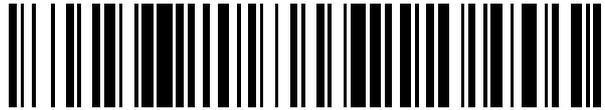


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 376**

51 Int. Cl.:

C25D 11/08 (2006.01)

C25D 11/26 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

C25D 11/06 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2005 PCT/US2005/038396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2006 WO06047526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2005 E 05815818 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 1815045**

54 Título: **Artículo de fabricación y proceso para el recubrimiento anódico de aluminio y/o titanio con óxidos cerámicos**

30 Prioridad:

25.10.2004 US 972594

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

03.10.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

DOLAN, SHAWN E.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 635 376 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

Artículo de fabricación y proceso para el recubrimiento anódico de aluminio y/o titanio con óxidos cerámicos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la generación anódica de recubrimientos de óxido de titanio y/o de circonio sobre la superficie de la pieza de trabajo de aluminio, titanio, aleación de aluminio y aleación de titanio.

10 Antecedentes de la invención

El aluminio y sus aleaciones han hallado una diversidad de aplicaciones industriales. Sin embargo, debido a la reactividad del aluminio y sus aleaciones, y su tendencia hacia la corrosión y la degradación medioambiental, es necesario proporcionar las superficies expuestas de estos metales con un recubrimiento protector y resistente a la corrosión adecuado. Adicionalmente, tales recubrimientos deben resistir la abrasión de manera que los recubrimientos permanecen intactos durante su uso, en los que el artículo de metal puede someterse a contacto repetido con otras superficies, materia particulada y similares. En el caso de que el aspecto de los artículos fabricados se considere importante, el recubrimiento protector aplicado a los mismos debe ser adicionalmente uniforme y decorativo.

20 Con el fin de proporcionar un recubrimiento protector permanente y eficaz sobre aluminio y sus aleaciones, tales metales se han anodizado en una diversidad de soluciones electrolíticas, tales como ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido crómico, que producen un recubrimiento de alúmina sobre el sustrato. Aunque la anodización del aluminio y sus aleaciones es capaz de formar un revestimiento más eficaz que la pintura o el esmalte, los metales recubiertos resultantes todavía no han sido completamente satisfactorios para sus usos previstos. Los recubrimientos carecen frecuentemente de uno o más del grado deseado de flexibilidad, dureza, suavidad, durabilidad, adherencia, resistencia térmica, resistencia al ataque ácido y alcalino, resistencia a la corrosión, y/o impermeabilidad necesaria para satisfacer las necesidades más exigentes de la industria.

30 Se sabe anodizar aluminio para depositar un recubrimiento de óxido de aluminio, usando un baño fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$). Un inconveniente de este método es la naturaleza del recubrimiento anodizado producido. El recubrimiento de óxido de aluminio no es tan impermeable al ácido y al álcali como otros óxidos, tales como los de titanio y/o circonio. El denominado aluminio anodizado duro da como resultado un recubrimiento más duro de óxido de aluminio, depositado por recubrimiento anódico a un $\text{pH} < 1$ y a temperaturas inferiores a $3\text{ }^\circ\text{C}$, que genera una estructura cristalina de alúmina de fase alfa que todavía carece de suficiente resistencia a la corrosión y al ataque alcalino.

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

45 El aluminio y las aleaciones de aluminio se usan comúnmente para las ruedas automotoras puesto que son más resistentes a la corrosión y más ligeras que las ruedas tradicionales de hierro. A pesar de las propiedades mencionadas anteriormente, los sustratos de aluminio desnudos no son suficientemente resistentes a la corrosión; una película de óxido de aluminio tiende a formarse sobre la masa superficial puede desarrollarse fácilmente hasta dar una corrosión filiforme. El recubrimiento de conversión es un método bien conocido de proporcionar aluminio y sus aleaciones (junto con muchos otros metales) con una capa de recubrimiento resistente a la corrosión. Los recubrimientos de conversión tradicionales para las ruedas de aluminio, a saber, cromadas, son a menudo inaceptables medioambientalmente, por lo que su uso debe reducirse al mínimo por al menos esa razón. Los recubrimientos de conversión no cromados son relativamente bien conocidos. Por ejemplo, las composiciones y métodos de recubrimiento de conversión que no necesitan el uso de cromo o fósforo se enseñan en la patente estadounidense n.º 5.356.490 y 5.281.282, ambas están cedidas al mismo cesionario que la presente solicitud.

55 Los fabricantes de equipos originales para automóviles tienen ensayos específicos de resistencia a la corrosión para sus ruedas de aleación de aluminio. Aunque determinados recubrimientos de conversión han sido adecuados para conferir resistencia a la corrosión a muchos tipos de superficies, no se han considerado aceptables para conferir resistencia a la corrosión a otras superficies que requieren un nivel relativamente alto de resistencia a la corrosión, tales como ruedas de aleación de aluminio.

60 Por consiguiente, es deseable proporcionar un recubrimiento, una composición y un proceso para estos que sean al menos tan fiables para las superficies que requieren un nivel relativamente alto de resistencia a la corrosión como la proporcionada por el recubrimiento de conversión cromado convencional. Otras ventajas concurrentes y/o alternativas adicionales serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

65

5 El documento US 2003/070935 A1 divulga un método de formación de un recubrimiento protector sobre una superficie de un artículo de aluminio a través de la provisión de diferentes soluciones de anodización. En una realización, la solución de anodización está compuesta de una oxisal de fósforo mientras que, aún en otra realización, la solución de anodización comprende agua y un fluoruro complejo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge y B.

10 El documento JP 57131391 A divulga un proceso de anodización sobre un sustrato de titanio mediante el uso de soluciones de anodización acuosas que comprenden HBF_4 , perclorato de sodio, ácido borofluorhídrico o peróxido de hidrógeno que produce espesores de recubrimiento de 3-60 micrómetros para proporcionar una resistencia a la corrosión superior.

15 El documento WO 03/029529 A1 se refiere a la anodización de metales livianos tales como magnesio y aluminio para proporcionar recubrimientos resistentes a la corrosión, al calor y a la abrasión usando soluciones de anodización que contienen fluoruros complejos y/u oxifluoruros complejos.

20 El documento EP 1002644 A2 divulga un proceso para la fabricación de un soporte para un precursor de plancha de impresión litográfica, comprendiendo el proceso el tratamiento de al menos una superficie de un sustrato metálico con una solución acuosa que comprende una sal de un metal del Grupo IB, IIB, IVA, IVB, VB, VIA, VIB, VIIB o VIII de la tabla periódica, especialmente una sal de titanio, circonio o hafnio, mientras se aplica una tensión constante o corriente constante.

25 El documento RU 2112087 C1 divulga una oxidación de microarco de un material de aluminio con una tensión de formación de recubrimiento de 160 a 170 V y una densidad de corriente de 90-120 A/dm² en un electrolito basado en hexafluoroaluminato de sodio que tiene un pH de 9,8-10,2.

30 De manera similar, el documento RU 2049162 C1 divulga una oxidación de microarco en modo potencioestático a tensiones de 450-550 V sobre productos preparados a partir de metales de válvula y sus aleaciones en una solución de hexafluorocirconato de potasio.

30 Sumario de la invención

35 El solicitante ha descubierto que los artículos de aluminio, titanio, aleación de aluminio o aleación de titanio pueden anodizarse rápidamente para formar recubrimientos de óxido protectores y uniformes que son altamente resistentes a la corrosión y a la abrasión usando soluciones de anodización que contienen fluoruros complejos y/u oxifluoruros complejos, en presencia de ácidos y/o sales que contiene fósforo según un método de la reivindicación 1 de la presente invención. El uso del término «solución» en el presente documento no pretende implicar que cada componente presente esté necesariamente disuelto y/o dispersado completamente.

40 El método de la invención comprende proporcionar un cátodo en contacto con la solución de anodización, colocar el artículo como un ánodo en la solución de anodización y hacer pasar una corriente a través de la solución de anodización a una tensión y durante un tiempo eficaz para formar el recubrimiento protector sobre la superficie del artículo. Puede usarse la corriente continua, corriente continua pulsada o corriente alterna. Se prefiere la corriente continua pulsada o corriente alterna. Cuando se usa la corriente pulsada, la tensión promedio es preferentemente no mayor de 250 voltios, más preferentemente, no mayor de 200 voltios o, lo más preferentemente, no mayor de 175 voltios, dependiendo de la composición de la solución de anodización seleccionada. La tensión de pico, cuando se usa corriente pulsada, es preferentemente no mayor de 600, preferentemente 500, lo más preferentemente 400 voltios. En una realización, la tensión de pico para corrientes pulsadas es no mayor de, en orden creciente de preferencia, 600, 575, 550, 525, 500 voltios e independientemente no menor de 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios. Cuando se usa corriente alterna, la tensión puede variar de 200 a 600 voltios. En otra realización de corriente alterna, la tensión es de, en orden creciente de preferencia, 600, 575, 550, 525, 500 voltios e independientemente no menor de 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios. La corriente continua no pulsada, también conocida como corriente continua recta, puede usarse a tensiones de 200 a 600 voltios. La corriente continua no pulsada deseablemente tiene una tensión de, en orden creciente de preferencia, 600, 575, 550, 525, 500 voltios e independientemente no menor de 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400 voltios.

60 En una realización preferida, el recubrimiento protector está compuesto predominantemente de dióxido de titanio. El recubrimiento protector se forma preferentemente a una velocidad de al menos 1 micrómetro de espesor por minuto; la corriente es preferentemente corriente continua o corriente alterna. En una realización preferida, la solución de anodización comprende agua, un ácido que contiene fósforo y fluoruros complejos solubles en agua y/o dispersables en agua de Ti y/o Zr. Preferentemente, el pH de la solución de anodización es 1-6.

65 Preferentemente, el ácido y/o sal que contiene fósforo comprende uno o más de un ácido fosfórico, una sal de ácido fosfórico, un ácido fosforoso y una sal de ácido fosforoso. Más preferentemente, el ácido y/o sal que contiene fósforo está presente en una concentración, medida como P, de 0,01 a 0,25 M.

En una realización preferida, la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_3AlF_6 , HBF_4 y sales y mezclas de los mismos y, opcionalmente, comprende HF o una sal del mismo.

- 5 También se prefiere proporcionar una solución de anodización que tiene un pH de 2-6. El pH de la solución de anodización se ajusta preferentemente usando amoníaco, una amina, un hidróxido de metal alcalino o una mezcla de los mismos.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar un artículo de fabricación que comprende: un sustrato que tiene al menos una superficie que comprende suficiente aluminio y/o titanio para actuar como ánodo a tensiones de pico de al menos 300 voltios, preferentemente de al menos 400, lo más preferentemente de al menos 500 voltios; una capa protectora adherente con una masa adicional de al menos 5 g/m^2 que comprende predominantemente al menos un óxido de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti y/o Zr, unido a la al menos una superficie; comprendiendo además dicha capa protectora fósforo en cantidades, medidas como P, menores del 10 % en peso, preferentemente, en orden creciente de preferencia, menores del 5, 2,5, 1 % en peso. En realizaciones preferidas, la capa protectora adherente está compuesta predominantemente de dióxido de titanio, óxido de circonio o una mezcla de los mismos.

20 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un artículo que comprende además una capa de pintura depositada sobre la capa protectora adherente. La pintura puede comprender un recubrimiento transparente. En una realización preferida, el artículo de fabricación está compuesto predominantemente de titanio o aluminio. En una realización particularmente preferida, el artículo es una rueda de automóvil compuesta predominantemente de aluminio. Como alternativa, el artículo puede ser una estructura de compuesto que tiene una primera parte compuesta predominantemente de aluminio y una segunda parte compuesta predominantemente de titanio.

25 Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una fotografía de una muestra de ensayo recubierta. La muestra de ensayo es una sección en forma de cuña de una rueda de aluminio disponible en el mercado. La muestra de ensayo se ha recubierto anódicamente según un proceso de la invención. El recubrimiento cubrió completamente las superficies de la muestra de ensayo incluyendo los bordes de diseño. La muestra de ensayo tenía una línea vertical gramilada en el recubrimiento. No había corrosión que se extendía desde la línea gramilada y no había corrosión en los bordes de diseño.

35 Descripción detallada de la invención

A lo largo de la descripción, a menos que se indique expresamente lo contrario: el porcentaje, las «partes de» y los valores de relación son en peso o masa; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un fin dado en relación con la invención implica que las mezclas de cualquiera de dos o más de los elementos del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de generación *in situ* dentro de la composición mediante la/s reacción/reacciones química/s entre uno o más constituyentes recién añadidos y uno o más constituyentes ya presentes en la composición cuando se añaden los otros constituyentes; la especificación de constituyentes en forma iónica implica adicionalmente la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición en su conjunto y para cualquier sustancia añadida a la composición; cualquier contraión implícitamente especificado de este modo se selecciona preferentemente de entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; de otra manera, tales contraiones pueden seleccionarse libremente, aunque han de evitarse los contraiones que afectan de manera adversa a un objeto de la invención; el término «pintura» y sus variaciones gramaticales incluyen cualquier tipo más especializado de recubrimientos exteriores protectores que también se conocen como, por ejemplo, laca, electropintura, goma laca, esmalte de porcelana, recubrimiento de acabado, recubrimiento de base, recubrimiento de color, y similares; la palabra «mol» significa «mol gramo», y la propia palabra y todas sus variaciones gramáticas pueden usarse para cualquier especie química definida por todos los tipos y números de átomos presentes en la misma, independientemente de si la especie es iónica, neutra, inestable, hipotética o, en realidad, un sustrato neutro estable con moléculas bien definidas; y los términos «solución», «voluble», «homogéneo/a» y similares, deben entenderse que incluyen no solo las soluciones de equilibrio verdaderas o la homogeneidad, sino también las dispersiones.

60 No existe ninguna limitación específica sobre el artículo de aluminio, titanio, aleación de aluminio o aleación de titanio que va a someterse a anodización de acuerdo con la presente invención. Es deseable que al menos una parte del artículo se fabrique a partir de un metal que contenga menos del 50 % en peso, más preferentemente no menos del 70 % en peso de titanio o aluminio. Preferentemente, el artículo se fabrica a partir de un metal que contiene no menos del, en orden creciente de preferencia, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100 % en peso de titanio o aluminio.

65 En la realización de la anodización de una pieza de trabajo, se emplea una solución de anodización que se mantiene preferentemente a una temperatura entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es deseable que la temperatura sea de al menos, en orden creciente de preferencia, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y no mayor de 90, 88, 86, 84, 82, 80, 75, 70, $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El proceso de anodización comprende sumergir al menos una parte de la pieza de trabajo en la solución de anodización, que está preferentemente contenida dentro de un baño, tanque u otro recipiente similar. El artículo (pieza de trabajo) funciona como ánodo. Un segundo artículo de metal que es catódico con respecto a la pieza de trabajo también se coloca en la solución de anodización. Como alternativa, la solución de anodización se coloca en un recipiente que es en sí catódico con respecto a la pieza de trabajo (ánodo). Cuando se usa la corriente pulsada, un potencial de tensión promedio no superior al de orden creciente de preferencia de 250 voltios, 200 voltios, 175 voltios, 150 voltios, 125 voltios se aplica entonces a través de los electrodos hasta que se forma un recubrimiento del espesor deseado sobre la superficie del artículo de aluminio en contacto con la solución de anodización. Cuando se usan determinadas composiciones de solución de anodización, se pueden obtener buenos resultados incluso a tensiones promedias no superiores a 100 voltios. Se ha observado que la formación de un recubrimiento protector resistente a la corrosión y a la abrasión a menudo se asocia a menudo a las condiciones de anodización que son eficaces para causar una descarga de emisión de luz visible (a veces denominada en el presente documento como «plasma», aunque el uso de este término no pretende implicar que exista un plasma verdadero) que va a generarse (ya sea sobre una base continua o intermitente o periódica) sobre la superficie del artículo de aluminio.

En una realización, se usa corriente continua (CC) a 1,08-43,2 A/dm² (10-400 A/pies²) y de 200 a 600 voltios. En otra realización, la corriente es corriente pulsada o pulsante. La corriente directa no pulsada se usa deseablemente en el intervalo de 200-600 voltios; preferentemente, la tensión es al menos de, en orden creciente de preferencia, 200, 250, 300, 350, 400 y, al menos en aras de la economía, no mayor de, en orden creciente de preferencia, 700, 650, 600, 550. Se usa preferentemente corriente continua, aunque también se puede utilizar corriente alterna (sin embargo, en algunas condiciones la velocidad de formación del recubrimiento puede ser menor usando CA). La frecuencia de la onda puede variar de 10 a 10.000 Hz; pueden usarse frecuencias superiores. El tiempo de «desconexión» entre cada impulso de tensión consecutivo preferentemente tarda entre el 10 % durante el impulso de tensión y el 1.000 % durante el impulso de tensión. Durante el período de «desconexión», la tensión no necesita disminuirse a cero (es decir, la tensión puede ciclarse entre una tensión de base relativamente baja y una tensión de techo relativamente alta). La tensión de base se puede ajustar de este modo a una tensión que es del 0 % al 99,9 % de la tensión de techo aplicada máxima. Las tensiones de base bajas (por ejemplo, menos del 30 % de la tensión de techo máxima) tienden a favorecer la generación de una descarga de emisión de luz periódica o intermitente, mientras que las tensiones de base más altas (por ejemplo, más del 60 % de la tensión de techo máxima) tienden a dar como resultado una anodización de plasma continua (con respecto a la frecuencia de actualización de cuadro del ojo humano de 0,1-0,2 segundos). La corriente puede pulsarse con conmutadores electrónicos o mecánicos activados mediante un generador de frecuencia. El amperaje por decímetro promedio es de al menos 1,08 A/dm² (10 A/pies²) y, en orden creciente de preferencia, de al menos 2,16 (20 A/pies²), 3,24 (30 A/pies²), 4,32 (40 A/pies²), 5,40 (50 A/pies²), 6,48 (60 A/pies²), 7,56 (70 A/pies²), 8,64 (80 A/pies²), 9,72 (90 A/pies²), 10,80 (100 A/pies²), 11,34 (105 A/pies²), 11,88 (110 A/pies²), 12,42 (115 A/pies²), y no más de al menos, por consideraciones económicas, en orden creciente de preferencia, 32,4 (300 A/pies²), 29,7 (275 A/pies²), 27,0 (250 A/pies²), 24,3 (225 A/pies²), 21,6 (200 A/pies²), 19,44 (180 A/pies²), 18,36 (170 A/pies²), 17,28 (160 A/pies²), 16,20 (150 A/pies²), 15,12 (140 A/pies²), 14,04 (130 A/pies²), 13,5 (125 A/pies²). También se pueden emplear más formas de onda complejas, tales como, por ejemplo, una señal de CC que tiene un componente de CA. También puede usarse la corriente alterna, con tensiones deseablemente entre 200 y 600 voltios. Cuanto mayor sea la concentración del electrolito en la solución de anodización, menor será la tensión mientras se siguen depositando recubrimientos satisfactorios.

En el proceso de la presente invención pueden usarse con éxito varios tipos diferentes de soluciones de anodización, tal como se describirá con más detalle más adelante en el presente documento. Sin embargo, se cree que una amplia diversidad de especies solubles en agua o dispersables en agua que contienen elementos metálicos, metaloides y/o no metálicos son adecuados para su uso como componentes de la solución de anodización. Los elementos representativos incluyen, por ejemplo, fósforo, titanio, circonio, hafnio, estaño, germanio, boro, vanadio, fluoruro, cinc, niobio, molibdeno, manganeso, tungsteno y similares (incluyendo combinaciones de tales elementos). En una realización preferida de la invención, los componentes de la solución de anodización son titanio y/o circonio.

Sin desear quedar ligados a ninguna teoría, se piensa que la anodización de artículos de aluminio, titanio, aleación de aluminio y aleación de titanio en presencia de especies de oxifluoruro o fluoruro complejos, que se describirán posteriormente con más detalle, conduce a la formación de películas de superficie compuestas de cerámicas de óxido de metal/metaloide (incluyendo vidrios parcialmente hidrolizados que contienen ligandos O, OH y/o F) o compuestos de metal/no metal en los que el metal que comprende la película de superficie incluye metales de la especie de fluoruro u oxifluoruro complejos y algunos metales del artículo. Se cree que el plasma o las chispas que se producen a menudo durante la anodización de acuerdo con la presente invención desestabilizan la especie aniónica, causando que determinados ligandos o sustituyentes sobre tal especie se hidrolicen o desplacen mediante enlaces de O y/u OH o metal-orgánicos que van a reemplazarse por enlaces de metal-O o metal-OH. Tales reacciones de hidrólisis y desplazamiento hacen que la especie sea menos soluble en agua o dispersable en agua, conduciendo de este modo a la formación del recubrimiento de superficie de óxido que forma el segundo recubrimiento protector.

Un ajustador de pH puede estar presente en la solución de anodización; los ajustadores de pH adecuados incluyen, a modo de ejemplo no limitante, amoníaco, amina u otra base. La cantidad de ajustador de pH se limita a la cantidad requerida para lograr un pH de 1-6,5, preferentemente de 2-6, lo más preferentemente de 3-5, y es dependiente del

tipo de electrolito usado en el baño de anodización. En una realización preferida, la cantidad de ajustador de pH es menos del 1 % p/v.

5 En determinadas realizaciones de la invención, la solución de anodización está esencialmente (más preferentemente, completamente) libre de cromo, permanganato, borato, sulfato, fluoruro libre y/o cloruro libre.

10 La solución de anodización usada comprende preferentemente agua y al menos un oxifluoruro o fluoruro complejo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge y B (preferentemente, Ti y/o Zr). El oxifluoruro o fluoruro complejo debe ser soluble en agua o dispersable en agua y, preferentemente, comprende un anión que comprende al menos 1 átomo de flúor y al menos un átomo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge o B. Los fluoruros y oxifluoruros complejos (a veces denominados por los expertos en la materia «fluorometalatos») preferentemente son sustancias con moléculas que tienen la siguiente fórmula empírica general (I):



20 en la que: cada uno de p, q, r y s representa un número entero no negativo; T representa un símbolo atómico químico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge y B, r es al menos 1; q es al menos 1; y, a menos que T represente B, (r+s) es al menos 6. Uno o más de los átomos de H pueden reemplazarse por cationes adecuados tales como amonio, metal, metal alcalinotérreo o cationes de metal alcalino (por ejemplo, el fluoruro complejo puede estar en forma de sal, siempre que tal sal sea soluble en agua o dispersable en agua).

25 Los ejemplos ilustrativos de fluoruros complejos adecuados incluyen, pero sin limitación, H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , H_2HfF_6 , H_2GeF_6 , H_2SnF_6 , H_3AlF_6 , y HBF_4 y sales (neutralizadas completamente, así como parcialmente) y mezclas de los mismos. Los ejemplos de sales de fluoruro complejo adecuadas incluyen $SrZrF_6$, $MgZrF_6$, Na_2ZrF_6 y Li_2ZrF_6 , $SrTiF_6$, $MgTiF_6$, Na_2TiF_6 y Li_2TiF_6 .

30 La concentración total de fluoruro complejo y oxifluoruro complejo en la solución de anodización es preferentemente de al menos 0,005 M. Generalmente, no existe un límite de concentración superior preferido, excepto, naturalmente, para cualquier restricción de solubilidad. Es deseable que la concentración total de fluoruro complejo y oxifluoruro complejo en la solución de anodización sea de al menos 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, 0,060, 0,070, 0,080, 0,090, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60 M y, aunque solo sea en aras de la economía, que sea no mayor de, en orden creciente de preferencia, 2,0, 1,5, 1,0, 0,80 M.

35 Para mejorar la solubilidad del oxifluoruro o fluoruro complejo, especialmente a pH más alto, puede ser deseable incluir un ácido inorgánico (o sal del mismo) que contenga flúor pero que no contenga ninguno de los elementos Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge o B en la composición electrolítica. El ácido fluorhídrico o una sal de ácido fluorhídrico tal como bifluoruro de amonio se usa preferentemente como ácido inorgánico. Se cree que el ácido inorgánico previene o impide la prematura polimerización o consolidación del fluoruro u oxifluoruro complejo que, de otra manera
40 (particularmente en el caso de fluoruros complejos que tienen una relación atómica de flúor respecto a T de 6) puede ser susceptible a la descomposición espontánea lenta para formar un óxido insoluble en agua. Determinadas fuentes comerciales de ácido hexafluorotitanico y ácido hexafluorocircónico se suministran con un ácido inorgánico o sal del mismo, pero puede ser deseable en determinadas realizaciones de la invención añadir aún más ácido inorgánico o sal inorgánica.

45 Un agente quelante, especialmente un agente quelante que contiene dos o más grupos de ácido carboxílico por molécula tales como ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido N-hidroxietil-etilendiamino tetraacético, o ácido dietilentriamino pentaacético o sales de los mismos, también puede incluirse en la solución de anodización. Pueden usarse otros compuestos del Grupo IV, tales como, a modo de ejemplo no limitante, oxalatos y/o acetatos de Ti y/o Zr, así como otros ligandos estabilizantes, tales como acetilacetato, conocidos en la técnica que no interfieren en la deposición anódica de la solución de anodización y la esperanza de vida del baño normal. En particular, es necesario evitar materiales orgánicos que se descompongan o polimericen de manera no deseable en la solución anodizada energizada.

50 La formación de recubrimiento rápida se observa generalmente a tensiones promedias de 150 voltios o menos (preferentemente, 100 o menos), usando CC pulsada. Es deseable que la tensión promedio sea de suficiente magnitud para generar recubrimientos de la invención a una velocidad de al menos 1 micrómetro de espesor por minuto, preferentemente de al menos 3-8 micrómetros en 3 minutos. Aunque solo sea en aras de la economía, es deseable que la tensión promedio sea menor de, en orden creciente de preferencia, 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 100, 90 voltios. El tiempo requerido para depositar un recubrimiento de un espesor seleccionado es inversamente proporcional a la concentración del baño de anodización y la cantidad de A/pies² de corriente usada. A modo de ejemplo no limitante, las partes pueden recubrirse con una capa de óxido de metal de 8 micrómetros de espesor en tan solo 10-5 segundos en las concentraciones mencionadas en los Ejemplos aumentando los A/pies² a 32,4-216 A/dm² (300-2000 A/pies²). La determinación de las concentraciones y cantidades de corriente correctas para un recubrimiento óptimo de la pieza en un periodo de tiempo dado puede ser realizada por un experto en la materia basándose en las enseñanzas de la presente invención con una experimentación mínima,

Los recubrimientos de la invención son típicamente de grano fino y son deseablemente de al menos 1 micrómetro de espesor, las realizaciones preferidas tienen espesores de recubrimiento de 1-20 micrómetros. Pueden aplicarse recubrimientos más finos o más espesos, aunque los recubrimientos más finos pueden no proporcionar la cobertura deseada del artículo. Sin quedar ligados a una única teoría, se cree que, particularmente para las películas de óxido aislantes, a medida que aumenta el espesor de recubrimiento, la velocidad de deposición de película se reduce en última instancia a una velocidad que se aproxima a cero asintóticamente. La masa adicional de recubrimientos de la invención varía entre 5-200 g/m² o más y es una función del espesor del recubrimiento y de la composición del recubrimiento. Es deseable que la masa adicional de recubrimientos sea de al menos, en orden creciente de preferencia, 10, 11, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 g/m².

En una realización preferida de la invención, la solución de anodización usada comprende agua, un oxiácido o sal de fósforo soluble en agua y/o dispersable en agua, por ejemplo, un anión de fosfato que contiene ácido o sal; y al menos uno de H₂TiF₆ y H₂ZrF₆. Preferentemente, el pH de la solución de anodización es neutro a ácido (más preferentemente, 6,5 a 2).

Se ha hallado de manera sorprendente que la combinación de un ácido y/o sal que contiene fósforo y el fluoruro complejo en la solución de anodización produjo un tipo diferente de recubrimiento anódicamente depositado. Los recubrimientos de óxido depositados comprendían predominantemente óxidos de aniones presentes en la solución de anodización antes de cualquier disolución del ánodo. Es decir, este proceso da como resultado recubrimientos que se derivan de la deposición de sustancias que no se extraen del cuerpo del ánodo, dando como resultado menos cambio en el sustrato del artículo que se anodiza.

En esta realización, es deseable que la solución de anodización comprenda el al menos un fluoruro complejo, por ejemplo, H₂TiF₆ y/o H₂ZrF₆ en una cantidad de al menos, en orden creciente de preferencia, el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 % en peso y no más de, en orden creciente de preferencia, el 10, 9,5, 9,0, 8,5, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0, 5,5, 5,0, 4,5, 4,0 % en peso. El al menos un fluoruro complejo puede suministrarse a partir de cualquier fuente adecuada tal como, por ejemplo, diversas soluciones acuosas conocidas en la técnica. Para el H₂TiF₆, las soluciones disponibles en el mercado varían típicamente en una concentración del 50-60 % en peso; mientras que, para el H₂ZrF₆, tales soluciones varían en la concentración entre el 20-50 %.

La oxisal de fósforo puede suministrarse a partir de cualquier fuente adecuada tal como, por ejemplo, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico y otras formas combinadas de ácido fosfórico, así como ácidos fosforosos y ácidos hipofosforosos, y puede estar presente en la solución de anodización en forma parcial o completamente neutralizada (por ejemplo, como sal, en la que el/los contraión/contraiones son cationes de metal alcalino, amonio u otra especie similar que dan como resultado la oxisal de fósforo soluble en agua). Pueden usarse organofosfatos tales como fosfonatos y similares (por ejemplo, diversos fosfonatos están disponibles a través de Rhodia Inc. y Solutia Inc.) siempre que el componente orgánico no interfiera en la deposición anódica.

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

Una solución de anodización preferida para su uso en la formación de un recubrimiento cerámico protector según la presente realización sobre un sustrato que contiene aluminio o titanio puede prepararse usando los siguientes componentes:

H ₂ TiF ₆	0,05 al 10 % en peso
H ₃ PO ₄	0,1 al 0,6 % en peso
Agua	Equilibrio al 100 %

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

Teniendo en cuenta las soluciones de anodización descritas anteriormente, la generación de un «plasma» sostenido (descarga de emisión de luz visible) durante la anodización se consigue generalmente usando una CC pulsada que tiene una tensión promedio de no más de 150 voltios. En la operación más preferida, la tensión de impulso promedio es de 100-200 voltios. La corriente continua no pulsada, denominada «CC recta», o corriente alterna también puede usarse con tensiones promedias de 300-600 voltios.

Los recubrimientos anodizados producidos de acuerdo con la invención varían típicamente de color de azul-gris y gris claro a gris marengo dependiendo del espesor de recubrimiento y las cantidades relativas de Ti y Zr en los

recubrimientos. Los recubrimientos presentan una alta capacidad cubriente a espesores de recubrimiento de 2-10 micrómetros, y una excelente resistencia a la corrosión.

5 La Figura 1 es una fotografía de una parte de una rueda de aluminio desnudo disponible en el mercado. La rueda de aluminio se cortó en trozos y la muestra de ensayo se recubrió anódicamente según un proceso de la invención que da como resultado una capa de 10 micrómetros de espesor de cerámica que comprende predominantemente dióxido de titanio. Sin quedar ligados a una única teoría, el recubrimiento de color gris oscuro se atribuye al mayor espesor del recubrimiento. El recubrimiento cubrió completamente las superficies de la rueda de aluminio incluyendo los bordes de diseño. La parte de rueda de aluminio recubierta (3) mostró una línea vertical gramilada (1) rayada en el recubrimiento hasta el metal desnudo antes del ensayo de la niebla salina. A pesar de someterse a 1.000 horas de niebla salina según la ASTM B-117-03, no había corrosión que se extendía desde la línea gramilada y no había corrosión en los bordes de diseño (2). Se entenderá que las referencias a «bordes de diseño» incluyen los bordes de corte, así como los salientes o hendiduras en el artículo que tienen o crean esquinas externas en la intersección de líneas generadas por la intersección de dos planos. La excelente protección de los bordes de diseño (2) es una mejora sobre los recubrimientos de conversión, incluyendo los recubrimientos de conversión que contienen cromo, que muestran corrosión en los bordes de diseño después de ensayos similares.

20 Antes de someterse a tratamiento anódico de acuerdo con la invención, el artículo de metal aluminífero se somete preferentemente a una etapa de limpieza y/o de desengrasado. Por ejemplo, el artículo puede desengrasarse químicamente mediante exposición a un limpiador alcalino tal como, por ejemplo, una solución diluida de PARCO Cleaner 305 (un producto de la división de Henkel Surface Technologies de Henkel Corporation, Madison Heights, Michigan). Después de la limpieza, el artículo se aclara preferentemente con agua. Después, si se desea, la limpieza puede ir seguida del decapado con un desoxidante/pasivador ácido tal como SC592, disponible en el mercado a través de Henkel Corporation, u otra solución de desoxidación, seguido de aclarado adicional antes de la anodización. Tales tratamientos de anodización previa se conocen bien en la técnica.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a un número de ejemplos específicos.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

35 Una parte de una rueda de aleación de aluminio, que no tiene ningún recubrimiento protector, era el artículo de ensayo. El artículo de ensayo se limpió en una solución diluida de PARCO Cleaner 305, un limpiador alcalino y un limpiador de decapado alcalino, tal como Aluminum Etchant 34, ambos disponibles en el mercado a través de Henkel Corporation. La rueda de aleación de aluminio se sometió a tratamiento de pasivado después en SC592, un desoxidante ácido basado en hierro disponible en el mercado a través de Henkel Corporation.

40 El artículo de aleación de aluminio se recubrió, usando una solución de anodización preparada usando los siguientes componentes:

H ₂ TiF ₆ (60 %)	20,0 g/l
H ₅ PO ₄	4,0 g/l

45 El pH se ajustó a 2,2 usando amoníaco acuoso. El artículo se sometió a anodización durante 3 minutos en la solución de anodización usando una corriente continua pulsada que tiene una tensión de techo máxima de 450 voltios (tensión promedia aproximada = 130 voltios) a 32,2 °C aproximadamente (90 °F). El tiempo de conexión era de 10 milisegundos, el tiempo de «desconexión» era de 30 milisegundos (siendo la tensión de base o de «desconexión» del 0 % de la tensión de techo máxima). La densidad de corriente promedia era de 4,32 A/dm² (40 A/pies²). Un recubrimiento uniforme, de 8 micrómetros de espesor, se formó sobre la superficie del artículo de aleación de aluminio. El artículo se analizó usando espectroscopía de dispersión de energía cualitativa y se halló que tenía un recubrimiento predominantemente de titanio y oxígeno. También se observan las trazas de fósforo en el recubrimiento.

55 Una línea gramilada se rayó en el artículo recubierto hasta el metal desnudo y el artículo se sometió al siguiente ensayo. 1.000 horas de niebla salina según la ASTM B-117-03. El artículo de prueba recubierto no mostró signos de corrosión a lo largo de la línea gramilada o a lo largo de los bordes de diseño, véase la Figura 1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de formación de un recubrimiento protector sobre una superficie de un artículo de aluminio, aleación de aluminio, titanio o aleación de titanio, comprendiendo dicho método:
- 10 A) proporcionar una solución de anodización compuesta de agua, un ácido y/o sal que contiene fósforo, y uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en:
- 10 a) fluoruros complejos solubles en agua,
 b) oxifluoruros complejos solubles en agua,
 c) fluoruros complejos dispersables en agua, y
 d) oxifluoruros complejos dispersables en agua
- 15 de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ge y B y mezclas de los mismos;
 B) proporcionar un cátodo en contacto con dicha solución de anodización;
 C) colocar un artículo de aluminio, aleación de aluminio, titanio o aleación de titanio como ánodo en dicha solución de anodización; y
 D) hacer pasar una corriente promedia de al menos 1,08 A/dm² (10 A/pies²) entre el ánodo y el cátodo a través de
 20 dicha solución de anodización durante un tiempo eficaz para formar un recubrimiento protector con una masa adicional de al menos 5 g/m² sobre al menos una superficie del artículo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha corriente es corriente continua que tiene una tensión promedia de no más de 200 voltios.
- 25 3. El método de la reivindicación 1, en el que durante la etapa (D) se forma dicho recubrimiento protector a una velocidad de al menos 1 micrómetro de espesor por minuto.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización tiene un pH de 1-6.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂HfF₆, H₂GeF₆, H₂SnF₆, H₃AlF₆, HBF₄ y sales y mezclas de los mismos.
- 35 6. El método de la reivindicación 5, en el que la solución de anodización está compuesta adicionalmente de HF o una sal del mismo.
7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho ácido y/o sal que contiene fósforo está presente en una concentración, medida como P, de 0,01 a 0,25 M.
- 40 8. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización está compuesta de agua, un ácido y/o sal que contiene fósforo, y un fluoruro y/u oxifluoruro complejo soluble en agua de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, y combinaciones de los mismos; y en el que una corriente continua o una corriente alterna se hace pasar entre el ánodo y el cátodo durante un tiempo eficaz para formar un recubrimiento protector con una masa adicional de al menos 5 g/m² que comprende óxidos de Ti y/o Zr sobre al menos una superficie del artículo.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo que comprende un anión que comprende al menos 4 átomos de flúor y al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, y combinaciones de los mismos.
- 50 10. El método de la reivindicación 8, en el que la solución de anodización se prepara usando un fluoruro complejo seleccionado del grupo que consiste en H₂TiF₆, H₂ZrF₆, y sales y mezclas de los mismos.
- 55 11. El método de la reivindicación 8, en el que la corriente continua tiene una tensión promedia de no más de 250 voltios.
- 60 12. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de anodización se prepara mediante la disolución de un fluoruro y/u oxifluoruro complejo soluble en agua de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Sn, Ge, B y combinaciones de los mismos, y un ácido y/o sal que contiene fósforo en agua; y una corriente continua o una corriente alterna se hace pasar entre el ánodo y el cátodo.
- 65 13. Un artículo de fabricación que comprende:
- a) un sustrato que tiene al menos una superficie que comprende suficiente aluminio y/o titanio para actuar como ánodo a tensiones máximas de al menos 300 voltios;

b) una capa protectora adherente con una masa adicional de al menos 5 g/m^2 que comprende predominantemente al menos un óxido de elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti y/o Zr, unidos a la al menos una superficie; dicha capa protectora, que comprende además fósforo en cantidades, medidas como P, de menos del 10 % en peso obtenible mediante un método de la reivindicación 8.

5
14. El artículo de la reivindicación 13 que comprende además una capa de pintura depositada sobre la capa protectora adherente.

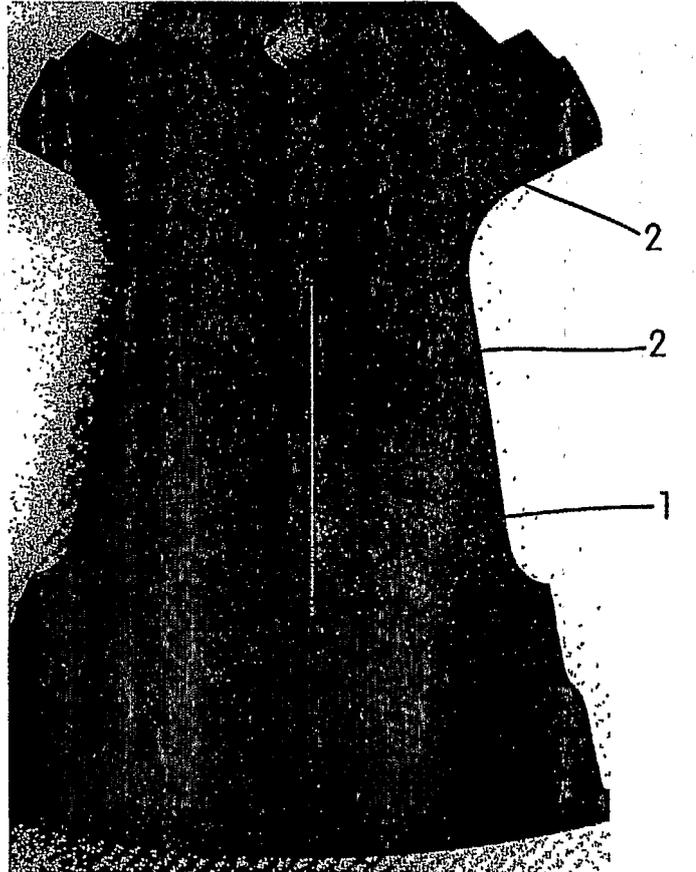


FIG. 1