(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 636 994**

(51) Int. Cl.:

C25D 11/30 (2006.01)
C25D 11/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2005 PCT/EP2005/001566**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2005 WO05078165**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2005 E 05707433 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 1721030**

(54) Título: **Método de anodización de superficies metálicas**

(30) Prioridad:

18.02.2004 US 781973

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2017

(73) Titular/es:

CHEMETALL GMBH (50.0%)
Trakehner Strasse 3, Postfach 90 01 70
60487 Frankfurt am Main, DE y
ALONIM HOLDING AGRICULTURAL COOPERATIVE SOCIETY LTD. (50.0%)

(72) Inventor/es:

OSTROVSKY, ILYA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 994 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

Método de anodización de superficies metálicas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de una solución anodizante que es útil para el tratamiento de superficies de materiales metálicos anodizables como magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio y aleaciones de aluminio, a un método de tratamiento de la superficie de una pieza de trabajo con una solución anodizante.

Antecedentes de la invención

El peso ligero y la resistencia de los metales ligeros y sus aleaciones, y especialmente de magnesio y de aleaciones de magnesio, produce productos de moda, por lo tanto, altamente deseables para su uso en la fabricación de componentes críticos de, por ejemplo, aeronaves, vehículos terrestres y dispositivos electrónicos. Una de las desventajas más significativas del magnesio y de las aleaciones de magnesio es la corrosión. La exposición a condiciones corrosivas u oxidantes provoca que las superficies de magnesio y de las aleaciones de magnesio se corroan más rápidamente, que la corrosión sea tanto antiestética como que reduzca la resistencia.

Hay muchos métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de una pieza de trabajo de magnesio y de aleaciones de magnesio modificando la superficie de la pieza de trabajo. Generalmente, se acepta que la mejor resistencia a la corrosión de superficies de magnesio y aleaciones de magnesio se logra mediante la anodización. En la anodización, se usa una pieza de trabajo metálica como un ánodo de un circuito eléctrico. El circuito incluye un baño electrolítico, en el que la pieza de trabajo se pone en contacto, principalmente mediante inmersión, raras veces mediante pulverización. Dependiendo de las propiedades de la corriente usada, la temperatura del baño y la composición del baño electrolítico, la superficie de la pieza de trabajo se modifica de diversas maneras.

Diversas soluciones acuosas y diversos aditivos se han encontrado en, por ejemplo: el documento US 4.023.986 (compuestos trihalogenados y un metal del grupo 1b, 2, 3a, 4b, 5b, 6b y 8 y una arilamina); el documento US 4.184.926 (silicato de metal alcalino y solución de hidróxido de metal alcalino); el documento US 4.551.211 (aluminato e hidróxido alcalino y solución de boro/sulfato/fenol/yodo); el documento US 4.620.904 (silicato básico y solución de hidróxido y fluoruro); el documento US 4.978.432 (pH alcalino con borato/sulfonato, fosfato y solución de fluoruro/cloruro); el documento US 5.264.113 (pH alcalino con fluoruro que contiene solución seguido de solución alcalina con hidróxido, fluoruro y silicato); el documento US 5.470.664 (solución neutra de NH_4F seguido de solución alcalina que contiene hidróxido, fluoruro/fluorosilicato y silicato); el documento US 5.792.335 (solución acuosa que contiene amoniaco y fosfato con un contenido opcional de sales de amonio y de peróxidos); y el documento US 6.280.598 (solución acuosa con diversas aminas/amoniaco y fosfato/fluoruro con agentes sellantes opcionales).

Aunque la anodización es eficaz en el aumento de la resistencia a la corrosión y la dureza de la superficie, el recubrimiento de anodización no cumple hasta ahora con todos los requisitos esperados.

Las superficies metálicas recubiertas con un recubrimiento de anodización se vuelven normalmente muy rugosas. Los recubrimientos de anodización muestran típicamente muchos poros causados por chisporroteo durante el procedimiento de anodización, especialmente en combinación con roturas o llamas más grandes. Estos poros atrapan la humedad y otros agentes inductores de la corrosión. Tras la exposición a condiciones extremas, la humedad se atrapa en los poros conduciendo a la corrosión. El uso de amoniaco o amina en las soluciones, tal como se enseña en los documentos US 5.792.335 y US 6.280.598 impide aparentemente el chisporroteo, conduciendo a poros más pequeños. Sin embargo, los recubrimientos formados en los así llamados «procesos sin chispa» solo tienen un bajo espesor, que a menudo está en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 µm y tienen a menudo una baja resistencia al desgaste. El uso de una alta concentración de amoniaco en una solución anodizante hace que sea casi imposible aplicar esta solución en la industria sin un equipo caro, ya que hay un fuerte olor venenoso, de manera que tiene ser un equipo de cámaras cerradas con escape. En el documento US 6.280.598, se indica explícitamente que no se prefiere el uso de sales de hidróxidos alcalinos en una solución anodizante. En el mismo, se desaconseja la aparición de chisporroteo durante la anodización debido a varios fenómenos no deseables mencionados en las columnas 1 y 2.

El documento US 2003/000847 A1 se refiere a un método para someter a tratamiento una pieza de trabajo con una solución anodizante que comprende hidroxilamina, aniones de fosfato, un tensioactivo no iónico y un hidróxido de metal alcalino.

El documento US 6.409.844 B2 divulga un proceso de recubrimiento de conversión de superficies de magnesio, pero no un proceso de anodización.

El documento US 4.028.205 A enseña un método de tratamiento previo de superficies de aluminio antes de pintar o

antes de aplicar adhesivos, pero en este caso tampoco hay anodización de una superficie rica en magnesio.

El documento US 5.318.677 A se refiere a un proceso para la retirada del afloramiento de resina de los conductores de un componente electrónico encapsulado usando un baño acuoso que contiene metal alcalino y un compuesto de fósforo, en el que los conductores son un cátodo, no un ánodo.

Sería altamente ventajoso tener un método para someter a tratamiento superficies metálicas que son anodizables como superficies de magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio, berilio o de aleaciones de berilio de manera que tengan una alta resistencia a la corrosión y al desgaste. Sería favorable si, después, los recubrimientos de anodización se generaran con una baja rugosidad, con un número reducido de grandes poros o con poros más pequeños. Además de eso, es preferible que tal tratamiento sea respetuoso con el medio ambiente y no incluya, en la medida de lo posible, fluoruros, amoniaco, metales pesados y otros componentes peligrosos.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para la anodización de superficies metálicas que pueden anodizarse, especialmente sobre superficies de magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio, berilio, aleaciones de berilio y mezclas de estos tipos de superficies. En lo sucesivo en el presente documento, la expresión «superficie de magnesio» se comprenderá que significa superficies de metal de magnesio o de aleaciones que contienen magnesio. La composición de la solución anodizante es una solución acuosa alcalina que comprende aniones que contienen fósforo y oxígeno como los aniones de ortofosfato, al menos un tensioactivo, al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua y al menos un constituyente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes que comprenden al menos un grupo radical alcalino, de al menos un silano alcalino hidrolizado y una mezcla de los mismos.

El método de tratamiento de la superficie de una pieza de trabajo metálica según la invención comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, en la que es anodizable al menos uno de los metales y aleaciones, que se usa como un electrodo;
b) poner en contacto dicha superficie metálica con una solución anodizante;
c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante, en la que se proporcionan arcos de microplasma como régimen de microchisporroteo controlado, en la que los arcos de microplasma no proporcionan roturas en el recubrimiento de anodización y en la que la densidad de corriente es de ≤ 10 A por dm^2 de la superficie metálica que va a recubrirse; y

a) en el que dicha solución anodizante es una solución acuosa que tiene un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;
ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
iii. al menos un tensioactivo; y
iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino, alcohol que se selecciona del grupo que consiste en compuestos alcalinos que muestran al menos un grupo amido, al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo imido, al menos un grupo ureido o cualquier mezcla de los mismos,
o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de los mismos.

Anodizable significará que puede haberse generado un recubrimiento de anodización sobre al menos una parte de la superficie metálica que incluye al menos un óxido o al menos un hidróxido o una mezcla de los mismos, especialmente un óxido o un hidróxido del metal base de la superficie metálica, y que se genera mediante un proceso eléctrico.

La pieza de trabajo se usa preferentemente como un ánodo para corriente continua o como un electrodo para corriente alterna. El otro electrodo debería ser entonces un cátodo si se usa una corriente continua; después, la pieza de trabajo será el ánodo y el depósito o el otro electrodo, por ejemplo, un cátodo colgante en la solución anodizante, se usará como el otro electrodo que funciona como cátodo. En la presente invención, se prefiere el uso de corriente continua y un cátodo como otro electrodo.

Preferentemente, la superficie de la pieza de trabajo comprende una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, de los que al menos una parte de los metales, aleaciones o sus mezclas se selecciona del grupo que consiste en magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de

aluminio, titanio, aleaciones de titanio, berilio y aleaciones de berilio, que se usa como un electrodo, al menos parcialmente.

Descripción detallada de la invención

Según las enseñanzas de la presente invención, se proporciona una composición acuosa, especialmente una solución acuosa, útil para la anodización especialmente de una superficie de magnesio o de una superficie de aleación de magnesio con la presente composición. La composición acuosa puede ser una solución o una dispersión, siendo a menudo una solución. La presente composición de anodización contiene preferentemente aniones que contienen fósforo y oxígeno, al menos un tensioactivo, al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua y al menos un constituyente seleccionado del grupo que consiste en alcoholes que comprenden al menos un grupo radical alcalino, de al menos un silano alcalino hidrolizado y una mezcla de los mismos en agua con un pH mayor que 7. Es especialmente favorable que los aniones que contienen fósforo y oxígeno contengan aniones de fosfato, por ejemplo, aniones de ortofosfato. Preferentemente, el al menos un alcohol contiene al menos un alcohol que contiene al menos un grupo amino.

Según una característica de la presente invención, los aniones que contienen fósforo y oxígeno se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en grupos que contienen mono-, di-, tri-átomos de P como en un ortofosfato, hidrofosfato o pirofosfato y de un grupo que contiene seis átomos de P como en un hexametafosfato.

Según una característica de la invención, los aniones de fosfato se proporcionan preferentemente a partir de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en KH_2PO_4, K_2HPO_4, NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4, preferentemente añadido como sal de fosfato soluble en agua, especialmente en el intervalo de 0,001 a 6,0 M.

La concentración de los aniones que contienen fósforo y oxígeno en la solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 6,0 M (moles), especialmente al menos 0,1 M, al menos 0,3 M, al menos 0,5 M, al menos 0,7 M, al menos 0,9 M, al menos 1,2 M, hasta 5,5 M, hasta 5,2 M, hasta 4,8 M, hasta 4,2 M, hasta 3,8 M, hasta 3,5 M, hasta 3,2 M, hasta 2,8 M, hasta 2,5 M, hasta 2 M o hasta 1,5 M, calculado como PO_4. Preferentemente, la concentración de aniones que contienen fósforo y oxígeno está en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, especialmente al menos 0,1 g/l, al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, al menos 25 g/l, al menos 30 g/l, al menos 40 g/l, al menos 50 g/l, al menos 60 g/l, al menos 70 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l o hasta 80 g/l, calculado como PO_4.

Según una característica de la presente invención, se añade al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua que puede comprender preferentemente un contenido de NH_4OH, LiOH, NaOH, KOH o cualquier mezcla de los mismos. El hidróxido inorgánico soluble en agua se selecciona preferentemente del grupo que consiste esencialmente en NaOH y KOH, que consiste esencialmente en NaOH, que consiste esencialmente en KOH, que consiste solo en NaOH, que consiste solo en KOH o que consiste en una mezcla de NaOH y KOH.

Dicho esto, el hidróxido de metal alcalino añadido más preferido es KOH o NaOH o una mezcla de los mismos en una concentración de entre 0,2 M y 4 M, especialmente al menos 0,3 M, al menos 0,5 M, al menos 0,7 M, al menos 0,9 M, al menos 1,2 M, hasta 3,8 M, hasta 3,5 M, hasta 3,2 M, hasta 2,8 M, hasta 2,5 M, hasta 2 M o hasta 1,5 M. La concentración de dicho hidróxido inorgánico soluble en agua está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, especialmente al menos 0,1 g/l, al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, al menos 25 g/l, al menos 30 g/l, al menos 40 g/l, al menos 50 g/l, al menos 60 g/l, al menos 70 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l, hasta 80 g/l. Si se usa una solución acuosa con más de 100 g/l, la solución puede volverse a un estado más parecido a un gel.

El al menos un tensioactivo se selecciona preferentemente del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos catiónicos. Los tensioactivos catiónicos se pueden usar incluso en una mayor cantidad en el régimen de anodización anódico-catódico. Para un régimen anódico, el al menos un tensioactivo se selecciona preferentemente del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. El tensioactivo puede ser un compuesto oligomérico o polimérico. «Tensioactivos» significará cualquier sustancia orgánica o preparación que pueda usarse en detergentes y que se añada, por ejemplo, debido a sus propiedades tensioactivas y que comprenda uno o más grupos hidrófilos y uno o más grupos hidrófobos de tal naturaleza y tamaño que sea capaz de formar micelas.

El al menos un tensioactivo no iónico puede seleccionarse de alquilalcoholes etoxilados, alquilalcoholes etoxilados-propoxilados, alquilalcoholes etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles etoxilados-propoxilados, alquilfenoles etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilfenoles etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilaminas etoxiladas, ácidos alcánicos etoxilados y ácidos alcánicos etoxilados-propoxilados y copolímeros de bloques, así como alquilpoligucósidos que comprenden al menos un bloque de óxido de polietileno y al menos un bloque de óxido

de polipropileno. Según una característica de la presente invención, el/los tensioactivos/s puede/pueden ser al menos un tensioactivo no iónico que tiene de 3 a 100 grupos monoméricos seleccionados de óxido de etileno, grupos monoméricos de óxido de propileno o sus mezclas, especialmente con hasta 300 átomos de carbono o con hasta 200 átomos de carbono, en los que la cadena larga puede ser una cadena, una doble cadena, múltiples cadenas, una disposición regular o una irregular de grupos monoméricos de óxido de etileno, grupos monoméricos de óxido de propileno, un copolímero de bloques o sus combinaciones, en los que las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más pequeños o más grandes, en los que el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono, lo más preferido éteres de polioxialquileno.

Según una característica adicional de la presente invención, el/los tensioactivos/s puede/pueden ser al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de alquilpoliglucósidos que tienen un grupo alquilo saturado o insaturado, con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y que tienen al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o ramificada y que tienen un número promedio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido, en los que las unidades del al menos un glucósido pueden enlazarse de manera glucosídica al grupo alquilo.

Preferentemente, dicho tensioactivo es un tensioactivo no iónico que tiene de 3 a 100 grupos monoméricos seleccionados del grupo que consiste en grupos monoméricos de óxido de etileno y grupos monoméricos de óxido de propileno, especialmente con hasta 300 átomos de carbono, en los que la cadena larga puede ser una cadena, una doble cadena, múltiples cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monoméricos de óxido de etileno, grupos monoméricos de óxido de propileno, un copolímero de bloques o sus combinaciones, en los que las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más grandes, en los que el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono, especialmente con 8 a 20 átomos de carbono. De manera más preferida, dicho tensioactivo es un éter de polioxialquileno, lo más preferido un éter de polioxietileno seleccionado del grupo que consiste en éteres de polioxietilen-oleílo, éteres de polioxietilen-cetilo, éteres de polioxietilen-estearilo, éteres de polioxietilen-dodecilo, tal como éter de polioxietilen(10)-oleílo (vendido en el mercado como Brij® 97.

Según una característica de la presente invención, el/los tensioactivo/s puede/pueden ser al menos un tensioactivo aniónico

a) que tiene un grupo alquilo, saturado o insaturado, con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o ramificada y que tiene opcionalmente una parte alquilo de la molécula con uno o más grupos aromáticos y que tiene al menos un grupo sulfato por molécula, al menos un grupo sulfonato por molécula o al menos un grupo sulfato, así como al menos un grupo sulfonato por molécula o

b) (éter sulfatos) que son alquilalcoholes etoxilados resp. alquilalcoholes etoxilados-propoxilados que tienen un grupo sulfato en los que el grupo alquilo de los alquilalcoholes, saturados o insaturados, con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada y en los que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en los que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico o

c) (éter fosfatos) que son alquilalcoholes etoxilados resp. alquilalcoholes etoxilados-propoxilados que tienen un grupo fosfato en los que el grupo alquilo de los alquilalcoholes, saturados o insaturados, con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada y en los que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en los que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico o

d) (ésteres de fosfato) que tienen uno o dos grupos alquilo, cada uno, independiente entre sí, saturado o insaturado, que tienen un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y que tienen al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada, y en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, en los que hay un grupo fosfato en cada molécula.

Según otra característica de la presente invención, el/los tensioactivos/s puede/pueden ser al menos un tensioactivo anfótero que puede seleccionarse del grupo que consiste en óxidos de aminas, betaínas e hidrolizados de proteínas.

De manera más preferida, el al menos un tensioactivo muestra al menos un grupo alquilo con un número promedio de átomos de carbono de al menos 8, de al menos 10 o de al menos 12, mucho más preferido con un número promedio de átomos de carbono de al menos 14, de al menos 16 o de al menos 18, especialmente, en algunos

casos, con un número promedio de átomos de carbono de al menos 20, de al menos 22 o de incluso al menos 24. Además de eso, se prefiere seleccionar un tensioactivo que muestre más propiedades similares a los polímeros, por ejemplo, que muestre a una alta concentración una alta viscosidad.

Según una característica de la presente invención, la concentración del tensioactivo en la solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 0,005 a 3 g/l, especialmente al menos 0,01 g/l, al menos 0,05 g/l, al menos 0,1 g/l, al menos 0,2 g/l, hasta 2,5 g/l, hasta 2 g/l, hasta 1,5 g/l o hasta 1 g/l. En su mayoría, no se habrá usado más de 1 g/l del tensioactivo en la solución anodizante, especialmente, existirá la necesidad de recubrir el recubrimiento de anodización con una capa de pintura ya que puede existir el riesgo de una mala adhesión a la pintura. En otros casos, generalmente es posible usar hasta aproximadamente 10 g/l de tal sustancia.

Según una característica de la presente invención, el al menos un alcohol que tiene al menos un grupo radical alcalino se selecciona del grupo que consiste en compuestos alcalinos que muestran al menos un grupo amido, al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo imido, al menos un grupo ureido o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en mono-, di- o tri-alcanolaminas, de manera más preferida, seleccionado del grupo que consiste en amino-metil propanol, amino-etil propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y amino-propil propanol. El alcohol se selecciona favorablemente a partir de los alcoholes alcalinos más fuertes o muy fuertes, preferentemente que muestran en una solución acuosa un pH de al menos 10.

La concentración preferida

a) de dicho alcohol está entre 1 ml/l y 100 ml/l o
b) de dicho silano alcalino hidrolizado está entre 1 ml/l y 50 ml/l o ambas, estando presentes dicho alcohol y dicho silano alcalino hidrolizado, en esas concentraciones. El silano puede ser un compuesto oligomérico o polimérico.

La concentración de dicho al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino en dicha solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 1 ml/l a 100 ml/l, especialmente al menos 2 ml/l, al menos 4 ml/l, al menos 6 ml/l, al menos 8 ml/l, al menos 10 ml/l, al menos 12 ml/l, al menos 14 ml/l, al menos 16 ml/l, hasta 95 ml/l, hasta 90 ml/l, hasta 85 ml/l, hasta 80 ml/l, hasta 75 ml/l, hasta 70 ml/l, hasta 65 ml/l, hasta 60 ml/l, hasta 55 ml/l, hasta 50 ml/l, hasta 45 ml/l, hasta 40 ml/l, hasta 35 ml/l, hasta 30 ml/l o hasta 25 ml/l. La concentración de dicho alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino en dicha solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 1 g/l a 100 g/l, especialmente al menos 1,5 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, hasta 95 g/l, hasta 90 g/l, hasta 85 g/l, hasta 80 g/l, hasta 75 g/l, hasta 70 g/l, hasta 65 g/l, hasta 60 g/l o hasta 55 g/l, hasta 50 g/l, hasta 45 g/l, hasta 40 g/l, hasta 35 g/l, hasta 30 g/l o hasta 25 g/l. Su concentración de amino-metil propanol en la solución anodizante es más preferida en el intervalo de 1 ml/l a 100 ml/l.

Dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo que consiste en silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos que corresponden a silanos que tienen al menos un grupo amino, que tienen al menos un grupo imino o al menos un grupo ureido. Los silanos se hidrolizarán principalmente a silanoles y formarán siloxanos o polisiloxanos o los dos, especialmente durante el secado.

Según una característica adicional de la presente invención, el silo alcalino hidrolizado se selecciona preferentemente de aminosilanos, especialmente de silanos que tienen al menos un grupo amino, al menos un grupo imino o al menos un grupo ureido o una combinación de al menos dos grupos diferentes, tal como se ha mencionado. De manera más preferida, dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo que consiste en:

aminoalquiltrialcoxisilanos,

aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilanos,

silanos triaminofuncionales,

bis-trialcoxisililalquilaminas,

(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,

N-(aminoalquil)-aminoalquilalquildialcoxisilanos,

N-fenil-aminoalquiltrialcoxisilanos,

N-alquil-aminoisoalquiltrialcoxisilanos,

4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilanos,

4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilanos, poliaminoalquilalquildialcoxisilano ureidoalquiltrialcoxisilanos y

sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

De manera mucho más preferida, dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo que consiste en:

aminopropiltrietoxisilano,

aminopropiltrimetoxisilano,

silano triaminofuncional,

bis-trimetoxisililpropilamina,

N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano,

N-fenil-aminopropiltrimetoxisilano,

N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano,

4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano,

4-amino-3,3-dimetilbutilmetildimetoxisilano,

ureidopropiltrietoxisilano,

ureidopropiltrimetoxisilano, así como

sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

Lo más preferido, el al menos un silano alcalino hidrolizado se escoge del grupo que consiste en aminopropiltrietoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, ureidopropiltrimetoxisilano, bis-trimetoxisililpropilamina, así como sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos de la preparación de una solución anodizante de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento, mezclando los constituyentes necesarios.

La concentración del silano alcalino hidrolizado incluyendo sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos en la solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 1 ml/l a 50 ml/l, especialmente al menos 0,5 ml/l, al menos 1 ml/l, al menos 2 ml/l, al menos 4 ml/l, al menos 6 ml/l, al menos 8 ml/l, al menos 10 ml/l, al menos 12 ml/l, al menos 14 ml/l, al menos 16 ml/l, hasta 95 ml/l, hasta 90 ml/l, hasta 85 ml/l, hasta 80 ml/l, hasta 75 ml/l, hasta 70 ml/l, hasta 65 ml/l, hasta 60 ml/l, hasta 55 ml/l, hasta 50 ml/l, hasta 45 ml/l, hasta 40 ml/l, hasta 35 ml/l, hasta 30 ml/l o hasta 25 ml/l. La concentración del silano alcalino hidrolizado en la solución anodizante está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, especialmente al menos 0,5 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos 20 g/l, hasta 45 g/l, hasta 40 g/l, hasta 35 g/l, hasta 30 g/l o hasta 25 g/l.

No obstante, hay muchas posibles variaciones de las composiciones de la presente invención al añadir al menos un componente adicional. Tales componentes pueden ser:

puede haberse añadido al menos un tensioactivo, por ejemplo, un tensioactivo aniónico o catiónico. Puede haberse añadido, alternativa o adicionalmente, al menos un oligómero, polímero o sus mezclas que puede ser cada uno orgánico o inorgánico, por ejemplo, sobre la base de sílices amorfas, silicatos amorfos, silanos, siloxanos, polisiloxanos, polímeros que contengan flúor como PTFE, compuestos de molibdeno, compuestos de niobio, compuestos de titanio, compuestos de tungsteno, compuestos de circonio, siloxanos, polisiloxanos, resinas orgánicas como resinas o mezclas de resinas que contengan constituyentes acrílicos, polímeros eléctricamente conductores o sus mezclas como compuestos sobre la base de polipirrol.

Además de eso, puede haber una adición de compuestos inorgánicos como compuestos de molibdeno, compuestos

de niobio, compuestos de titanio, compuestos de tungsteno, compuestos de circonio o sus mezclas. No obstante, es más preferido añadir solo un poco o incluso ningún componente que no sea respetuoso con el medio ambiente. Puede que no sea preferido añadir ningún otro componente más que los mencionados en los grupos i. a iv. de manera intencionada. Por otro lado, puede haber pequeñas cantidades de impurezas que proceden de reacciones químicas con las piezas de trabajo, con los aparatos y los tubos, con los electrodos y del arrastre de otros depósitos.

Según una característica de la presente invención, el pH de la solución anodizante es preferentemente de al menos 7,5, al menos 8,0, al menos 8,5, al menos 9,0, al menos 9,5, al menos 10,0, al menos 10,5, al menos 11,0, al menos 11,5 o al menos 12,0. El pH puede ser, en algunos casos, menor de 14,0, menor de 13,5, menor de 13,0 o menor de 12,5. Pero los intervalos del pH de la solución anodizante pueden variarse dependiendo de los tipos de superficies metálicas.

Según otra característica adicional de la invención, el pH de la solución anodizante es preferentemente mayor de 9, de manera más preferida, por encima de 10, e incluso de manera mucho más preferida, aproximadamente o por encima de 11. El pH se logra preferente y principalmente mediante la adición de al menos un hidróxido. Dicho esto, el hidróxido de metal alcalino añadido es preferentemente KOH o NaOH o una mezcla de los mismos, por ejemplo, en una concentración en el intervalo de 0,2 M a 4 M. No obstante, pueden producirse diferencias significativas, en algunos casos, en las condiciones del proceso.

No obstante, pueden producirse diferencias significativas, en algunos casos, en las condiciones del proceso. Se ha hallado que, para Al5053 y Al6061, el pH usado para la solución anodizante debería estar preferentemente en el intervalo de 7 a 9. Este intervalo preferido para que puede aplicarse a todas las superficies de aluminio y aleaciones de aluminio. Mientras que, para las superficies de magnesio, el pH usado en la solución anodizante debería estar preferentemente en el intervalo de 8 a 14, de manera más preferida, ≥ 9, de manera mucho más preferida, en algunos casos, ≥ 10.

También se proporciona, según las enseñanzas de la presente invención, un método de tratamiento de una pieza de trabajo que tiene una superficie de, por ejemplo, magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio o aleaciones de aluminio, sumergiendo la superficie en una solución anodizante, proporcionando un cátodo en la solución anodizante y pasando una corriente entre la superficie y el cátodo a través de la solución anodizante, en el que la solución anodizante es sustancialmente tal como se ha descrito inmediatamente en el presente documento anteriormente.

En general, cuando las superficies de aluminio, las superficies de magnesio o combinaciones de las mismas se anodizan según los métodos conocidos en la técnica, se produce el chisporroteo. El chisporroteo formará a menudo grandes poros sobre la superficie anodizada, por ejemplo, de hasta aproximadamente 0,5 mm de diámetro, haciendo que la superficie sea susceptible a la corrosión y, en algunas aplicaciones, antiestética. Por el contrario, cuando la anodización de la presente invención se realiza en régimen de chisporroteo, los poros son muy pequeños, típicamente no visibles a simple vista sobre la superficie del recubrimiento de anodización.

Puesto que los parámetros eléctricos del proceso de anodización dependen de muchos factores que incluyen la composición exacta del baño, la forma del baño y el tamaño y la forma de la propia pieza de trabajo, los detalles exactos de la corriente eléctrica no son generalmente críticos para la presente invención y se determinan fácilmente, sin una experimentación indebida, por un experto en la materia realizando la anodización tal como se describe en el presente documento.

Según una característica de la presente invención, la densidad de corriente a cualquier potencial dado de anodización se escoge de manera que sea suficiente para alcanzar el régimen de microchisporroteo, que generalmente se produce a una densidad de corriente ≤ 10 A/dm^2. La expresión «régimen de chisporroteo» significará que se observan arcos de microplasma sobre la superficie anodizante durante el proceso de anodización, especialmente como pequeñas chispas, a menudo pequeñas chispas de color azul similares a luces de neón, por ejemplo, de hasta 3 mm de longitud cada una. Típicamente, el «régimen de chisporroteo» depende de las condiciones eléctricas, que significa, para esta invención, que se combina con los intervalos típicos de densidad de corriente. La expresión «régimen de microchisporroteo controlado» significará que los arcos de microplasma no proporcionan roturas significativas en el recubrimiento de anodización que puedan tener una influencia negativa sobre la resistencia a la corrosión.

Tal como resulta claro para cualquier experto en la materia, es necesario controlar el potencial de la corriente durante el proceso de anodización. Si el potencial es muy bajo, por ejemplo, de aproximadamente 40 V, no se produce la anodización. Por el contrario, un potencial elevado conduce a un calentamiento excesivo de la pieza de trabajo. Los experimentos mostraron que una anodización eficaz comienza a un mínimo de aproximadamente 50 V. Por encima de, por ejemplo, aproximadamente 500 V, el calentamiento de la pieza de trabajo es intenso y puede, a veces, incluso dañar la pieza de trabajo. Cuanto más pequeña es la muestra metálica que va a anodizarse, menor puede ser la tensión. Como instrucción, se ha encontrado que un potencial en el intervalo de 70 V a 300 V es adecuado para la anodización según el proceso de la presente invención en la mayoría de los casos. Estos intervalos son los mismos para las aplicaciones con CA y CC. Pero, generalmente, la corriente alterna necesitará

aproximadamente el doble de tiempo de anodización.

El método de anodización de la presente invención supone sumergir o poner en contacto una pieza de trabajo en otra forma como pulverización con, por ejemplo, una superficie de aleación de magnesio en una solución anodizante de la presente invención y que permite que la superficie actúe como ánodo de un circuito eléctrico con corriente continua (CC) o como electrodo con corriente alterna (CA). A través del circuito, se aplica una corriente CC o una CA o una pulsada.

Además de eso, también resulta claro para cualquier experto en la materia controlar la densidad de corriente durante un proceso de anodización. La densidad de corriente puede variarse entre 0,01 A/dm^2 y 180 A/dm^2, preferentemente entre 0,1 A/dm^2 y 50 A/dm^2, de manera más preferida de al menos 0,2 A/dm^2 o hasta 30 A/dm^2, lo más preferido de al menos 0,3 A/dm^2 o hasta 12 A/dm^2. El intervalo entre 0,5 A/dm^2 y 50 A/dm^2 parece ser generalmente adecuado. Estos intervalos son los mismos para las aplicaciones con CA y CC. Especialmente, en un método para preparar una superficie uniforme, especialmente, en un método para preparar una superficie de alta resistencia a la corrosión, o en ambos métodos, es muy favorable usar una densidad de corriente de no más de 4 A/dm^2, de no más de 5 A/dm^2 o de no más de 6 A/dm^2, dependiendo de las circunstancias. Según la presente invención, la corriente tiene una densidad de corriente máxima menor de 10 A por cada dm^2 de la superficie metálica que va a recubrirse. La corriente tiene preferentemente una densidad de corriente promedia menor de 4 A/dm^2, menor de 5 A/dm^2 o menor de 6 A/dm^2 calculado sobre todo el proceso de anodización de dicha superficie metálica, tal como se muestra, por ejemplo, en la Figura 1.

Preferentemente, las condiciones eléctricas de la anodización se usan de la siguiente manera: la tensión puede elevarse hasta un determinado valor y puede mantenerse después en un nivel constante o casi constante. Pero la corriente puede elevarse rápidamente hasta un valor alto con un máximo y después puede reducirse de manera continua, especialmente generando una curva con máximo, conduciendo a un valor final relativamente bajo. Esto puede ser igual para aplicaciones con CA y CC. Junto a esta manera, existen otras posibilidades de usar un cambio de tensión.

En algunas aplicaciones industriales, la tensión puede empezar en 0 V y puede aumentarse durante el proceso de anodización de manera continua y la corriente puede mantenerse preferentemente todo el tiempo a un nivel constante o a un nivel casi constante. Estas condiciones eléctricas o condiciones eléctricas similares pueden usarse con éxito en el proceso según la invención. Los recubrimientos generados con tales condiciones eléctricas serán los mismos o casi los mismos que los recubrimientos generados con las condiciones eléctricas mencionadas anteriormente. Esto puede ser igual para aplicaciones con CA y CC.

Las condiciones de anodización según el régimen de microchisporroteo controlado pueden alcanzarse de diferentes maneras. Una manera fácilmente usada es aumentar la tensión y esencialmente proporcional a la corriente, hasta un máximo de la corriente y un máximo de la tensión, después mantener la tensión, por ejemplo, esencialmente constante, mientras que, la corriente puede disminuir. La curva de esta disminución de corriente debería estar cayendo preferentemente de manera continua, sin picos más grandes o sin ningún pico y sin llegar a cero dentro de un tiempo de anodización de, por ejemplo, menos de 30 minutos. Esto puede pasar con corriente alterna, corriente continua o corriente con cualquier pulso. Para un pequeño depósito de anodización, la tensión puede estar preferentemente en el intervalo de 100 a 260 V, de manera más preferida en el intervalo de 125 a 230 V, de manera mucho más preferida en el intervalo de 150 a 200 V. Especialmente, para tal depósito pequeño de anodización, el máximo de la corriente puede estar preferentemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 A, de manera más preferida en el intervalo de 2,5 a 5,5 A, de manera mucho más preferida en el intervalo de 3,0 a 5,0 A, especialmente en el intervalo de 3,5 a 4,5 A. Se producirá microchisporroteo, pero esencialmente sin llamas y esencialmente sin roturas del recubrimiento, excepto en los casos en los que hay heterogeneidades o impurezas en la superficie metálica. Dentro de un tiempo de anodización de, por ejemplo, 10 minutos, se generará un recubrimiento de anodización de un espesor de, por ejemplo, 15 a 20 µm. Dentro de un tiempo de anodización de, por ejemplo, 8 o 30 minutos, se generará un recubrimiento de anodización de un espesor de, por ejemplo, 40 a 50 µm, dependiendo, especialmente, del tipo de aleación de la superficie que va a anodizarse. Para un proceso de anodización más usado, el espesor del recubrimiento puede alcanzar más de 100 µm. Preferentemente, el recubrimiento puede tener un espesor de 1 a 100 µm. A menudo, puede producirse un recubrimiento de anodización que muestra un espesor en el intervalo de 3 a 60 µm, preferentemente en el intervalo de 4 a 40 µm, de manera más preferida en el intervalo de 5 a 30 µm, lo más preferido en el intervalo de 6 a 24 µm. El régimen de microchisporroteo controlado puede usarse preferentemente durante un tiempo de anodización en el intervalo de 5 a 40 minutos, de manera más preferida en el intervalo de 7 a 32 minutos, de manera mucho más preferida en el intervalo de 10 a 25 minutos, en muchos casos, en el intervalo de 12 a 20 minutos. El microchisporroteo a menudo está acompañado de un ruido muy bajo. La Figura 1 describe tal método para usar el régimen de microchisporroteo controlado. Las figuras revelan pocas posibles variaciones.

Si las condiciones de anodización son demasiado bajas o si las condiciones químicas son inadecuadas, por ejemplo, usando NH_4OH en lugar de KOH, no se alcanzará el régimen de microchisporroteo controlado y, a menudo, no habrá chisporroteo, ya que es difícil alcanzar el régimen de chisporroteo con condiciones químicas inadecuadas, excepto con tensiones muy altas. Entonces, la corriente alcanzará a menudo su máximo en el intervalo de 1,0 a 2,0

A en un tiempo ya de 1 a 2 minutos desde el punto de partida a intensidad cero y corriente cero. Típicamente, el pico de corriente es muy delgado y la corriente cae de manera muy pronunciada, terminando a corriente cero a menudo después de incluso 2 a 3 minutos. No hay recubrimiento de anodización o solo un recubrimiento de anodización muy delgado, que parcialmente alcanza un espesor de recubrimiento de 2 a 3 µm ya en este corto tiempo y después no se aumenta más. La Figura 2 indica los cambios de corriente.

Si las condiciones de anodización son demasiado exigentes, no se alcanzará el régimen de microchisporroteo controlado, ya que habrá llamas en vez de microchispas (Figura 3-a)) generando mucha luz y a menudo acompañada de un ruido fuerte o habrá roturas del recubrimiento (Figura 3-b)) o los dos efectos. Después, la corriente alcanzará a menudo su máximo en un intervalo de 5,0 a 20,0 A en un tiempo de pocos minutos desde el punto de partida a tensión cero y corriente cero. Pero el pico de corriente es mucho más ancho. Típicamente, la corriente permanece en un nivel superior después del pico inicial muy grande después de las condiciones del régimen de microchisporroteo controlado. Cuando hay llamas o roturas del recubrimiento o incluso ambas cosas al mismo tiempo, entonces habrá muchos pequeños o incluso uno o algunos picos muy grandes y anchos que indican condiciones eléctricas inestables. Se producirán un montón de grandes poros y de puntos o áreas en las que al menos parte del recubrimiento de anodización se daña o descompone. Incluso puede producirse una combustión estable de las llamas. El recubrimiento poroso puede alcanzar un espesor en el intervalo de 40 a 120 µm. Tiene, a menudo, una mala adherencia. La Figura 3 muestra los posibles desarrollos de corriente. La Figura 3-a) indica un proceso en el que puede producirse una combustión estable de llamas locales más grandes o una llama regional sobre una pequeña o gran parte de la superficie metálica. La Figura 3-b) caracteriza un proceso en el que puede producirse primero una gran rotura local del recubrimiento seguido de muchas pequeñas roturas.

El recubrimiento de anodización preparado con el proceso según la invención, especialmente según el régimen de microchisporroteo controlado, puede tener un espesor de recubrimiento en el intervalo de 2 a 50 µm, preferentemente en el intervalo de 5 a 40 µm, especialmente preferido en el intervalo de 8 a 25 µm.

Según una característica de la presente invención, la temperatura de la solución anodizante se mantiene (por ejemplo, mediante enfriamiento) para que esté entre 0 °C y 70 °C, preferentemente entre 5 °C y 60 °C, de manera más preferida entre 10 °C y 50 °C, de manera mucho más preferida entre 20 °C y 40 °C. Especialmente preferido es una temperatura en el intervalo de 12 °C a 48 °C, de manera más preferida es una temperatura en el intervalo de 15 °C a 45 °C. Prácticamente, puede preferirse empezar la anodización a temperatura ambiente. Durante la anodización, la temperatura aumentará típicamente de manera continua de manera que pueda preferirse empezar cualquier enfriamiento, por ejemplo, enfriando la solución anodizante que circula por un intercambiador térmico, introduciendo un intercambiador térmico en el depósito o enfriando el depósito, por ejemplo, con agua fría.

Las aleaciones de magnesio incluyen, pero sin limitación, AM50A, AM60, AS41, AZ31, AZ31B, AZ61, AZ63, AZ80, AZ81, AZ91, AZ91D, AZ92, HK31, HZ32, EZ33, M1, QE22, ZE41, ZH62, ZK40, ZK51, ZK60 y ZK61. No obstante, el método y la composición según la invención pueden aplicarse a otros metales y aleaciones además de magnesio y aleaciones que contienen magnesio, por separado o de manera simultánea. Las superficies metálicas preferidas junto a las superficies de magnesio son las de aluminio, aleaciones de aluminio, berilio, aleaciones de berilio, titanio y aleaciones de titanio. Las aleaciones de aluminio especialmente preferidas son Al 2024, Al5051, Al5053, Al6061 y Al7075.

Puede haber un tratamiento de la superficie de la pieza de trabajo con al menos una solución de limpieza, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución de limpieza y con al menos una solución desoxidante antes de poner en contacto la superficie con la solución anodizante. Entre ellas, puede haber al menos un aclarado con agua, especialmente con agua de calidad muy pura.

Puede haber un tratamiento de la superficie de la pieza de trabajo con al menos un recubrimiento adicional aplicado seleccionado del grupo que consiste en recubrimientos preparados a partir de una solución que contiene al menos un ácido o a partir de una solución alcalina que contiene, por ejemplo, al menos un silano, preparado a partir de una pintura, preparado a partir de una dispersión o solución que contiene al menos una resina, preparado a partir de una pintura en polvo y preparado a partir de metal depositado de manera no electrolítica como los recubrimientos ricos en níquel después de la generación del recubrimiento de anodización.

Preferentemente, se usa un método de tratamiento de la superficie de una pieza de trabajo metálica que tiene al menos, sobre una parte de la superficie metálica, un material anodizable, en el que el método comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de cualquier combinación de los mismos, en la que es anodizable al menos uno de los metales y aleaciones, que se usa como un electrodo;
b) poner en contacto dicha superficie metálica con una solución anodizante;
c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante como una corriente alterna, una corriente continua o una corriente pulsada de cualquiera manera,

e) en el que se genera una capa que contiene al menos un polímero no conductor sobre la superficie metálica en la etapa más temprana de la anodización,
f) en el que la capa que contiene el polímero no conductor sobre la superficie metálica proporciona una esencial contribución en el inicio de la formación de arcos de microplasma,
g) en el que la capa que contiene el polímero no conductor se transforma en una capa de gel en la que las micelas de gel están orientadas según el campo electromagnético,
h) en el que los arcos de microplasma se generan durante la anodización,
i) en el que no hay esencialmente ninguna rotura del recubrimiento o en el que no hay esencialmente ninguna formación de grandes poros, excepto en los casos en los que las impurezas o heterogeneidades en la superficie metálica causan una rotura o la formación de un gran poro o ambos,
j) en el que las micelas de gel se mantienen, al menos parcialmente, a distancia entre sí,
k) en el que hay canales o huecos más o menos rectangulares dirigidos a la superficie metálica entre al menos alguna de las micelas,
l) en el que se evita parcialmente que estos canales o huecos se cierren durante la anodización y
m) en el que la capa de anodización se forma durante la anodización mediante la descomposición de la capa de gel y mediante la oxidación de partes de la superficie metálica.

Típicamente, los arcos de microplasma se proporcionan como régimen de microchisporroteo controlado.

La composición única de la solución anodizante de la presente invención permite la creación de un excelente recubrimiento de anodización, incluso en condiciones de chisporroteo. De acuerdo con la Plasma Oxidation Theory de un proceso de anodización, seguido y suplementado por el inventor, cualquier proceso de anodización puede tener una etapa de formación de gel. Los tamaños de poro dependen de muchos parámetros, por ejemplo, del espesor del recubrimiento, de la temperatura del electrolito (= solución anodizante) y de los parámetros eléctricos específicos (= régimen eléctrico).

Preferentemente, la superficie metálica muestra un contenido de magnesio que puede ser al menos una aleación que contiene magnesio o al menos una aleación de magnesio o magnesio o una combinación de estos. La capa que contiene polímero eléctricamente no conductor puede contener al menos un polímero orgánico o al menos un polifosfato o al menos un polímero que contiene silicio o al menos otro derivado de estos compuestos o una mezcla de estos polímeros, en la que el al menos un polímero que contiene silicio se selecciona del grupo que consiste en un silano, un silanol, un siloxano, un polisiloxano, un silicato amorfo, un «vidrio líquido» como vidrio de agua que puede estar en la base de al menos un hidróxido de metal alcalino junto con óxido de silicio, hidróxido de silicio, silicato o cualquier mezcla de estos, un polímero sobre la base de óxido de silicio o de hidróxido de silicio o de ambos o al menos un (otro) derivado de estos compuestos. El polímero no conductor puede ser cualquier compuesto oligomérico o polimérico eléctricamente no conductor. Por lo tanto, su grado de polimerización puede ser, a menudo, bastante bajo o medio. Un polifosfato, así como cualquier otro polímero presente durante la anodización, puede formarse, al menos parcialmente, en la solución anodizante. La capa que contiene polímero se genera especialmente mediante absorción sobre la superficie metálica.

Dicha anodización se realiza mediante el control del chisporroteo para que sea un microchisporroteo en el que no haya preferentemente ninguna rotura del recubrimiento o preferentemente ninguna generación de grandes poros, con la exclusión de las excepciones mencionadas. El texto «control» se refiere principalmente al control de las condiciones eléctricas junto con el control de la formación del recubrimiento de anodización. La expresión «rotura del recubrimiento» significa un punto o área en el que la superficie metálica estaba ya recubierta al menos parcialmente y en el que la anodización causaba al menos una destrucción parcial.

Durante la anodización, se genera unan capa de arcos de plasma y de gel que contiene micelas de gel. Las micelas de gel están presentes cuando se aplica corriente y cuando hay un campo eléctrico. La capacidad de alcoholes y silanoles de adsorberse sobre partículas de gel y estabilizar el gel se conoce de la teoría de los procesos de sol-gel, pero se desconoce en la tecnología de anodización. El proceso de estabilización del gel ayuda a evitar grandes chispas y permite preparar recubrimientos de anodización compactos con solo unos pequeños poros o con poros predominantemente pequeños. Para la estabilización de las micelas de gel, pueden usarse moléculas de un determinado tamaño: por ejemplo, al menos un alcohol como pentanol, octanol y decanol, al menos un compuesto de silicio como un silanol, un siloxano, y un polisiloxano, así como cualquier mezcla de estos. Las micelas de gel pueden mantenerse al menos parcialmente a distancia entre sí, por ejemplo, mediante la adición de al menos un agente estabilizante como al menos un alcohol, al menos un tensioactivo, su/s derivado/s o cualquier mezcla de estos. Este agente estabilizante puede absorberse en las micelas y puede ayudar a mantener las micelas a distancia entre sí. Especialmente, el al menos un agente estabilizante ayuda a evitar el cierre de los canales al menos parcialmente entre las micelas durante la anodización. Además de eso, el campo magnético puede quizás participar en el efecto de generar micelas orientadas o de mantenerlas abiertas.

La energía térmica de dicho microchisporroteo puede usarse para formar y preparar la capa de óxido sobre la superficie metálica. La energía del chisporroteo y las chispas pueden conducir a la descomposición de los hidróxidos que normalmente se forman durante la anodización y los hidróxidos se hacen reaccionar hasta óxidos que tienen

una mejor resistencia a la corrosión y al desgaste que los hidróxidos. Mediante las microchispas, la capa de anodización puede tener una ganancia de temperatura en el intervalo de 800 a 2.400 °C que puede causar la descomposición de la capa de gel o la oxidación de partes de la superficie metálica o ambas, al menos parcialmente. Esta capa de óxido no es un típico recubrimiento de tipo cerámico, ya que las temperaturas en la superficie del recubrimiento no son suficientemente altas como para sinterizar todos los óxidos sobre el recubrimiento de anodización. En muchos casos, puede que no haya sinterización de los óxidos, mientras que, en otros casos puede haber puntos sinterizados o zonas sinterizadas u otras formas de empezar la sinterización. Este recubrimiento de anodización puede contener una mezcla de fases seleccionadas del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos y fosfatos, en el que el fosfato será, a menudo, al menos un ortofosfato. Con una densidad de corriente de aproximadamente 4 A/dm^2, no hay a menudo prácticamente ninguna sinterización de esta mezcla. Mientras que, a 10 A/dm^2, va a verse a menudo un determinado comienzo de la sinterización o una sinterización más fuerte.

Era sorprendente que incluso sin ninguna adición de ningún compuesto de silicio, pudiera alcanzarse un régimen de microchisporroteo controlado en aluminio y aleaciones de aluminio, así como magnesio y aleaciones de magnesio.

Preferentemente, el chisporroteo se controla químicamente mediante la selección de compuestos adecuados, el contenido de tales compuestos y las respectivas composiciones. El recubrimiento debería generarse preferentemente con un proceso de microchisporroteo en el que las micelas del gel de recubrimiento se mantengan esencialmente a distancia entre sí sobre la superficie de la pieza de trabajo metálica. Tal proceso mejorará mediante la adición de compuestos estabilizantes que puedan absorberse en las micelas del gel de recubrimiento y ayudar a mantener las micelas a distancia entre sí sobre la superficie de la pieza de trabajo metálica porque evitan que se cierren los canales y huecos entre las micelas. Los compuestos como alcoholes o silanos pueden ser estabilizadores para el presente proceso.

La influencia de la composición en las condiciones de anodización: la composición de anodización de la presente invención es alcalina, que tiene un pH por encima de 7. Aunque se pueden usar muchas bases para asegurar que el pH de la solución anodizante sea del valor deseado, se prefiere usar una solución anodizante que tenga un contenido de NaOH o KOH o un contenido de NaOH junto con KOH. De estos dos hidróxidos, KOH es el más preferido. Los experimentos han mostrado que los iones de sodio y potasio se integran en los recubrimientos de anodización de la presente invención. Aunque sin querer mantener ninguna teoría, se cree que la presencia de iones de sodio y potasio en una solución anodizada de la presente contribuye a las excepcionales propiedades de la capa que contiene polímero no conductor y ayuda significativamente al inicio del microchisporroteo. Se ha hallado que las soluciones anodizantes con iones de potasio generan recubrimientos de anodización significativamente mejores debido a chispas más pequeñas. Se ha hallado que mediante el uso de al menos un aparte de KOH, NaOH o sus mezclas, es más fácil alcanzar el régimen de microchisporroteo que con otros hidróxidos. Además de eso, se ha hallado que el régimen de microchisporroteo podría alcanzarse ya con una tensión de aproximadamente 50 V o, en otras condiciones, de al menos 90 V o al menos 120 V, mientras que, una adición de NH_4OH puede causar una tensión de aproximadamente 500 V. Por tanto, se prefiere usar el método según la invención con tensiones en el intervalo de 100 a 300 V, de manera más preferida en el intervalo de hasta 250 V, de manera mucho más preferida en el intervalo de hasta 200 V. Las tensiones, especialmente en el intervalo de 100 a 250 V, preferentemente en el intervalo de hasta 200 V, son especialmente preferidas ya que no se necesita un equipo especial debido a las elevadas tensiones y la correspondiente protección requerida y ya que los costes incluso del proceso se reducen significativamente. Pero estas tensiones mínimas dependen mucho de las condiciones y el tamaño de las superficies metálicas y de la conductividad eléctrica de la composición de anodización usada. Para conseguir estos resultados, se prefiere además tener un mínimo de 0,2 M de hidróxido de metal alcalino. Se ha observado experimentalmente que suponiendo que se logra el pH deseado, las concentraciones mayores que 4 M de hidróxido de metal alcalino pueden no ser deseables ya que la conductividad eléctrica de la solución puede reducirse hasta el punto en que se observa un excesivo calentamiento de la pieza de trabajo.

El pentanol puede tener la mejor capacidad de estabilización en el grupo de alcoholes primarios. El grupo amino en amino-metil propanol ofrece adicionalmente la propiedad de un tampón altamente alcalino. Esta propiedad también puede ser importante para la composición de la composición de anodización en la presente invención. Sin embargo, resulta claro para el experto en la materia que también pueden usarse al menos un (otro) alcohol primario o cualquier otro alcohol como cualquier alcohol secundario o como cualquier alcohol terciario o cualquier mezcla de al menos dos alcoholes. Según la invención, este otro compuesto es un alcohol con al menos un grupo amino, imino, amido o imido o sus mezclas, puede usarse en la solución anodizante de la presente invención, especialmente amino-alquil alcoholes, imino-alquil alcoholes, amido-alquil alcoholes, imido-alquil alcoholes y cualquier mezcla de estos tipos de alcoholes.

Además de eso, el compuesto que contiene silicio incluido en un recubrimiento de anodización mediante la presencia de un silano alcalino hidrolizado en la composición de anodización mejora la resistencia al desgaste.

Asimismo, el/los tensioactivo/s absorbidos en los poros del recubrimiento de anodización muestra/muestran propiedades de un agente sellante y mejora/mejoran la resistencia a la corrosión.

Preferentemente, el recubrimiento de anodización tiene una composición que comprende al menos un compuesto de metal seleccionado de fosfato de metal, óxido de metal e hidróxido de metal, en el que el metal se selecciona de los elementos químicos contenidos en la superficie metálica, especialmente el/los metal/metales base, y que comprende adicionalmente al menos un compuesto oligomérico o polimérico y opcionalmente al menos un componente que contiene silicio como cualquier dióxido de silicio, al menos un fosfato que contiene metal alcalino o mezclas de los mismos. Los metales base y sus compuestos son preferentemente aluminio, berilio, magnesio, titanio y sus correspondientes fosfatos, óxidos e hidróxidos. Aparte de los compuestos de metal contenidos en la base del/de los metal/metales base, pueden producirse compuestos de metal de al menos alguno de los otros constituyentes de los materiales metálicos de la superficie metálica, especialmente los compuestos reaccionados de los constituyentes de metal, de semimetal y de no metal adicionales de las aleaciones y quizás incluso contenidos minoritarios o trazas reaccionadas de las impurezas. En los casos en los que la superficie metálica o la composición de anodización o ambas contienen magnesio, el recubrimiento puede tener una composición que comprende al menos un compuesto de magnesio seleccionado de fosfato de magnesio, óxido de magnesio e hidróxido de magnesio y que comprende además al menos un polímero y opcionalmente al menos un componente que contiene silicio como cualquier dióxido de silicio, al menos un fosfato que contiene metal alcalino o una mezcla de los mismos. De manera mucho más preferida, puede tener una composición que comprende fosfato de magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, al menos un polímero y al menos un compuesto reaccionado de al menos un silano. De manera favorable, puede tener una composición que comprende al menos el 50 % en peso de al menos un compuesto de magnesio, preferentemente al menos el 60 % en peso, de manera más preferida al menos el 70 % en peso, especialmente al menos el 80 % en peso o al menos el 90 % en peso.

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos de anodización generados con el proceso según la invención alcanzó los requisitos muy altos de la norma MIL-A-8625F Tipo II, que se define para materiales de aluminio, pero en este caso se usa para magnesio y aleaciones de magnesio también sin usar ningún tratamiento previo de la superficie rica en magnesio, excepto las etapas de limpieza, desoxidación, decapado y aclarado antes de la anodización o sus combinaciones o sus repeticiones y sin ningún tratamiento posterior después de la anodización como ningún sellante, ningún recubrimiento de silano ni ninguna pintura. Las condiciones se aplicaron de acuerdo con esta norma: para un recubrimiento de anodización con un espesor de aproximadamente 10 o aproximadamente 12 µm, la resistencia a la corrosión medida según esta norma alcanzó los requisitos de la norma sin ningunas condiciones especiales y sin ningún recubrimiento adicional aplicado sobre el recubrimiento de anodización, aunque un tratamiento posterior después de la anodización como un sellante o una capa de pintura se usa siempre con otras soluciones anodizantes sometidas a ensayo para poder alcanzar esta norma. Típicamente, todo el magnesio y las aleaciones de magnesio anodizados para tal ensayo no generados según el método de la presente invención alcanzan estas condiciones normalizadas solo con un sellante adicional.

Un recubrimiento de anodización generado con el proceso según la invención que tiene un espesor en el intervalo de 8 a 30 µm, especialmente en el intervalo de 10 a 20 µm, generado en un proceso de anodización anódico formado sobre una superficie de magnesio o de una aleación de magnesio que no se sella con otro recubrimiento (corrosión desnuda) tiene una resistencia a la corrosión menor del 1 % del área de corrosión en la superficie plana después de al menos 300 h o después de al menos 336 h de exposición en el ensayo de niebla salina con el 5 % de NaCl según la ASTM D 117, preferentemente menor del 1 % de corrosión en estas condiciones durante un tiempo de exposición de al menos 360 h, de al menos 400 h, de al menos 480 h o de al menos 560 h. Los mejores recubrimientos de anodización comparables conocidos por los inventores formados sobre una superficie de magnesio o de una aleación de magnesio muestran una resistencia a la corrosión menor del 1 % del área de corrosión sobre la superficie plana después de hasta 240 h de exposición en el ensayo de niebla salina con el 5 % de NaCl según la ASTM D 117, pero después de 300 h de tal ensayo el área corroída estaría ya significativamente por encima del 1 % del área de corrosión.

Era muy sorprendente que los recubrimientos de anodización generados con el proceso según la invención mostraran una resistencia a la corrosión sin recubrimiento mucho mejor, por ejemplo, para cualquier magnesio o aleación de magnesio sin ningún tratamiento posterior de la aleación de magnesio anodizada con un sellante como una solución que contiene silano o una pintura como un proceso de electroforesis que cualquier otro recubrimiento de anodización sobre tales aleaciones conocidas por inventor.

Era más sorprendente que, con el proceso de la presente invención, los recubrimientos de anodización, generados con un microchisporroteo controlado en el que no hay grandes chispas y esencialmente ninguna chispa que cause rotura del recubrimiento o que conduzca a grandes poros, tuvieran un aspecto decorativo visual excelente, homogeneidad y uniformidad excelentes en el magnesio o en las aleaciones de magnesio. Estos recubrimientos según la invención formados sobre magnesio o aleaciones de magnesio eran, tal como se ensayó, al menos tan buenos como los recubrimientos generados con un proceso según la invención formados sobre aluminio o aleaciones de aluminio en lo que respecta al aspecto decorativo visual, homogeneidad, uniformidad, así como a la resistencia a la corrosión y a la adherencia a la pintura. Por lo tanto, este proceso es excelente incluso para el uso de superficies metálicas mixtas de materiales de magnesio y aluminio.

Normalmente, los recubrimientos de anodización se generan con una adición de compuestos no respetuosos con el

medio ambiente como al menos un fluoruro, al menos un compuesto de metal pesado o sus mezclas. Además de eso, tales recubrimientos se generan, a menudo, con una solución anodizante que muestra una cantidad de amonio que puede conducir a un dolor no deseable del baño y de las piezas de trabajo recubiertas de manera que se prefiere un equipo especial, incluso debido a los compuestos no respetuosos con el medio ambiente generados en el proceso.

Típicamente, las soluciones anodizantes de magnesio y aleaciones de magnesio sin un alto contenido de compuestos no respetuosos con el medio ambiente como fluoruro o compuestos de metales pesados o sus mezclas conducen a 1. roturas del recubrimiento o grandes poros o ambos, 2. baja resistencia a la corrosión, así como 3. recubrimientos porosos y heterogéneos o conducen incluso a problemas para generar cualquier recubrimiento como típicamente fluoruro, compuestos de metales pesados como cromo, molibdeno o circonio tienen que estar presentes en la composición anodizante para el proceso de anodización. Cuando solo hay un bajo contenido de tales compuestos no respetuosos con el medio ambiente, se ha observado que la calidad del recubrimiento se reduce significativamente en comparación con los recubrimientos bien anodizados.

Era sorprendente que pudiera generarse recubrimientos de anodización de alta calidad en un proceso de bajo coste industrialmente aplicable, especialmente que conduce a una alta resistencia a la corrosión, sin la adición de ningún compuesto respetuoso con el medio ambiente o compuestos que pudieran generar olor y compuestos no respetuosos con el medio ambiente durante la anodización. Una baja adición de compuestos no respetuosos con el medio ambiente puede conducir a una ligera mejora de la dureza y de la resistencia al desgaste, pero no de la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

Era sorprendente que incluso sin ninguna adición de ningún compuesto de silicio, pudiera alcanzarse un régimen de microchisporroteo controlado en aluminio y aleaciones de aluminio, así como magnesio y aleaciones de magnesio.

Ejemplos y ejemplos de comparación

Ejemplos 1 a 13: preparación de las soluciones anodizantes 1 a 20 y de las pruebas de anodización.

Se disolvió una cantidad de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ en 500 ml de agua. A esta solución, se añadió una cantidad de una solución al 95 % en peso de amino-metil propanol y se mezcló a fondo. Después, a esta solución se añadió KOH y de nuevo se mezcló a fondo. Además de eso, una cantidad de un tensioactivo como Brij® 97, un producto de Aldrich, se añadió a esta solución. Finalmente, se añadió agua para ajustar la solución a 1 litro de una solución anodizante de la presente invención. En algunos de estos ejemplos, se añadió un silano alcalino como una solución previamente hidrolizada, parcialmente en vez de amino-metil propanol. En algunos ejemplos, el alcohol, el tensioactivo, el silo o sus combinaciones estaban reemplazados parcial o totalmente por otro compuesto correspondiente. Los datos de contenido indican la cantidad de componentes sólidos, excepto para los alcoholes.

Tabla 1: composiciones y valores de pH de las soluciones anodizantes acuosas de los ejemplos según la invención con el contenido de los constituyentes disueltos anteriormente mencionados en g/l

Ejemplo n.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na_2HPO_4	92,2	89,0	66,8	50,1	90,0	90,0	95,0	50,1	50,1	66,8
KOH	31,0	30,0	22,5	16,9	30,0	30,0	40,0	40,0	40,0	50,0
amino-metil propanol	15,5	35,0	26,3	19,7	19,7	0	0	15,5	15,5	15,5
Brij® 97	0,20	0,20	0,15	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
aminopropil silano	0	0	0	0	0	20	40	40	20	0
pH	11,2	11,5	11,2	11,0	11,2	11,5	11,8	12,0	12,2	12,5

Ejemplo n.º	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Na_2HPO_4	70,5	70,5	70,5	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
KOH	35,0	35,0	35,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
amino-metil propanol	17,0	17,0	0	19,7	9,7	0	19,7	0	0	0
trietanolamina	0	0	0	0	10,0	19,7	0	0	0	0
Brij® 97	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10	0	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo no iónico	0	0	0	0	0	0	0,10	0	0	0
aminopropil silano	0	20	20	0	0	0	0	20	10	0
ureidopropil silano	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20
pH	11,5	11,8	11,5	11,1	11,4	11,7	11,1	11,5	11,5	11,5

La anodización se realizó en un depósito de laboratorio con un electrodo de acero inoxidable (SS316) como cátodo y con corriente continua. La anodización se realizó con un régimen de microchisporroteo controlado, tal como se describe en la memoria descriptiva general. En la mayoría de los ensayos, la densidad de corriente promedia para un proceso de anodización singular estaba en el intervalo de 3,8 a 5,2 A/dm^2. Las composiciones de los recubrimientos generados de la tabla en aleaciones de magnesio AM50, AM60, AZ31, AZ80, AZ91 y ZK60, así como en aleaciones de aluminio Al5053 y Al6061 con buenos o incluso excelentes resultados dependiendo de la composición de anodización. Las aleaciones de magnesio mostraron recubrimientos de anodización significativamente mejores preparados con estas soluciones anodizantes más alcalinas que las aleaciones de aluminio. Paralelo a esto, se sometieron a ensayo algunas composiciones correspondientes similares a las mencionadas anteriormente, pero con un pH de 7,5 a 8,5 con las aleaciones de aluminio Al5053 y Al6061. Especialmente para las muestras de magnesio, el recubrimiento de anodización era de una calidad visual excelente. Los resultados en las aleaciones de aluminio eran mejores cuando se usaba un pH en el intervalo de 7,5 a 8,5. Se halló que se generaban mejores resultados de resistencia a la corrosión y de calidad visual de recubrimiento con composiciones que muestran un contenido más alto del al menos un compuesto que contiene fósforo. Para los ejemplos con un contenido de Na_2HPO_4 de más de 80 g/l, todas las muestras de aleación de magnesio, excepto de ZK60, mostraban, a un espesor del recubrimiento de anodización de aproximadamente 20 µm, una resistencia a la corrosión desnuda de al menos 336 horas del ensayo de niebla salina según la ASTM D 117 y una resistencia a la corrosión para las muestras pintadas con aproximadamente 75 µm de pintura aerospacial, a un espesor del recubrimiento de anodización de aproximadamente 10 µm, una resistencia a la corrosión de al menos 1.000 horas del ensayo de niebla salina según la ASTM D 117, no mostrando de este modo en todos los casos ningún defecto de corrosión.

Ejemplo comparativo 21 y Ejemplo 22: resistencia a la corrosión de los recubrimientos de anodización

Ejemplo comparativo 21: dos paneles de aleación de magnesio AZ31 se limpiaron en una solución de limpieza alcalina. El primer panel se recubrió en una solución anodizante de la técnica anterior descrita en MIL-M-45202 Tipo II durante 10 minutos. Esta solución se basa en cromato, ácido fosfórico y fluoruro.

Ejemplo 22: el segundo panel se recubrió con la solución anodizante del Ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm^2.

Ambos paneles se sometieron a ensayo con niebla salina del 5 % de acuerdo con la ASTM D 117: la primera muestra estaba altamente corroída ya después de 110 horas. El segundo panel mostró menos del 1 % de corrosión después de 336 horas.

Ejemplo 23 y Ejemplo comparativo 24: resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura del recubrimiento de anodización.

Ejemplo 23: un panel de la aleación de magnesio AZ31 se anodizó en la solución anodizante del Ejemplo 1 de la presente invención durante 5 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm^2. El panel se recubrió después con una imprimación estándar sobre la base de cromato de estroncio de 25 µm de espesor y después se pintó con una capa final de poliuretano de 40 µm de espesor mediante pulverización según las normas MIL-PRF-85582D Clase C2 y MIL-PRF-85285. Después, se sometió a ensayo en niebla salina del 5 % de acuerdo con el ensayo de niebla salina de la ASTM D 117 durante 1.000 horas. El panel mostró, después de una exposición de 1.000 h, resultados de U < 1 de lo escrito.

Ejemplo comparativo 24: un panel de la aleación de magnesio AZ31 se anodizó en la solución anodizante, tal como se describió en la norma MIL M 45202 Tipo II, durante 5 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm^2. El panel se recubrió después con una imprimación estándar sobre la base de cromato de estroncio de 25 µm de espesor y después se pintó con una capa final de poliuretano de 40 µm de espesor mediante pulverización según las mismas normas de aviación MIL-PRF-85582D Clase C2 y MIL-PRF-85285. Después, se sometió a ensayo en niebla salina del 5 % de acuerdo con el ensayo de niebla salina de la ASTM D 117 durante hasta 1.000 horas. El panel mostró ya, después de una exposición de 1.000 h, resultados de U > 5 de lo escrito.

Ejemplo 25: resistencia a la corrosión de estructuras híbridas anodizadas.

Los paneles fundidos a presión de aleación de magnesio AZ91 se unieron soldándolos con hojas laminadas en caliente de aleación de magnesio AZ31. Las muestras unidas de limpiaron en una solución de limpieza alcalina y después se anodizaron con la solución anodizante del Ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 8 A/dm^2.

Los paneles fundidos a presión de aleación de aluminio A356 se unieron soldándolos con hojas laminadas de aleación de aluminio A2219. Los paneles unidos se recubrieron con ácido crómico anodizando de acuerdo con la MIL-A-8625F Tipo I Clase 1 y después se sellaron con una solución de ácido crómico diluida.

Ambas estructuras híbridas se pintaron después con una imprimación de acuerdo con la MIL-PRF-23377H y se recubrieron con una capa final de acuerdo con la MIL-PRF-85285D. El espesor total de estas capas de pintura era 70 ± 15 micrómetros.

Las estructuras híbridas se sometieron a ensayo en niebla salina del 5 % de acuerdo con la ASTM 117D durante 1.000 horas. Después del ensayo, se inspeccionaron visualmente las estructuras híbridas. Ambas estructuras híbridas mostraron el aspecto original sin ninguna corrosión, sin ninguna pérdida de pintura y sin ninguna formación de ampollas que pudiera verse. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que las estructuras híbridas fabricadas a partir de aleaciones de magnesio respectivamente de aleaciones de aluminio cumplían los altos requisitos de resistencia a la corrosión. Es sorprendente que las aleaciones de magnesio pudieran alcanzar tal resistencia a la corrosión elevada, aunque no se recubrieran con ningún sellante antes del recubrimiento con una imprimación y una capa final. Además de eso, era sorprendente que las diferentes aleaciones de magnesio que tenían un potencial electroquímico diferente no se corroyeran en la cara de contacto entre sí, incluso durante el ensayo de niebla salina de 1.000 horas.

Ejemplo 26: protección galvánica contra la corrosión de estructuras híbridas anodizadas.

Los paneles fundidos a presión de hojas laminadas en caliente de aleación de magnesio AZ91 y aleación de magnesio AZ31 se limpiaron en una solución de limpieza alcalina y después se anodizaron con la solución anodizante del Ejemplo 5 según la presente invención durante 10 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 8 A/dm^2.

Ambas muestras se pintaron con una imprimación de acuerdo con la MIL-PRF-23377H y se recubrieron con una capa final de acuerdo con la MIL-PRF-85285D. El espesor total de estas capas de pintura era 70 ± 15 micrómetros.

Después, las muestras recubiertas se unieron mediante pernos de acero galvanizado sin aplicación de ningún sellante ni de ningún material aislante sobre la superficie de las aleaciones de magnesio y de acero galvanizado.

La estructura híbrida se sometió a ensayo en niebla salina del 5 % de acuerdo con la ASTM 117D durante 1.000 horas. Después del ensayo, se descompuso y se inspeccionó visualmente la estructura híbrida. Ambos componentes de la estructura híbrida mostraron el aspecto original sin ninguna corrosión, sin ninguna pérdida de pintura y sin ninguna formación de ampollas. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que las estructuras híbridas fabricadas a partir de aleaciones de magnesio, incluso en donde se unían con los pernos de acero galvanizado que tenían un potencial electroquímico significativamente diferente, cumplían los altos requisitos de resistencia a la corrosión. Además de eso, es sorprendente que las aleaciones de magnesio pudieran alcanzar tal resistencia a la corrosión elevada, aunque las áreas de unión no se recubrieran con ningún sellante ni ningún material aislante antes del recubrimiento con una imprimación y una capa final.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de la superficie de una pieza de trabajo metálica que comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, en la que es anodizable al menos uno de los metales y aleaciones, que se usa como un electrodo;
b) poner en contacto dicha superficie metálica con una solución anodizante;
c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante, en la que se proporcionan arcos de microplasma como régimen de microchisporroteo controlado, en la que los arcos de microplasma no proporcionan roturas significativas en el recubrimiento de anodización y en la que la densidad de corriente es de ≤ 10 A por dm^2 de la superficie metálica que va a recubrirse; y
e) en el que dicha solución anodizante es una solución acuosa que tiene un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;
ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
iii. al menos un tensioactivo; y
iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino, alcohol que se selecciona del grupo que consiste en compuestos alcalinos que muestran al menos un grupo amido, al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo imido, al menos un grupo ureido o cualquier mezcla de los mismos,
o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de los mismos.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, de los que al menos una parte de los metales, aleaciones o sus combinaciones se selecciona del grupo que consiste en magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio, berilio y aleaciones de berilio, que se usa como un electrodo;
b) poner en contacto dicha superficie con una solución anodizante;
c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante,
e) en el que dicha solución anodizante es una solución acuosa que tiene un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones que contienen fósforo y oxígeno;
ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
iii. al menos un tensioactivo; y
iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, en la que es anodizable al menos uno de los metales y aleaciones, que se usa como un electrodo;
b) sumergir dicha superficie con una solución anodizante;
c) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
d) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante,
e) en el que dicha solución anodizante es una solución acuosa que tiene un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones de fosfato;
ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
iii. al menos un tensioactivo; y
iv. al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de los mismos.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:

a) proporcionar una superficie de al menos un metal, de al menos una aleación o de una mezcla de los mismos, de los que al menos una parte de los metales, aleaciones o sus combinaciones se selecciona del grupo que consiste en magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio, berilio y aleaciones de berilio, que se usa como un electrodo;
a) sumergir dicha superficie en una solución anodizante;

b) proporcionar al menos otro electrodo en contacto con dicha solución anodizante; y
c) pasar una corriente eléctrica entre dicha superficie metálica y dicho otro electrodo a través de dicha solución anodizante,
d) en el que dicha solución anodizante es una solución acuosa que tiene un pH mayor que 7 y que comprende:

i. aniones de fosfato;
ii. al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua;
iii. al menos un tensioactivo; y
iv. al menos un alcohol que tiene al menos un grupo amino o al menos un silano hidrolizado alcalino o una mezcla de los mismos.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los aniones que contienen fósforo y oxígeno se seleccionan del grupo que consiste en grupos de mono-, di-, tri-átomos de P como en un ortofosfato, hidrofosfato o pirofosfato y de un grupo que contiene seis átomos de P como en un hexametafosfato.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los aniones que contienen concentración fósforo y oxígeno en la solución anodizante está en el intervalo de 0,001 a 6,0 M, calculado como PO_4.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los aniones que contienen concentración fósforo y oxígeno en la solución anodizante está en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, calculado como PO_4.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua comprende un contenido de NH_4OH, LiOH, NaOH, KOH o cualquier mezcla de los mismos.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un hidróxido inorgánico soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en NH_4OH, LiOH, NaOH, KOH y cualquier mezcla de los mismos.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los hidróxidos inorgánicos solubles en agua en la solución anodizante está en el intervalo de 0,2 M a 4 M.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los hidróxidos inorgánicos solubles en agua en la solución anodizante está en el intervalo de 0,01 a 100 g/l.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo no iónico se selecciona de alquilalcoholes etoxilados, alquilalcoholes etoxilados-propoxilados, alquilalcoholes etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilalcoholes etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles etoxilados-propoxilados, alquilfenoles etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilfenoles etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilaminas etoxiladas, ácidos alcánicos etoxilados y ácidos alcánicos etoxilados-propoxilados y copolímeros de bloques que comprenden al menos un bloque de óxido de polietileno y al menos un bloque de óxido de polipropileno.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que tiene de 3 a 100 grupos monoméricos seleccionados de grupos monoméricos de óxido de etileno y óxido de propileno con hasta 15.000 átomos de carbono, en los que la cadena larga puede ser una cadena, una doble cadena, múltiples cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monoméricos de óxido de etileno, grupos monoméricos de óxido de propileno, un copolímero de bloques o sus combinaciones, en los que las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más grandes, en los que el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que se selecciona de alquilpoliglucósidos que tienen un grupo alquilo (saturado o insaturado), con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y que tienen al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o ramificada y que tienen un número promedio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido, en los que la unidades del al menos un glucósido pueden enlazarse de manera glucosídica al grupo alquilo.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tensioactivo es un éter de polioxialquileno.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en éteres de polioxietilen-oleílo, éteres de polioxietilen-cetilo, éteres de polioxietilen-estearilo y éteres de polioxietilen-dodecilo.

18. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tensioactivo es éter de polioxietilen(10)oleílo.

19. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico que tiene un grupo alquilo, saturado o insaturado, con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o ramificada y que tiene opcionalmente una parte alquilo de la molécula con uno o más grupos aromáticos y que tiene al menos un grupo sulfato por molécula, al menos un grupo sulfonato por molécula o al menos un grupo sulfato y al menos un grupo sulfonato por molécula.

20. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un tensioactivo es un tensioactivo aniónico (éter sulfato) seleccionado del grupo que consiste en alquilalcoholes etoxilados, alquilalcoholes etoxilados-propoxilados y sus mezclas que tienen un grupo sulfato en los que el grupo alquilo de los alquilalcoholes, saturados o insaturados, tiene un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tienen al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada, en los que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en los que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico.

21. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un tensioactivo es un tensioactivo aniónico (éter fosfato) seleccionado del grupo que consiste en alquilalcoholes etoxilados, alquilalcoholes etoxilados-propoxilados y sus mezclas que tienen un grupo fosfato, en los que el grupo alquilo de los alquilalcoholes, saturados o insaturados, tiene un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tienen al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada, en los que cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en los que puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tenga un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico.

22. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste en ésteres de fosfato que tienen uno o dos grupos alquilo, cada uno, independiente entre sí, saturado o insaturado, que tienen un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y con al menos una cadena que puede ser, independiente entre sí, una cadena lineal o una ramificada, en los que la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o más grupos aromáticos, uno o más grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, en los que hay un grupo fosfato en cada molécula.

23. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico que puede seleccionarse del grupo que consiste en óxidos de amina, betaínas e hidrolizados de proteínas.

24. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los tensioactivos en la solución anodizante está en el intervalo de 0,005 a 3 g/l.

25. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino se selecciona de alcoholes que muestran, en una solución acuosa, un pH de al menos 9.

26. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un alcohol que muestra al menos un grupo radical alcalino es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en mono-, di-, tri-alcanolaminas y de amino-metil propanol, amino-etil propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol y amino-propil propanol.

27. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los alcoholes que muestran al menos un grupo radical alcalino en la solución anodizante está en el intervalo de 1 ml/l a 100 ml/l.

28. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los alcoholes que muestran al menos un grupo radical alcalino en la solución anodizante está en el intervalo de 1 g/l a 100 g/l.

29. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el silano hidrolizado alcalino se selecciona de silanos que tienen al menos un grupo amino, que tienen al menos un grupo ureido, que tienen al menos un grupo

imino y de mezclas de estos silanos.

30. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el silano hidrolizado alcalino se selecciona del grupo que consiste en:

aminoalquiltrialcoxisilanos,

aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilanos,

silanos triaminofuncionales,

bis-trialcoxisililalquilaminas,

(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,

N-(aminoalquil)-aminoalquilalquildialcoxisilanos,

N-fenil-aminoalquiltrialcoxisilanos,

N-alquil-aminoisoalquiltrialcoxisilanos,

4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilanos,

4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilanos,

poliaminoalquilalquildialcoxisilano

ureidoalquiltrialcoxisilanos y

sus correspondientes silanoles y siloxanos.

31. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un silano hidrolizado alcalino se selecciona del grupo que consiste en silanos, silanoles y siloxanos que corresponden a silanos que tienen al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo ureido y de mezclas de estos silanos, silanoles y siloxanos.

32. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los silanos hidrolizados alcalinos en la solución anodizante está en el intervalo de 0,1 ml/l a 50 ml/l.

33. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de los silanos hidrolizados alcalinos en la solución anodizante está en el intervalo de 0,1 g/l a 50 g/l.

34. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha pieza de trabajo se usa como un ánodo para corriente continua o como un electrodo para corriente alterna.

35. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que hay un tratamiento de la superficie de la pieza de trabajo con al menos una solución de limpieza, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución de limpieza y con al menos una solución desoxidante antes de poner en contacto la superficie con la solución anodizante.

36. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que puede aplicarse al menos una solución de aclarado antes de o después de la aplicación de la solución anodizante.

37. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha corriente tiene una densidad promedia de menos de 4 A/dm^2 o de menos de 6 A/dm^2 sobre todo el proceso de anodización de dicha superficie metálica.

38. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa: e. durante dicho paso de corriente eléctrica, se mantiene dicha solución a una temperatura de entre 0 °C y 60 °C.

39. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara un recubrimiento que tiene un espesor de recubrimiento promedio en el intervalo de 1 a 100 µm, preferentemente de 2 a 50 µm.

40. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que puede haber al menos un recubrimiento adicional aplicado seleccionado del grupo que consiste en recubrimientos preparados a partir de una solución que contiene al menos un ácido o a partir de una solución alcalina que contiene, por ejemplo, al menos un silano, preparado a partir de una pintura, preparado a partir de una dispersión o solución que contiene al menos una resina, preparado a partir de una pintura en polvo y preparado a partir de metal depositado de manera no electrolítica como los recubrimientos ricos en níquel.

Fig. 1:

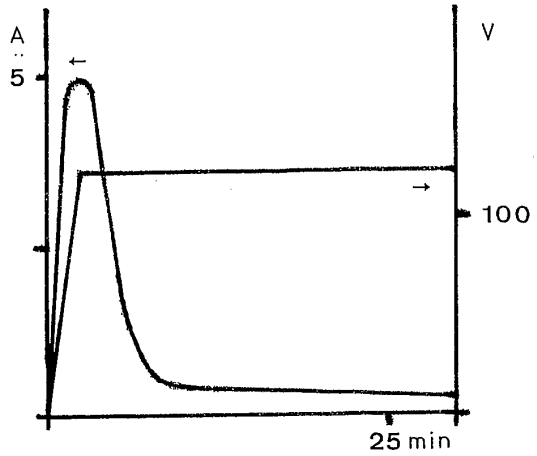

Fig. 2:

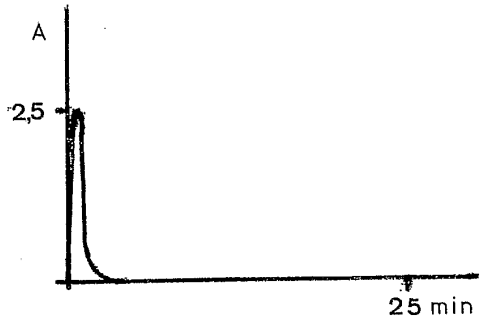
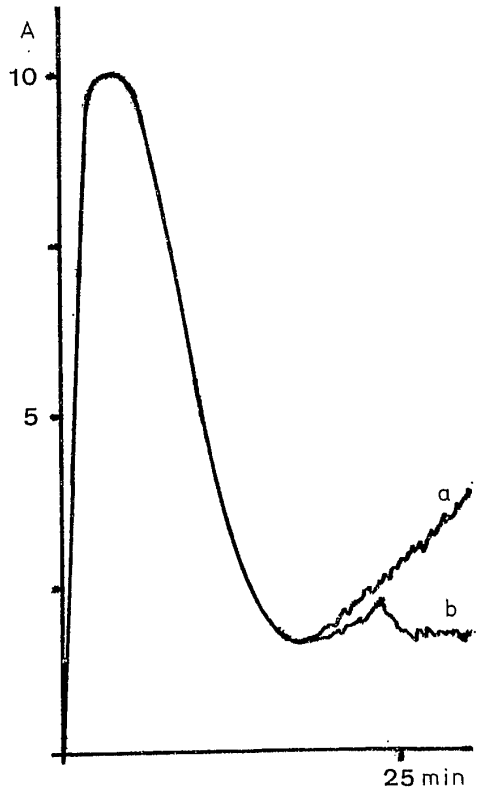
Fig. 3: