie del aluminio en el pretratamiento químico en húmedo debe realizarse con la solución de baño alcalina para poder lograr con un tratamiento de conversión subsiguiente una calidad lo suficientemente buena del tratamiento de superficie protector contra la corrosión.

Tabla 1 Composiciones de diferentes sistemas alcalinos para pretratamiento

Sistema	Fosfato [g/l]	Carbonato * [g/l]	Aditivo	Y [mmol/l]	FA [mmol/l]	Valor del pH **	Zn _{max} [mmol/l]
A	4,10	5,4	-	-	77	11,0	0,062
B	3,60	1,3	-	-	34	11,5	0,034
C	3,60	10,8	-	-	155	11,5	0,155
D	4,10	5,4	-	-	49	12,0	0,059
E	-	5,0 #	-	43,9 †	40	10,5	26,4
F	-	15,0 #	Fe(NO ₃) ₃	43,9 †	15	11,0	26,5

* como K₂CO₃

como NaHCO₃

Sistema	Fosfato [g/l]	Carbonato * [g/l]	Aditivo	Y [mmol/l]	FA [mmol/l]	Valor del pH **	Zn _{max} [mmol/l]
---------	---------------	-------------------	---------	------------	-------------	-----------------	----------------------------

† 2,2 g/l de K₄P₂O₇; 7,1 g/l de HEDP; 0,6 g/l de gluconato de sodio

* El ajuste del valor del pH se realizó con hidróxido de potasio

Tabla 2

Ensayo de corrosión filiforme según la norma DIN EN 3665 sobre planchas de aluminio pretratadas y recubiertas para conversión

(Alu AA 6014) después de formación de capa con barniz de inmersión catódico (Cathoguard 500, empresa BASF)

Sistema N°.	N°	Zn [mmol/l]	Al [mmol/l]	Sulfuro ¹ [g/l]	Silicato ² [g/l]	Tasa de decapado ³ [g/m ²]	Longitud de hilo ⁴ [mm]
A	1	-	-	-	-	0,66	0,3 / 2,0
	2	0,012	-	-	-	0,53	0,4 / 2,3
	3	0,076	-	-	-	0,01	3,5 / 6,5
B	1	-	-	-	-	0,70	0,2 / 1,9
	2	0,008	-	-	-	0,50	0,4 / 2,2

ES 2 587 881 T3

	3	0,153	-	-	-	0,04	3,2 / 6,0
	4	0,153	-	0,15*	-	0,75	0,2 / 1,8
C	1	-	-	-	-	1,27	0,1 / 1,1
	2	0,018	-	-	-	0,69	0,2 / 1,8
	3	0,275	-	-	-	0,00	3,7 / 6,8
	4	0,275	-	0,15 *	-	1,25	0,1 / 1,2
D	1	-	-	-	-	1,54	0,2 / 1,6
	2	0,032	-	-	-	0,71	0,3 / 1,9
	3	0,041	-	-	-	0,58	0,3 / 2,4
	4	0,105	-	-	-	0,19	2,3 / 4,8
	5	0,550	-	-	-	0,01	3,6 / 6,1
E	1	7,644	-	-		0,90	0,3 / 1,1
	2	30,576	-	-		0,00	3,1 / 7,1
F	1	7,644	-	-		0,83	0,2 / 1,2
	2	7,644	18,649			0,60	0,4 / 1,7
	3	7,644	37,297			0,20	2,5 / 5,2
	4	7,644	37,297	-	4,00 #	0,59	0,4 / 1,9
	5	30,576	-	-	-	0,22	2,5 / 5,1
	6	30,576	-	1,79**	-	0,81	0,3 / 1,5

^{1,2} datos de concentración teóricos sobre la base de la cantidad dosificada en cada caso del reactivo de precipitación

³ determinación por gravimetría diferencial de decapado inmediatamente después de pretratamiento con la composición correspondiente según la tabla 1

⁴ indicación como longitud de hilo promedio y longitud de hilo del hilo más largo

* como tioacetamida ** como sulfito de sodio # como silicato sólido 40/42 (29 % de SiO₂)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento químico en húmedo de superficie de componentes metálicos en serie, en el que se someten a un pretratamiento químico en húmedo tanto componentes metálicos que presentan superficies de aluminio como también componentes que presentan superficies de cinc, poniéndolos en contacto con una solución de baño alcalina, que está almacenada en un tanque de sistema, y a continuación se realiza un tratamiento de conversión húmedo en húmedo al menos de las superficies de aluminio del componente metálico, siendo el valor del pH de la solución de baño alcalina en el pretratamiento químico en húmedo superior a 10 y siendo la alcalinidad libre al menos de 0,5 puntos, pero inferior a 50 puntos, no superando el valor máximo siguiente para concentración de cinc disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema:

$$Zn_{\max} = 0,0004 \times (\text{pH} - 9) \times [\text{FA}] + 0,6 \times [\text{Y}]$$

pH: valor del pH

$Zn_{\max}$: valor máximo para la concentración de cinc disuelto en mmol/l

[FA]: alcalinidad libre en mmol/l,

[Y]: concentración en mmol/l de agentes complejantes Y en forma de fosfatos condensados hidrosolubles calculada como P_2O_6 y/o en forma de compuestos orgánicos hidrosolubles que presentan al menos un grupo funcional seleccionado de $\text{COOX}_{1/n}$, $-\text{OPO}_3\text{X}_{2/n}$ y/o $-\text{PO}_3\text{X}_{2/n}$, representando X o bien un átomo de hidrógeno o bien un átomo de metal alcalino y/o alcalinotérreo con la valencia n correspondiente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento químico en húmedo de superficie de los componentes metálicos en serie se realiza al menos para un número de componentes metálicos tal que se someta a pretratamiento químico en húmedo un área superficial total en metros cuadrados solo en superficies de cinc de los componentes metálicos con la solución de baño alcalina del tanque de sistema, que sea más grande que el término siguiente:

$$\frac{V_B \times Zn_{\max} \times M_{Zn}}{\Delta m_{Zn}}$$

V_B : volumen de baño en m^3

$Zn_{\max}$: concentración máxima de cinc disuelto en mmol/l

M_{Zn} : Masa molecular de cinc en g/mol

Δm_{Zn} : decapado normalizado en superficie con respecto a las superficies de cinc de los componentes metálicos en g/m^2

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2 o ambas, caracterizado porque se evita sobrepasar el valor máximo $Zn_{\max}$ en el pretratamiento químico en húmedo eliminando a partir de la solución de baño alcalina del tanque de sistema, en continuo o de modo discontinuo, el cinc disuelto, no sucediendo esto solo retirando al menos una porción de la solución de baño alcalina del cinc disuelto del tanque de sistema que contiene cinc disuelto y añadiendo otra porción de una solución alcalina que únicamente contenga los componentes activos de la solución de baño alcalina al tanque de sistema.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se evita sobrepasar el valor máximo $Zn_{\max}$ en el pretratamiento químico en húmedo añadiendo a al menos una porción de la solución de baño alcalina del tanque de sistema un compuesto hidrosoluble que representa una fuente de iones sulfuro y separando una porción de sólidos producidos en esta porción de la solución de baño alcalina dado el caso de la solución de baño alcalina.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la porción de la solución de baño alcalina del tanque de sistema a la que se ha añadido el compuesto hidrosoluble que representa una fuente de iones sulfuro, presenta una temperatura de al menos 40 °C, pero preferentemente inferior a 65 °C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 4 y 5 o ambas, caracterizado porque de la solución de baño alcalina del tanque de sistema se extraen en continuo volúmenes parciales a los que se añade el compuesto hidrosoluble que representa una fuente de iones sulfuro, y a continuación la porción de sólidos producida en estos volúmenes parciales de la solución de baño alcalina se separa por filtración de la solución de baño alcalina y después el filtrado se incorpora de nuevo a la solución de baño alcalina del tanque de sistema.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque al filtrado antes de incorporarlo de nuevo a la solución de baño alcalina del tanque de sistema para la degradación de compuestos hidrosolubles en exceso que representan una fuente de iones sulfuro, se añade un oxidante hidrosoluble cuyo potencial de reducción estándar es superior a +0,6 V (SHE), preferentemente peróxido de hidrógeno.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de baño alcalina del pretratamiento químico en húmedo contiene aluminio disuelto en agua, no sobrepasándose un valor máximo de 20 mmol/l, preferentemente de 15 mmol/l, para la concentración de aluminio disuelto en la solución de baño alcalina del tanque de sistema añadiendo a al menos una porción de la solución de baño alcalina del tanque de sistema un compuesto hidrosoluble que representa una fuente de aniones silicato y separando una porción de sólidos producidos en esta porción de la solución de baño alcalina dado el caso por filtración de la solución de baño alcalina.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque de la solución de baño alcalina del tanque de sistema se extraen en continuo volúmenes parciales, a los que se añade el compuesto hidrosoluble que representa una fuente de aniones silicato, y a continuación la porción de sólidos producida en estos volúmenes parciales de la solución de baño alcalina se separa por filtración de la solución de baño alcalina y después el filtrado se incorpora de nuevo a la solución de baño alcalina del tanque de sistema.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento de conversión subsiguiente al pretratamiento químico en húmedo se realiza con una composición acuosa ácida y la puesta en contacto con el mismo se realiza durante un periodo tal que las superficies de aluminio experimenten un decapado inferior a 0,1 g/m².
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento de conversión subsiguiente al pretratamiento químico en húmedo se realiza con una composición acuosa ácida que contiene compuestos hidrosolubles de los elementos Zr, Ti y/o Si, así como dado el caso compuestos que representan una fuente de iones fluoruro.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores 3 a 11, caracterizado porque se someten a pretratamiento componentes metálicos con una estructura mixta, cuyas superficies son preferentemente en al menos el 2 % superficies de aluminio, siendo la porción de superficie de cinc preferentemente de al menos el 5 %.