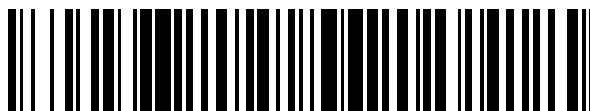


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 822**

51 Int. Cl.:

**C25D 11/04** (2006.01)

**C25D 11/22** (2006.01)

**C25D 11/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014 PCT/EP2014/001867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15003798**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014 E 14738390 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 3019644**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste**

30 Prioridad:

**12.07.2013 EP 13003524**

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

**26.07.2017**

73 Titular/es:

**ELOXAL HÖFLER GMBH (100.0%)  
Eichenstrasse 12  
78256 Steisslingen, DE**

72 Inventor/es:

**FUCHS, ROMAN y  
HÖFLER, SVEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 626 822 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 para la producción de un sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste

La invención se refiere a un procedimiento según el concepto genérico de la reivindicación 1.

5 Los sustratos de aluminio con una capa de óxido generada anódicamente son conocidos desde hace tiempo. En este caso, las capas de óxido anódicas se producen mediante oxidación electrolítica de aluminio.

Tal oxidación anódica de sustratos de aluminio, es decir, una oxidación electrolítica de sustratos de aluminio con corriente continua, en la que el sustrato está conectado como ánodo, en el caso de empleo de electrolitos que disuelven de nuevo óxido de aluminio, proporciona grosores de capa típicos de 5 a 25  $\mu\text{m}$ . En este caso, la capa de óxido anódica se produce mediante transformación de la capa de aluminio superior en un óxido o hidróxido.

10 Los sustratos de aluminio presentan habitualmente una capa de óxido natural, atmosférica, con grosores de capa de pocos nanómetros. Para obtener una superficie uniforme, los sustratos de aluminio se tratan previamente de modo habitual, desengrasándose y decapándose los sustratos. El decapado se efectúa, a modo de ejemplo, en primer lugar con hidróxidos básicos, basados en hidróxido sódico, y a continuación con disoluciones ácidas, típicamente con ácido nítrico o ácido fluorhídrico. Los agentes decapantes que se aplican y las condiciones de decapado dependen de las propiedades materiales de los sustratos de aluminio. Mediante el decapado se elimina también una capa de óxido delgada, natural.

15 En el tratamiento previo de superficies de sustrato de aluminio mediante desengrasado y decapado se efectúa habitualmente la formación de una capa de óxido de aluminio electrolítica. A tal efecto se emplea, a modo de ejemplo, una oxidación anódica de aluminio en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio, llevada a cabo con corriente continua.

20 En el caso de una oxidación anódica de aluminio en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio se emplea como electrolito una disolución ácida. En este caso, el sustrato de aluminio se conecta como ánodo y el electrolito ácido sirve como cátodo. Como electrolito se emplea, a modo de ejemplo, una disolución de ácido sulfúrico diluida con agua, o una disolución mixta de ácido sulfúrico o ácido oxálico. La formación de la capa de óxido anódica en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio se determina mediante la selección del electrolito, su concentración y temperatura, el tipo de corriente (corriente continua o alterna), la densidad de corriente, la tensión aplicada y el tiempo de oxidación anódica. En este caso, el grosor de capa de la capa de óxido anódica depende del tiempo de oxidación anódica, es decir, el tiempo de oxidación anódica y el grosor de capa están casi en una proporción lineal al menos en una primera fase de la oxidación anódica. Además, la oxidación anódica es dependiente de la temperatura en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio.

25 Las capas de óxido anódicas, que se producen en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio, son porosas en su formación. Esta porosidad posibilita primeramente el crecimiento de la capa de óxido durante la oxidación anódica, ya que para el crecimiento de la capa de óxido debe poder llegar electrolito a la interfase entre óxido de aluminio y aluminio. La capa de óxido obtenida con la oxidación anódica en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio crece de la superficie de sustrato en el aluminio, es decir, la interfase de óxido de aluminio y aluminio se sitúa dentro del sustrato de aluminio original.

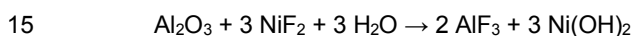
30 La porosidad de capas de óxido anódicas sobre aluminio, producidas en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio, se basa en el hecho de que una capa de óxido formada inicialmente actúa como capa de bloqueo eléctrica, y por lo tanto es aislante. De este modo aumenta la resistencia eléctrica en el ánodo (sustrato), y de este modo también la tensión requerida para la reacción. Mediante este aumento de tensión, los puntos de la capa de óxido atacados por el electrolito ácido se funden, la densidad de corriente local aumenta y conduce a un calentamiento local, que conduce a su vez a una disolución química local elevada de la capa de óxido, de modo que se forman correspondientes concavidades en la capa de óxido. Estos canales posibilitan entonces un correspondiente intercambio de carga con el electrolito para el procedimiento de anodización subsiguiente, de modo que la capa de óxido circundante puede crecer ulteriormente. La capa de óxido anódica resultante presenta siempre una estructura porosa en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio.

35 Las capas de óxido porosas anódicas se pueden teñir parcialmente o en toda la superficie con un colorante orgánico o inorgánico, o se pueden introducir otras sustancias funcionales en la estructura porosa de la capa de óxido. En este caso, las pinturas o sustancias funcionales se pueden aplicar selectivamente, a modo de ejemplo, en toda la superficie en un procedimiento de inmersión, o en caso dado en un proceso de estampado, a modo de ejemplo en un procedimiento de serigrafía.

5 Para mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos de aluminio con capas de óxido de aluminio porosas se deben cerrar los poros, lo que se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante carga de la superficie con cera, barniz de esmaltado, barniz aislante, vidrio soluble, o mediante compactado de poros. El compactado de poros de la capa de óxido de aluminio porosa se realiza convenientemente en agua caliente, desmineralizada. En este caso, la capa de óxido absorbe agua, lo que conduce a un aumento de volumen y mediante lo cual se estrechan o se cierran en especial los cuellos de poro. Además se llega a una reacción entre el óxido de aluminio de la capa de óxido anódica y agua, formándose óxido de aluminio-hidrato.

10 En el compactado de capas de óxido de aluminio se diferencia entre compactado en agua fría y caliente. En el caso de compactado en agua caliente, la temperatura del baño se sitúa habitualmente entre 80 y 100°C. En el caso de compactado en frío, la temperatura del baño se sitúa típicamente entre 25°C y 35°C.

En contrapartida al compactado en agua caliente, en el compactado en frío no se efectúa hidratación. El compactado en frío de una capa de óxido de aluminio anódica se efectúa habitualmente en un baño que contiene aproximadamente un 0,5 % en peso de fluoruro de níquel, así como un alcohol polar, como por ejemplo un 5 % de alcohol isoamílico. En este caso se desarrolla la siguiente reacción química:



En tal proceso de compactado en frío, la superficie de óxido de aluminio se cubre con los citados productos de reacción, y de este modo se lleva a un estado no reactivo. Una composición de baño preferente para el compactado en frío está constituida por 1,2 g/l de Ni; la proporción Ni : F asciende a 1,5 : 2,0, y el valor de pH se sitúa entre 5,5 y 6,0. El compactado en frío de una capa de óxido de aluminio se efectúa preferentemente a una temperatura de baño de 25°C a 35°C durante 5 a 30 minutos.

25 Los sustratos de aluminio con capas de óxido de aluminio anódicas de 20 a 25 µm de grosor se emplean, a modo de ejemplo, en la industria de la construcción, en la construcción de automóviles y aviones o para objetos domésticos. Los sustratos de aluminio con capas de óxido de aluminio anódicas más delgadas, con grosores de capa de aproximadamente 8 a 20 µm se emplean frecuentemente para fines decorativos o para aplicaciones en las que se requiere una radiación térmica elevada.

30 Los depósitos de aluminio esterilizables, en especial para la conservación de aparatos médicos o instrumental médico, se produjeron habitualmente hasta la fecha a partir de aluminio oxidado anódicamente en electrolitos que disuelven de nuevo óxido de aluminio, compactándose la capa de óxido anódica producida en electrolitos que disuelven de nuevo óxido de aluminio. Para obtener una superficie resistente a arañazos y desgaste suficiente se emplean grosores de capa de la capa de óxido anódica de 15 a 25 µm. Para obtener una resistencia a la corrosión suficiente, las capas de óxido se compactan en agua caliente a temperaturas entre 80 y 100°C. En este caso, las capas de óxido anódicas, en especial en estado seco a temperaturas por encima de 100°C, tienen a microgrietas o a grietas capilares, que pueden tener una influencia sobre las propiedades funcionales (propiedades de esterilización), y además son muy molestas desde el punto de vista decorativo en la mayor parte de los casos. La causa de la formación de grietas es especialmente la diferente dilatación térmica de aluminio ( $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y óxido de aluminio ( $5-7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de la capa de óxido anódica. Con densidad de capa creciente de la capa de óxido anódica, las tensiones de capa internas aumentan en gran medida, lo que conduce habitualmente a grietas de capa. Un compactado de poros de la capa de óxido anódica, es decir, un cierre de los poros mediante aumento de volumen de la capa de óxido, impide una relajación de las tensiones de capa a través del volumen alternativo deficiente, lo que puede conducir a dichas grietas de capa.

Para mejorar la estabilidad a la corrosión de depósitos de aluminio esterilizables, las capas de óxido compactadas anódicas de los depósitos de aluminio se revisten frecuentemente con esmaltes orgánicos o inorgánicos, y después se seca y se endurece el esmalte. Las temperaturas de coadura de capas de sol-gel, a modo de ejemplo orgánicas, se sitúan habitualmente en más de 140°C, para garantizar una humectación completa del retículo de óxido de silicio.

45 La temperatura de sustrato, o bien electrolito, durante la oxidación anódica de aluminio en electrolitos que disuelven de nuevo óxido de aluminio tiene una influencia sobre la dureza de la capa de óxido anódica producida, conduciendo temperaturas elevadas a capas más blandas. En este caso, capas más blandas contribuyen habitualmente a una reducción de la formación de grietas.

50 Los sustratos de aluminio o depósitos de aluminio con una capa de óxido no compactada, porosa anódica, se pueden hacer resistentes a la corrosión aplicándose sobre la capa de óxido anódica una capa de esmalte, habitualmente orgánico, como capa adherente. A tal efecto, las capas de óxido anódicas presentan casi siempre un grosor de capa reducido, de menos de 5 µm, siendo entonces la capa de esmalte habitualmente más gruesa que la

capa de óxido. En este caso, las capas de esmalte están frecuentemente pigmentadas, de modo que a simple vista no son visibles posibles grietas capilares o de anodización.

5 Los documentos DE-A1-10 2007 057777, EP-A2-1 486 588 y DE-U1-20 2012 009726 describen en cada caso substratos de aluminio oxidados anódicamente, con capas de óxido compactadas en parte, que presentan adicionalmente una capa de esmalte externa.

10 El documento WO 2007/059883 A1 describe un procedimiento para la obtención de un reflector estable a la intemperie y a la corrosión para radiación electromagnética. En este caso, el reflector está constituido por un producto de laminación de aluminio, con un grado de pureza de más de un 99,8 %, que se desengrasa, se dota de una capa de tratamiento previo constituida por una capa de óxido anódica de un grosor de 300-500 nm, y se carga con una capa externa de esmalte de sol-gel de 3 µm de polisiloxanos.

Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de un sustrato de aluminio o depósito de aluminio estable a la corrosión, en especial resistente a álcalis en caliente, y resistente al desgaste, en especial para aplicaciones médicas, debiendo cumplir el sustrato de aluminio o el depósito de aluminio también aspectos funcionales y decorativos elevados.

15 La tarea se soluciona mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen formas de realización preferentes.

El procedimiento según la invención comprende siempre una oxidación anódica de aluminio en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio. En este caso, durante la oxidación anódica también se producen siempre capas de óxido de aluminio porosas.

20 La oxidación anódica de aluminio se lleva a cabo en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio con corriente continua. A tal efecto se emplea de modo especialmente preferente un electrolito de ácido sulfúrico (procedimiento GS) o de una mezcla de ácido sulfúrico y oxálico (procedimiento GSX). Una composición de electrolito típica para un procedimiento GSX está constituida por 180 a 200 g de ácido sulfúrico y aproximadamente 5 g de ácido oxálico por litro de electrolito.

25 Como electrolito se emplea preferentemente una disolución de ácido sulfúrico diluida con agua, o una disolución mixta diluida de ácido sulfúrico y ácido oxálico.

30 La oxidación anódica se efectúa durante el procedimiento según la invención en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio, de modo que se forma una capa de óxido anódica de un grosor de capa de 8 a 25 µm. Ahora es esencial que esta capa de óxido de aluminio anódica se compacte parcialmente en agua caliente o se compacte en frío antes del revestimiento de esmalte, y después se compacte parcialmente en agua caliente.

El compactado en frío se efectúa convenientemente mediante inmersión del sustrato de aluminio provisto de la capa de óxido anódica durante 30 a 60 segundos en un baño que contiene fluoruro de níquel, así como un alcohol polar, situándose la temperatura de baño entre 25°C y 35°C.

35 En el presente texto, siempre se entiende por una capa de óxido anódica o una capa de óxido de aluminio anódica una capa de óxido de aluminio porosa formada en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio.

En el presente texto, se entiende por una capa de óxido anódica compactada parcialmente en especial una capa de óxido anódica tratada en agua desmineralizada a una temperatura de 80 a 98°C durante 5 segundos hasta 5 min (sellada).

40 El sustrato de aluminio empleado para el procedimiento según la invención está constituido por una aleación de aluminio anodizable y se desengrasa y decapa antes de la puesta en práctica de la oxidación anódica. En el procedimiento según la invención, ahora es esencial, por una parte, que la capa de óxido anódica se sitúe en un intervalo de grosores de capa predeterminado y, por otra parte, que la capa de óxido anódica se compacte parcialmente con agua caliente, es decir, se trate en agua desmineralizada a una temperatura de 80 a 98°C durante 5 segundos a 5 minutos, tras la oxidación electroquímica del sustrato de aluminio, a través de la cual se forma una  
45 capa de óxido anódica de un grosor de 8 a 25 µm.

Las capas de óxido porosas anódicas se pueden teñir parcialmente o en toda la superficie con un colorante orgánico o inorgánico, en caso dado antes de un posible compactado, o bien compactado parcial, y antes del revestimiento de esmalte, o se pueden introducir sustancias funcionales en la estructura porosa de la capa de óxido. En este caso,

las pinturas o sustancias funcionales se aplican selectivamente, a modo de ejemplo, en toda la superficie en un procedimiento de inmersión, o en caso dado en un proceso de estampado, a modo de ejemplo en un proceso de serigrafía.

5 La coloración de la capa de óxido porosa se efectúa preferentemente mediante teñido electrolítico o por adsorción, o una combinación de estos procedimientos. Una aplicación de color parcial se efectúa preferentemente mediante un estampado selectivo con un procedimiento de impresión digital o serigrafía. En este caso, la coloración electrolítica es un procedimiento galvánico, en el que los metales, en especial Fe, Cu, Ni, Sn, se precipitan electrolíticamente en el fondo de los poros. En un procedimiento de teñido por adsorción, el sustrato de aluminio, con la capa de óxido anódica aún no compactada, se sumerge en un baño de teñido acuoso con colorante orgánicos disueltos. En el caso  
10 del teñido por adsorción, las pinturas se depositan más bien en la parte superior de los poros. La coloración se favorece especialmente mediante el teñido por adsorción o mediante estampado selectivo.

Muy preferentemente, la capa de óxido anódica se compacta parcialmente o se sella en agua desmineralizada en un intervalo de temperaturas de 92°C a 98°C durante 1 a 5 minutos.

15 Mediante un breve tratamiento con agua caliente de la capa de óxido anódica durante su compactado parcial se suprime un proceso de secado separado, es decir, el sustrato de aluminio anodizado se seca a una temperatura inicial (temperatura de sustrato tras el compactado parcial) de 92°C a 98°C en su aire ambiental, en la mayor parte de los casos por sí mismo, es decir, sin el empleo de agentes desecantes, como gas de calefacción, soplado con gases de secado o alimentación de calor en un horno o mediante radiación térmica.

20 El compactado parcial de la capa de óxido anódica se efectúa de modo preferente directamente tras la oxidación anódica, o bien tras una posible coloración parcial o de toda la superficie de la capa de óxido porosa, o carga de la capa de óxido porosa con sustancias funcionales, o bien tras el lavado con agua desmineralizada, y antes de la carga con esmalte de la capa de óxido anódica.

Un compactado parcial de la capa de óxido porosa, anódica, se lleva a cabo muy preferentemente en agua desmineralizada a una temperatura entre 94°C y 97°C durante 2 a 4 minutos.

25 Los sustratos de aluminio producidos según la invención, resistentes a la corrosión y resistentes al desgaste, cumplen fines funcionales, así como decorativos, ya que en primer lugar las superficies de sustrato deben tener un aspecto inmejorable ópticamente, es decir, mostrar una superficie uniforme sin grietas, y en segundo lugar, mediante la supresión de grietas, se debe asegurar que no tenga lugar corrosión en la zona de grietas en la capa de óxido anódica por un lado, o bien en el aluminio subyacente, y además se debe garantizar una superficie lisa que impida la  
30 acumulación de impurezas.

La capa de óxido anódica presenta preferentemente un grosor de capa de 10 µm a 20 µm.

La capa de óxido anódica se produce preferentemente mediante anodización en corriente continua en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio.

35 El sustrato de aluminio está constituido preferentemente por una aleación de amasado, o la aleación de aluminio del sustrato de aluminio se selecciona a partir del grupo de Al99,5, Al99,7, Al99,8Al99,0, AlCu4MgSi, AlCu4Mg1, AlMn1Cu, AlMn1Mg1, AlMn1Mg0,5, AlMn1, AlMg1, AlMg5, AlMg2Mn0,8, AlMg2,5, AlMg4,5Mn0,7, AlMg4, AlMg2, AlMg3Mn, AlMg3, AlSiMg, AlMgSi, AlMg1SiCu, AlSi1MgMn, AlZn4,5Mg1 y AlZn5Mg3Cu.

40 De modo más preferente, la aleación de aluminio anodizable del sustrato de aluminio es una aleación de fundición, que se selecciona a partir del grupo de G-/GK-/GF-AlMg3, GD-AlMg9, G-/GK-AlMg5, G-/GK-AlMg5(Si), AlZn5Mg, G-/GK-/GF-AlMg3, G-/GK-/GF-AlMg3Si, G-/GK-AlMg5, G-/GK-AlMg5Si, G-/GK-AlSi5Mg y GD-AlMg9.

45 La aplicación de la capa de esmalte orgánica o inorgánica, la denominada capa cubriente, se efectúa sobre la capa de óxido deseada, compactada parcialmente con agua caliente, anódica. La capa de esmalte aplicada de tal modo sobre la superficie descubierta de la capa de óxido anódica se alimenta a continuación a un tratamiento térmico para el secado y/o endurecimiento del esmalte. Tal tratamiento térmico se efectúa a temperaturas de 140°C o más elevadas.

50 La capa cubriente constituida por un sistema de esmalte orgánico o inorgánico presenta preferentemente un grosor de capa de 0,5 µm a 10 µm, preferentemente 1 µm a 8 µm, y en especial 2 µm a 7 µm. En este caso, el grosor de capa de la capa cubriente se refiere al grosor del esmalte que se encuentra en la superficie descubierta de la capa de óxido anódica. En otras palabras, el grosor de capa de la capa cubriente se define por la diferencia del grosor total del sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste y el grosor del sustrato de aluminio

anodizado. El grosor de capa cubriente no comprende en especial el esmalte que se encuentra en los poros eventualmente, es decir, para la determinación del grosor de capa cubriente no se considera un esmalte que llegue a los poros eventualmente.

El grosor de capa de la capa cubriente se mide preferentemente mediante un procedimiento de corriente turbulenta.

- 5 La capa cubriente puede ser en principio una capa de polímero transparente, orgánica, que está constituida en especial por esmaltes de uno o dos componentes, como esmaltes epoxi, acrílicos, de poliéster o PUR.

Según la invención, la capa cubriente es una capa de sol-gel constituida por un esmalte de sol-gel orgánico o inorgánico. En este caso, el sistema de esmalte de sol-gel es preferentemente un esmalte de sol-gel constituido por un polisiloxano, que se cochura en la capa de óxido anódica a una temperatura mayor que 140°C.

- 10 Como sistema de esmalte orgánico o inorgánico es apropiado en especial un esmalte de sol-gel constituido por un polisiloxano, que es producido por medio de hidrólisis catalizada por ácido y condensación de una mezcla constituida por una disolución A y una disolución acuosa B. En este caso, la disolución A es una disolución con un primer y un segundo alcoxilano, y un disolvente miscible con el mismo. El primer alcoxilano es preferentemente un tetraetoxisilano (TEOS), y el segundo alcoxilano presenta preferentemente la fórmula aditiva  $X_n\text{Si}(\text{O}-\text{R})_{4-n}$ , describiendo  $X_n$  y R un resto orgánico, en especial un alquilo, siendo  $n$  un número natural de 0 a 3, preferentemente 1 a 3.

La disolución A contiene convenientemente un disolvente miscible con el mismo, en especial un disolvente polar, como alcohol o acetato de etilo.

- 20 La disolución B es una disolución de ácido silícico acuosa coloidal o agua acidificada, o bien una disolución ácida, acuosa. El valor de pH de la disolución B se sitúa convenientemente por debajo de 7.

- 25 El polisiloxano se genera mediante una reacción de condensación entre silanos hidrolizados y reticulables, en especial alcoxilanos y, si se presenta, ácido silícico coloidal. La reacción de condensación entre alcoxilanos hidrolizados entre sí, así como alcoxilanos hidrolizados y, si se presenta, ácido silícico coloidal, conduce a la formación de un retículo inorgánico de polisiloxanos. Simultáneamente se incorporan grupos orgánicos, en especial grupos alquilo, o bien grupos alquilo sencillos o grupos metilo, en el retículo inorgánico a través de enlaces de carbono. No obstante, los grupos orgánicos, o bien los grupos alquilo, no participan directamente en la polimerización, o bien la reticulación de siloxanos, es decir, no sirven para la formación de un sistema polímero orgánico, sino únicamente para la funcionalización.

- 30 El esmalte de sol-gel se aplica convenientemente sobre la capa de óxido anódica en forma de gel, y a continuación se somete a un proceso de endurecimiento y secado. En el proceso de endurecimiento se inicia una reacción de condensación, en la que se degrada un enlace de siloxano (Si-O-Si) bajo eliminación de agua a partir de dos grupos Si-OH respectivamente. En este caso, mediante polimerización progresiva se produce un retículo de polisiloxanos, al que se adicionan grupos alcoxi. El proceso de secado consiste en expulsar el agua y alcoholes remanentes en el esmalte de sol-gel, mediante lo cual el esmalte de sol-gel se endurece y forma una capa protectora estable a la
- 35 corrosión.

La aplicación del esmalte de sol-gel sobre la capa de óxido anódica se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante pincelada, arrollado (también revestimiento de serpentines), pulverización o revestimiento por inmersión.

- 40 El procedimiento de secado o endurecimiento se efectúa preferentemente por medio de radiación, como radiación UV, radiación electromagnética, radiación láser, o por medio de radiación térmica, como radiación IR, o por medio de calentamiento por convección, o una combinación de los procedimientos citados anteriormente.

El procedimiento de secado o endurecimiento se efectúa a temperaturas entre 140°C y 220°C. En este caso, el esmalte de sol-gel se expone convenientemente a la temperatura de secado y endurecimiento durante un intervalo de tiempo de 10 segundos a 30 minutos, en especial de 10 a 90 segundos.

- 45 Según la invención, el grosor de las capas de óxido anódicas se forman en función del posterior tratamiento térmico o de la temperatura de coadura de esmalte, es decir, en función de la temperatura de secado o endurecimiento de una capa cubriente de esmalte de sol-gel, determinándose el grosor de la capa de óxido anódica según

$$D = 10 \mu\text{m} * \left( 2 - \frac{T-150}{70} \right) \pm 2 \mu\text{m}$$

situándose la temperatura (T) en el intervalo entre 140°C y 220°C, y ascendiendo el grado de compresión de las capas de óxido anódicas de un 0,1 a un 16 % (tratamiento con agua caliente de 5 segundos a 5 minutos).

5 El procedimiento según la invención permite la producción de un sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste con una capa de protección frente al desgaste gruesa, soporte, constituida por óxido de aluminio obtenido por vía anódica y una capa de esmalte delgada, orgánica o inorgánica, que se puede secar y endurecer a temperaturas de 140°C o más elevadas, sin que se llegue a grietas de capa que merman el resultado decorativo o funcional ("cracking" o "crazing") en la capa de óxido anódica y/o en la capa cubriente de esmalte. Las temperaturas relativamente elevadas para el secado y el endurecimiento o la cochura del esmalte de sol-gel, dependiendo del sistema de esmalte empleado, son necesarias para la reticulación del revestimiento inorgánico u orgánico, o bien aceleran el proceso de secado, endurecimiento o cochura.

15 El sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste producido con el procedimiento según la invención adquiere una elevada resistencia al desgaste mediante la capa de óxido anódica gruesa, y una elevada resistencia a productos químicos y álcalis mediante la capa cubriente delgada constituida por esmalte orgánico o inorgánico. El grosor de capa reducido de la capa cubriente posibilita por una parte bajos costes de esmalte, y sirve para impedir una exfoliación de la capa cubriente, ya que las capas de sol-gel, en especial inorgánicas, forman habitualmente capas muy duras y quebradizas tras el proceso de endurecimiento.

El procedimiento según la invención es apropiado en especial para la obtención de contenedores medicinales esterilizables que contienen superficies decorativas, resistentes al desgaste, resistentes a productos químicos, y en especial a álcalis en calientes.

20 El procedimiento según la invención es apropiado también para la obtención de fachadas exteriores resistentes a la intemperie, que requieren poco gasto de limpieza y mantenimiento frente a fachadas conocidas por el estado de la técnica.

25 El procedimiento según la invención es apropiado además para la producción de piezas de aluminio con una superficie resistente al desgaste, aislante de la electricidad, para conductos o componentes, o para aplicaciones en sector de baño, sanitario y cocina.

Ejemplo 1

Para encontrar un revestimiento previo anódico sobre un sustrato de aluminio de AlMg1, que sea lo más resistente posible a arañazos y desgaste, y que no conduzca a grietas de capa durante la cochura de una capa de sol-gel, se investigaron los siguientes parámetros:

- 30
- grosor de capa de anodización,
  - grado de compresión,
  - temperatura de cochura,
  - dureza de capa de anodización.

Se investigaron muestras con los siguientes valores de parámetro:

35 Tabla 1:

Grosor de capa de óxido anódica	10 µm, 15 µm, 20 µm	
Grado de compresión de la capa de óxido anódica	0%, 25%, 50%, 75%	
Temperatura de electrolito	18°C (duro), 23°C (blando)	
Temperatura de cochura	> 100°C	En pasos de 10°C, o bien 25°C

5 El grado de compresión para una compresión completa asciende a un 100 %, y corresponde a un tratamiento de compresión (sellado) en agua caliente desmineralizada a una temperatura de 96 a 98°C durante 3 min por  $\mu\text{m}$  de grosor de capa de la capa de óxido anódica, es decir, para una capa de óxido anódica de 10  $\mu\text{m}$  de grosor, el tiempo de compresión asciende a 30 minutos. Un grado de compresión de un 75 % corresponde a un 75 % de tiempo de compresión (tiempo de sellado) de una compresión completa, es decir, para una compresión del 75 % de una capa de óxido anódica de 10  $\mu\text{m}$  de grosor se requiere un tratamiento en agua desmineralizada a una temperatura de 96°C a 98°C de 22,5 minutos. Correspondientemente se define un grado de compresión de un 50 %, o bien un 25 %, como un tiempo de compresión de un 50 %, o bien un 25 %, de una compresión completa.

10 Se emplearon chapas de muestra de AlMg en las dimensiones 100 mm x 200 mm x 1 mm, que se desengrasaron y aplanaron previamente. La oxidación anódica de aluminio se efectuó con el procedimiento GSX, es decir, con contracorriente en un electrólito que disuelve de nuevo óxido de aluminio que contiene, o está constituido por ácido sulfúrico y oxálico. La composición electrolítica empleada por litro de electrólito se situaba en 190 g de ácido sulfúrico y 5 g de ácido oxálico. Tras la oxidación anódica, en el procedimiento de inmersión, las muestras se  
15 revistieron en procedimiento de inmersión con una capa cubriente de sol-gel de un grosor entre 3 y 5  $\mu\text{m}$ , y después se sometieron a un primer ciclo de secado (secado a 110°C). Las muestras provistas tras el primer tratamiento de secado, enfriadas a temperatura ambiente, provistas del esmalte de sol-gel parcialmente endurecido, se calentaron rápidamente, es decir, con una tasa de calefacción de 5 a 10°C/min, en primer lugar a 100°C, y después con una tasa de calefacción de 1°C/min a la temperatura final respectiva (temperatura objetivo).  
20 Una vez alcanzada la temperatura objetivo, las muestras se mantuvieron 1-2 horas a esta temperatura. El enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó con menos de 1°C/min durante varias horas.

25 La influencia de la temperatura de cochura de esmalte, o bien de secado de esmalte, sobre la formación de grietas de la capa de óxido anódica, o bien de la capa de esmalten en el caso de capas de óxido anódicas no selladas, o bien selladas o selladas parcialmente, se puede extraer de las tablas 2 y 3. En este caso, la temperatura de cochura se refiere a la temperatura de secado o endurecimiento de la capa cubriente de sol-gel, la "tra. de anod." Se refiere a la temperatura electrolítica durante la oxidación anódica, el "grosor de capa" se refiere al grosor de la capa de óxido anódica, es decir, al grosor total de la capa de óxido porosa y de la capa cubriente.

Los valores numéricos 1, 2, 3 en las tablas 2 y 3 representan la formación de grietas determinada, y tienen el siguiente significado:

- 1 corresponde a: sin grietas determinables ópticamente,
- 30 - 2 corresponde a: pocas grietas con una dilatación longitudinal de menos de 5 mm,
- 3 corresponde a: muchas grietas profundas con una dilatación longitudinal > 10 mm,
- ningún valor numérico: ninguna muestra con los correspondientes valores de parámetro.

La valoración de la formación de grietas se efectuó visualmente en la zona de luz dispersa frente a una superficie negra, haciéndose girar el sustrato de aluminio durante la observación, y valorándose bajo diferentes ángulos.

35 Aquellas muestras que obtuvieron una valoración de grietas de 3 no se sometieron ya a una carga térmica ulterior. Las muestras con una valoración de grietas 1 o 2 se calentaron a un nivel de temperatura superior en 10°C con el procedimiento de calefacción descrito anteriormente, y se sometieron a ensayo.



ES 2 626 822 T3

Tabla 2:

Temperatura de cochura [°C]	Tra. de anod. [°C]								
	23	1	3	3	3	3			
200	18	1		3	3	3	3	3	3
	23	1	3	3	3	3			
190	18	1		2	3	1	3	3	3
	23	1	3	3	3	2			
180	18	1		2	3	1	3	3	3
170	23	1	3	3	3	1			
	18	1		1	2	1	3	3	3
160	23	1	2	3	3	1			
	18	1		1	2	1	3	3	3
	23	1	2	2	2	1			
150	18	1		1	1	1	3	3	3
	23	1	1	1	2	1			
140	18	1		1	1	1	2	3	3
125	23	1	1	1	1	1			
	18	1		1	1	1	1	3	3
	23	1	1	1	1	1			
110	18	1		1	1	1	1	1	1
Grado de sellado		0%	25%	50%	75%	0%	25%	50%	75%
Grosor de capa teórico		10 µm				15 µm			
Grosor de capa medido	23	8,5	12,4	11,6	10,8	17,7			
	18	10,7		5,6	9,3	13,9	16,3	17,1	14

Tabla 3:

Temperatura de cochura [°C]	Tra. de anod. [°C]				
	23		3	3	3
200	18	3	3	3	3
	23		3	3	3
190	18	3	3	3	3
	23		3	3	3
180	18	3	3	3	3
	23		3	3	3
170	18	2	3	3	3
	23		3	3	3
160	18	1	3	3	3
	23		3	3	3
150	18	1	3	3	3
	23		3	3	3
140	18	1	3	3	3
	23		3	3	3
125	18	1	3	3	3
	23		3	3	3
110	18	1	2	3	3
Grado de sellado		0%	25%	50%	75%
Grosor de capa teórico		20 µm			
Grosor de capa medido	23		19,9	19,1	20
	18	20,2	20	19,9	19,1

5 En la variante de grosor de capa teórico de 15  $\mu\text{m}$  y un 0 % de grado de sellado, así como en la variante de grosor de capa teórico de 10  $\mu\text{m}$  y un 50 % de grado de sellado, las muestras se intersectan con las capas de óxido anódicas endurecidas en cada caso mejor que las capas de óxido más blandas, anodizadas a 23°C. El motivo podría consistir en las diferencias de grosor de capa efectivas, ya que las muestras duras presentan un grosor de 14  $\mu\text{m}$  en comparación con la muestra con una capa de óxido blanda anódica de casi 18  $\mu\text{m}$  de grosor, o bien solo 5,6  $\mu\text{m}$  de grosor en el caso de la capa de óxido dura anódica en comparación con 11, 6  $\mu\text{m}$  en el caso de la capa blanda. En este caso se muestra que la influencia del grosor de capa de la capa de óxido anódica es más dominante que la influencia de la temperatura de electrólito durante la oxidación anódica.

10 Las tablas 2 y 3 muestran claramente la influencia muestran claramente la influencia del grosor de capa de la capa de óxido anódica y del grado de sellado sobre la formación de grietas. La máxima influencia sobre la formación de grietas parte del grosor de capa de la capa de óxido anódica, seguido del grado de sellado, situándose la máxima modificación en el sellado (compresión) entre un 0 % (sellado nulo) y un 25 % de grado de sellado. Grados de sellado entre un 25 y un 75 % no muestran grandes modificaciones respecto a formación de grietas. Sin sellado son posibles temperaturas de cochura del esmalte de sol-gel de hasta 160°C en el caso de capas de óxido anódicas de 20  $\mu\text{m}$  de grosor y hasta 190°C en el caso de capas de óxido anódicas de 14  $\mu\text{m}$ . La temperatura de electrólito, o bien la dureza de la capa de óxido anódica, muestran poca influencia sobre la formación de grietas.

Los ejemplos muestran que las capas de sol gel reticuladas y endurecidas en ciertos parámetros (grado de sellado de la capa de óxido anódica, grosor de la capa de óxido anódica, temperatura de electrólito) son posibles sin grietas en capas de óxido anódicas relativamente gruesas.

20 Un análisis REM ha dado por resultado además que las grietas en las capas de óxido anódicas se transmiten a las capas de sol-gel, es decir, tan pronto se producen grietas en la capa de óxido anódica, habitualmente también se agrieta la capa cubriente de sol-gel en estos puntos.

#### Ejemplo 2

25 Ya que para un sellado rápido de las muestras es muy útil al menos un sellado breve en agua caliente, desmineralizada (secado de los substratos de aluminio sin paso de proceso de secado de agua de adherencia ulterior) se llevó a cabo una serie de ensayos adicional, en el que las muestras con capas de óxido anódicas se expusieron a un sellado breve, o bien sellado parcial, o bien compresión parcial en baño de agua caliente. De este modo se determina que las expresiones "sellado", "sellado parcial" y "compresión parcial" en la siguiente solicitud tienen el mismo significado.

30 Se produjeron respectivamente seis muestras con grosores de capa teóricos de la capa de óxido anódica de 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  mediante oxidación a una temperatura electrolítica de 18°C. La oxidación anódica de aluminio se efectuó con un el procedimiento GSX, es decir, con corriente continua en un electrólito que disuelve de nuevo óxido de aluminio que contiene o está constituido por ácido sulfúrico y ácido oxálico. La composición de electrólito empleada por litro de electrólito se situaba en 190 g de ácido sulfúrico y 5 g de ácido oxálico. Las muestras eran chapas de muestra de AlMg con las dimensiones 100 mm x 200 mm x 1 mm, que se desengrasaron antes de la oxidación anódica y se decaparon (alisaron) con fines decorativos. Respectivamente tres muestras de cada grosor de capa teórico de la capa de óxido anódica se dotaron de un esmalte de sol-gel sin sellar, pero desecadas, en un procedimiento de inmersión. Respectivamente otras tres muestras de cada grosor de capa teórico de la capa de óxido anódica se sellaron, o bien se sellaron parcialmente en agua caliente desmineralizada de una temperatura de 96°C a 98°C, se secaron, y después se dotaron igualmente de una capa de esmalte de sol-gel en el procedimiento de inmersión.

45 Las muestras revestidas con el esmalte de sol-gel se calentaron se calentaron a 110°C para el secado del esmalte de sol-gel con una tasa de calefacción de 1°C/min. Tras este tratamiento, el revestimiento de sol-gel es sólido, pero no se ha reticulado completamente. Después se enfriaron las muestras con una velocidad de enfriamiento de menos de 1°C/min.

Se temperaron 6 muestras, esto es, X1, X4, X13, X16, X7 y X10, a temperaturas objetivo de 110°C a 230°C respectivamente en pasos de 10°C según el siguiente procedimiento:

- calentamiento rápido (tasa de calefacción: 5 a 10°C/min) de las muestras a 50°C por debajo de la temperatura objetivo,
- 50 - después calentamiento ulterior de las muestras con una tasa de calefacción de 1°C/min a temperatura la objetivo,

## ES 2 626 822 T3

- tras alcanzar la temperatura objetivo se mantuvieron las muestras se mantuvieron aproximadamente 1 hora a la temperatura objetivo,
- después enfriamiento de las muestras con una velocidad de enfriamiento de menos de 1°C/min a temperatura ambiente.

5 Las muestras enfriadas a temperatura ambiente se valoraron visualmente respecto a la formación de grietas en la zona de luz dispersa contra una superficie negra, haciéndose girar el sustrato de aluminio y valorándose bajo diferentes ángulos.

10 Aquellas muestras que se sometieron a una valoración de grietas de 3 no se sometieron, o ya no se sometieron a una carga térmica. Aquellas muestras con una valoración de grietas de 1 o 2 se calentaron a un valor de temperatura objetivo más elevado en 10°C con el procedimiento de calefacción descrito anteriormente, y se sometieron a ensayo.

Los valores numéricos 1, 2, 3 en la tabla 4 representan la formación de grietas determinada, y tienen el siguiente significado:

- 1 corresponde a: sin grietas determinables ópticamente,
- 15 - 2 corresponde a: pocas grietas con una dilatación longitudinal de menos de 5 mm,
- 3 corresponde a: muchas grietas profundas con una dilatación longitudinal > 10 mm.

Tabla 4:

Temperatura de cochura [°C]							
230	2	2	3	3	3	3	3
220	1	1	3	3	3	3	3
210	1	1	3	3	3	3	3
200	1	1	2	2	3	3	3
190	1	1	1	1	3	3	3
180	1	1	1	1	3	3	3
170	1	1	1	1	2	3	3
160	1	1	1	1	1	2	2
150	1	1	1	1	1	1	1
140	1	1	1	1	1	1	1
125	1	1	1	1	1	1	1
110	1	1	1	1	1	1	1

## ES 2 626 822 T3

Temperatura de cochura [°C]						
Grado de compresión	0%	3 min	0%	3 min	0%	3 min
Grosor de capa teórico	10 µm		15 µm		20 µm	
Nº de muestra	X1	X4	X13	X16	X7	X10
Grosor de capa de anodización medida [µm]	11,6	11,1	14	13,9	20,4	21,5

5 Las muestras, que se secaron únicamente (sin sellado), muestran en este caso el mismo comportamiento de formación de grietas que las muestras que se calentaron durante 3 min en el baño de sellado en caliente, y a continuación se secaron en aire. En las muestras con un grosor de capa de la capa de óxido anódica de aproximadamente 11 µm, la formación de grietas comienza primeramente a 220°C, en el caso de grosores de capa de la capa de óxido anódica de aproximadamente 14 µm primeramente a 190°C.

10 Se secaron a 110°C y se endurecieron previamente – como se describe con anterioridad – muestras adicionales X2, X4, X14 y X17 wurden. Estas muestras se añadieron directamente a un horno precalentado a 180°C tras enfriamiento previo a temperatura ambiente, y se mantuvieron a esta temperatura durante 20 min (min = minutos). Después se extrajeron las muestras del horno y se enfriaron al aire.

15 En base a los resultados de ensayo representados en las tablas 2 a 4 se puede mostrar que las capas de óxido anódicas parcialmente compactadas con agua caliente con un grado de compresión de un 0,1 a un 16 % (tratamiento en agua caliente de 5 s a 5 min), para evitar una formación de grietas, deberían presentar un grosor (D) máximo, dependiente de la temperatura de cochura de esmalte o de endurecimiento de esmalte (T), según la ecuación:

$$D = 10 \mu m * \left( 2 - \frac{T-150}{70} \right) \pm 2 \mu m$$

20 situándose la temperatura de cochura de esmalte o de endurecimiento de esmalte (T) en el intervalo entre 140 y 220°C. Esto posibilita la producción de un sustrato de aluminio estable a la corrosión con resistencia al desgaste optimizada, ya que el grosor de capa de la capa de óxido anódica se maximiza con supresión simultánea de grietas de capa.

25 Incluyendo la relación por la que una compresión completa de una capa de óxido de 1 µm se requieren 3 min, el grado de compresión de una capa de óxido anódica de 10 µm de grosor, tras compresión con agua caliente de 5 min a una temperatura de 80°C a 98°C asciende aproximadamente a un 16 %. Una compresión correspondiente de una capa de óxido anódica de 15 µm de grosor conduce a un grado de compresión de aproximadamente un 11 %, y el grado de compresión de una capa de óxido anódica de 20 µm de grosor tras tal tratamiento con agua caliente asciende aproximadamente a un 8 %. Una compresión con agua caliente, llevada a cabo durante 5 s, de una capa de óxido anódica de 10 µm de grosor a una temperatura de 80°C a 98°C da por resultado un grado de compresión de aproximadamente un 0,26 %. El correspondiente grado de compresión para una capa de óxido anódica de 15 µm de grosor asciende aproximadamente a un 0,18 %, y el mismo para una capa de óxido anódica de 20 µm de grosor asciende aproximadamente a un 0,13 %.

30 Los valores de formación de grietas para calentamiento y enfriamiento rápido de las muestras desecadas previamente, representados en la tabla 5, muestran que no se pudieron observar grietas. El valor de formación de grietas 1 representado en la tabla 5 indica a su vez que no se pudieron determinar grietas visualmente.

Tabla 5:

Temperatura de cochura [°C]				
180	1	1	1	1
110	1	1	1	1
Grado de compresión	0%	3 min	0%	3 min
Grosor de capa teórico	10 µm		15 µm	
Nº de muestra	X2	X5	X14	X17
Grosor de capa de anodización medida [µm]	11,6	11,1	14	13,9

5 Se esmaltaron por inmersión muestras adicionales X3, X6, X15 y X18 con el esmalte sol-gel de un grosor de capa entre 3 y 5 µm y, tras un tiempo de evaporación de 10 min, se introdujeron directamente en un horno precalentado a 180°C. Las muestras se dejaron durante 20 min a esta temperatura, y a continuación se extrajeron del horno y se enfriaron al aire a temperatura ambiente. Por consiguiente, en este ensayo se analiza la calidad de la capa de óxido anódica y de la capa de sol-gel tras una cochura directa de una película húmeda de sol-gel. Tampoco se pudieron observar grietas en el caso de muestras investigadas en este caso (véase la tabla 6). Por lo tanto, el valor de formación de grietas indicado en la tabla 6 se caracteriza con 1 respectivamente.

10 El segundo ejemplo confirma el conocimiento, ya hallado en el primer ejemplo, de que la formación de grietas es en primer lugar una función de la temperatura de tratamiento subsiguiente, del grosor de capa de la capa de óxido anódica y el grado de compresión de la capa de óxido anódica. En este caso, un sellado de la capa de óxido anódica durante 3 min en agua caliente a 96°C desmineralizada no muestra ninguna diferencia frente a una variante desecada simplemente, es decir, sin sellado. Los valores límite de temperatura, en los que se produce formación de grietas, o bien no se produce formación de grietas, son relativamente nítidos. En el intervalo de 10°C a 20°C es verificable la transición de ausencia de grietas, pasando por "pocas grietas reducidas", a "muchas grietas profundas y largas". En este caso, las velocidades de calentamiento y enfriamiento juegan solo un papel subordinado.

Tabla 6:

Temperatura de cochura [°C]				
180	1	1	1	1
Grado de compresión	0%	3 min	0%	3 min
Grosor de capa teórico	10 µm		15 µm	
Nº de muestra	X3	X6	X15	X18
Grosor de capa de anodización medida [µm]	11,6	11,1	14	13,9

## Ejemplo 3

Para analizar la influencia de un proceso de compresión en frío sobre capas de óxido anódicas se llevó a cabo una tercera serie de ensayos.

- 5 Se emplearon chapas de muestra de AlMg en las dimensiones 30 mm x 100 mm x 1 mm, que se desengrasaron previamente y se matearon por decapado. La oxidación anódica de aluminio se efectuó con el procedimiento GSX a 18°C, es decir, con corriente continua en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio, que contenía o estaba constituido por ácido sulfúrico y ácido oxálico. La composición de electrolito empleada por litro de electrolito se situaba en 190 g de ácido sulfúrico y 5 g de ácido oxálico. El grosor de capa de la capa de óxido anódica resultante asciende aproximadamente a 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 Una parte de muestras se lavó con agua destilada tras la anodización GSX, y se compactó en frío durante 10 minutos en un baño (100 g/l Alfiseal 982 de la firma Alufinish) que contenía fluoruro de níquel, así como un alcohol polar. La temperatura del baño ascendía a 30°C. Tras un lavado en agua desionizada se compactaron parcialmente en agua caliente las capas de óxido anódicas a 98°C durante 3 minutos. Las muestras se expusieron ahora a diversas temperaturas entre 150 y 220°C. En este caso, en primer lugar las muestras se calentaron rápidamente, es decir, con una velocidad de calefacción de 5 a 10°C/min, a 100°C, y después a la respectiva temperatura final (temperatura objetivo) con una velocidad de calefacción de 1°C/min. Una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvieron las muestras entre 1-2 horas a esta temperatura. El enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó con menos de 1°C/min durante varias horas. La formación de grietas observada a las temperaturas finales indicadas en la tabla 7 en la columna izquierda (temperaturas objetivo) se indica en la segunda columna de la tabla 7.
- 15
- 20 Otra parte de las muestras se anodizaron según el procedimiento GSX descrito anteriormente, se compactaron en frío y se compactaron parcialmente en agua caliente, pero se revistieron de modo adicional con una capa cubriente de sol-gel de un grosor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ , y después se sometió a un primer ciclo de secado (secado a 110°C). Las muestras enfriadas a temperatura ambiente tras el primer tratamiento de secado, provistas del esmalte de sol-gel parcialmente endurecido se calentaron en primer lugar rápidamente, es decir, con una tasa de calefacción de 5 a 10°C/min, a 100°C, y después a la respectiva temperatura final (temperatura objetivo) con una velocidad de calefacción de 1°C/min. Una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvieron las muestras entre 1-2 horas a esta temperatura. El enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó con menos de 1°C/min durante varias horas. La formación de grietas observada a las temperaturas finales indicadas en la tabla 7 en la columna izquierda (temperaturas objetivo) se indica en la tercera columna de la tabla 7.
- 25
- 30 Una parte adicional de las muestras se anodizaron según el procedimiento GSX descrito anteriormente, se compactaron en frío y se compactaron parcialmente en agua caliente, llevándose a cabo la compresión en agua caliente a 98°C durante 20 minutos, es decir, las capas de óxido anódicas estaban completamente compactadas a continuación. Las muestras se expusieron ahora de nuevo a diversas temperaturas entre 150 y 220°C. En este caso, las muestras se calentaron en primer lugar rápidamente, es decir, con una tasa de calefacción de 5 a 10°C/min, a 100°C, y después a la respectiva temperatura final (temperatura objetivo) con una velocidad de calefacción de 1°C/min. Una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvieron las muestras entre 1-2 horas a esta temperatura. El enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó con menos de 1°C/min durante varias horas. La formación de grietas observada a las temperaturas finales indicadas en la tabla 7 en la columna izquierda (temperaturas objetivo) se indica en la 4ª columna de la tabla 7.
- 35
- 40 Otra parte adicional de las muestras se anodizaron según el procedimiento GSX descrito anteriormente, se compactaron en frío y se compactaron parcialmente en agua caliente, llevándose a cabo la compresión en agua caliente a 98°C durante 20 minutos, es decir, las capas de óxido anódicas estaban completamente compactadas a continuación. Después se revistieron las muestras con una capa cubriente de sol-gel de un grosor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  y se sometieron a un primer ciclo de secado (secado a 110°C). Las muestras enfriadas a temperatura ambiente tras el primer tratamiento de secado, provistas del esmalte de sol-gel parcialmente endurecido, se calentaron en primer lugar rápidamente, es decir, con una tasa de calefacción de 5 a 10°C/min, a 100°C, y después a la respectiva temperatura final (temperatura objetivo) con una velocidad de calefacción de 1°C/min. Una vez alcanzada la temperatura objetivo se mantuvieron las muestras entre 1-2 horas a esta temperatura. El enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó con menos de 1°C/min durante varias horas. La formación de grietas observada a las temperaturas finales indicadas en la tabla 7 en la columna izquierda (temperaturas objetivo) se indica en la 5ª columna de la tabla 7.
- 45
- 50

Las muestras enfriadas a temperatura ambiente se valoraron visualmente en cada caso respecto a la formación de grietas en la zona de luz dispersa frente a una superficie negra, haciéndose girar el sustrato de aluminio durante la observación, y valorándose bajo diferentes ángulos.

Tabla 7:

Temperatura de cochura [°C]	Compactado en frío y en agua caliente	Compactado en frío parcialmente sellado en agua caliente con sol-gel	Compactado en frío y en agua caliente	Compactado en frío parcialmente sellado en agua caliente con sol-gel
220	1	1	3	3
210	1	1	3	3
190	1	1	3	3
170	1	1	2	2
150	1	1	1	1

5 Los valores de formación de grietas en la tabla 7 muestran que las capas de óxido anódicas compactadas en frío, y después parcialmente compactadas en agua caliente, muestran aproximadamente el mismo comportamiento de formación de grietas que las muestras no compactadas, o bien solo compactadas parcialmente con agua caliente. Además se muestra que un esmaltado adicional con esmalte de sol-gel no ejerce un efecto intensificador sobre la formación de grietas.

Los valores numéricos 1, 2, 3 en la tabla 7 representan la formación de grietas determinada, y tienen el siguiente significado:

- 10
- 1 corresponde a: sin grietas determinables ópticamente,
  - 2 corresponde a: pocas grietas con una dilatación longitudinal de menos de 5 mm,
  - 3 corresponde a: muchas grietas profundas con una dilatación longitudinal > 10 mm.

Otras ventajas, características y particularidades de la invención resultan de la siguiente descripción de la figura 1.

15 Fig. 1: estructura por capas esquemática de un sustrato de aluminio con una capa de óxido anódica parcialmente compactada y una capa cubriente.

20 La fig. 1 muestra esquemáticamente un sustrato de aluminio 10 con una capa de óxido anódica compactada parcialmente 20 y una capa cubriente 30. La capa de óxido anódica 20 presenta poros 25, en los que no se puede observar la compresión parcial. Entre sustrato de aluminio 10 y la capa de óxido porosa anódica 20 se encuentra una capa de bloqueo delgada exenta de poros 15, que es, no obstante, parte de la capa de óxido anódica 20 con el grosor de capa D. En la capa de óxido anódica 20 se encuentra una capa de sol-gel 30, rellenando el sol-gel también los poros 25 de la capa de óxido anódica 20 al menos parcialmente.



## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste, que se puede exponer a un tratamiento térmico a temperaturas de 140°C o superiores sin que se inicie una formación de grietas, presentando el sustrato de aluminio estable a la corrosión y resistente al desgaste, al menos parcialmente, una capa de óxido anódica sobre aluminio y una capa de esmalte de sol-gel orgánica o inorgánica aplicada sobre la misma como capa cubriente externa, desengrasándose y decapándose un sustrato de aluminio constituido por una aleación de aluminio oxidable anódicamente, oxidándose anódicamente a continuación en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio por vía electroquímica, de modo que se forma una capa de óxido anódica de un grosor (D) de 8 µm a 25 µm, y cargándose la superficie descubierta de la capa de óxido anódico con una capa de esmalte de sol gel orgánica o inorgánica, y cohirándose o endureciéndose el esmalte de sol-gel a una temperatura de cohirura de esmalte o de endurecimiento de esmalte predeterminada (T), caracterizado por que el grosor (D) de la capa de óxido anódica se selecciona en función de la temperatura de cohirura de esmalte o de endurecimiento de esmalte posterior (T), de modo que el grosor (D) de la capa de óxido anódica se determina según

$$D = 10 \mu\text{m} * \left(2 - \frac{T-150}{70}\right) \pm 2 \mu\text{m}$$

15 situándose la temperatura de cohirura de esmalte o de endurecimiento de esmalte (T) en el intervalo entre 140 y 220°C, y compactándose parcialmente en agua caliente la capa de óxido anódica, antes del revestimiento de esmalte en agua desmineralizada, a una temperatura de 80 a 98°C durante 5 segundos a 5 minutos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de óxido anódica se compacta parcialmente en agua desmineralizada a una temperatura entre 92 y 98°C durante 1 a 5 minutos.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la capa de óxido anódica se compacta parcialmente en agua desmineralizada a una temperatura entre 94 y 97°C durante 2 a 4 minutos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la aleación de aluminio anodizable es una aleación de amasado y se selecciona a partir del grupo de Al99,5, Al99,7, Al99,8Al99,0, AlCu4MgSi, AlCu4Mg1, AlMn1Cu, AlMn1Mg1, AlMn1Mg0,5, AlMn1, AlMg1, AlMg5, AlMg2Mn0,8, AlMg2,5, AlMg4,5Mn0,7, AlMg4, AlMg2, AlMg3Mn, AlMg3, AlSiMg, AlMgSi, AlMg1SiCu, AlSi1MgMn, AlZn4,5Mg1 y AlZn5Mg3Cu.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la aleación de aluminio anodizable es una aleación de fundición y se selecciona a partir del grupo de G-/GK-/GF-AlMg3, GD-AlMg9, G-/GK-AlMg5, G-/GK-AlMg5(Si), AlZn5Mg, G-/GK-/GF-AlMg3, G-/GK-/GF-AlMg3Si, G-/GK-AlMg5, G-/GK-AlMg5Si, G-/GK-AlSi5Mg y GD-AlMg9.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación electroquímica del sustrato de aluminio se lleva a cabo en corriente continua en un electrolito que disuelve de nuevo óxido de aluminio.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de óxido anódico presenta un grosor de capa de 10 a 20 µm.

35 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de óxido anódica se tiñe parcialmente o en toda la superficie con un colorante orgánico o inorgánico antes de la compresión parcial y antes del revestimiento de esmalte, o se introducen substancias funcionales en la estructura porosa de la capa de óxido.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa cubriente constituida por esmalte orgánico o inorgánico presenta un grosor de capa de 0,5 µm a 10 µm, preferentemente 1 µm a 8 µm, y en especial 2 µm a 7 µm, refiriéndose el grosor de capa de la capa cubriente al grosor de esmalte que se encuentra sobre la capa de óxido anódica descubierta.

40 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el esmalte orgánico o inorgánico es un esmalte de sol-gel constituido por un polisiloxano.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la carga del sustrato de aluminio oxidado anódicamente con esmalte de sol-gel se efectúa mediante inmersión del sustrato de aluminio oxidado anódicamente en un baño de sol-gel, mediante aplicación por rodillo del esmalte de sol-gel o mediante pulverización de una disolución de sol-gel sobre el sustrato de aluminio oxidado anódicamente.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la obtención de depósito de aluminio esterilizable.

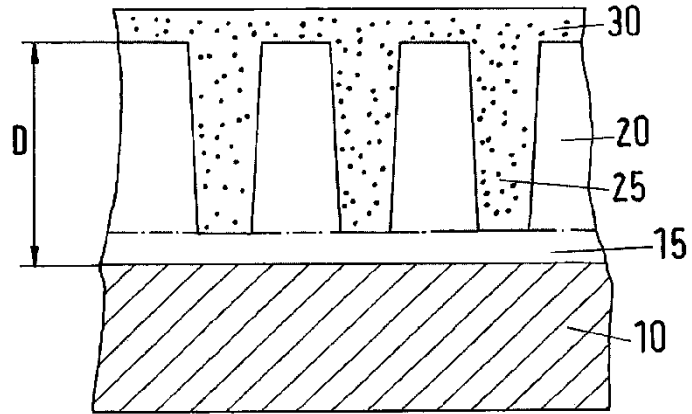


Fig.1