

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 830**

51 Int. Cl.:

C25D 11/18 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2003 E 03022760 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1486588**

54 Título: **Procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal**

30 Prioridad:

10.10.2002 DE 20220540 U

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

12.03.2018

73 Titular/es:

**SÜDDEUTSCHE ALUMINIUM MANUFAKTUR
GMBH (100.0%)
KOLOMANSTRASSE 16
89558 BÖHMENKIRCH, DE**

72 Inventor/es:

**SCHABEL, WOLFGANG y
BINDER, HANS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 658 830 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal

5 La invención se refiere a un procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal, de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

Si se encuentra como pieza metálica una pieza de construcción de aluminio, entonces se forma en condiciones atmosféricas en la superficie de manera espontánea una así denominada capa de óxido de aluminio natural, delgada, que proporciona a la pieza de construcción de aluminio una protección frente a la corrosión relativamente buena. Mediante una oxidación anódica (electrolítica) de la pieza de construcción de aluminio puede formarse en la superficie una capa de óxido de aluminio anódica porosa, que es muy dura y resistente al desgaste. Debido a su estructura porosa presenta la capa de óxido de aluminio anódica una superficie muy grande. En caso de un proceso de compactación que sigue a la anodización se hidrata la capa de óxido de aluminio. A este respecto se deposita agua en forma de agua cristalina en la capa de óxido de aluminio inicialmente amorfa. El volumen de este hidrato de óxido de aluminio es más grande que aquél del óxido de aluminio, de modo que los poros de la capa de óxido de aluminio se llenan y se cierran. Mediante esto se ha conseguido una buena estabilidad frente a la corrosión. Las piezas de construcción de aluminio oxidadas de manera anódica resisten, debido a su capa de óxido de aluminio, muchas sollicitaciones mecánicas y químicas. Debido al carácter anfótero de aluminio y óxido de aluminio se corroen capas de óxido anódicas sin embargo tanto en soluciones alcalinas, como también en soluciones ácidas. Las soluciones de este tipo se usan cada vez más en la limpieza de piezas de construcción de aluminio. Para proteger las capas de óxido de aluminio anódicas frente a un ataque de corrosión durante la limpieza, se cubre la superficie con revestimientos altamente transparentes. Especialmente son adecuadas las denominadas lacas de sol-gel a base de SiO₂. Tales sistemas de revestimiento se secan al horno tras la aplicación mediante inmersión, pulverización, laminado o vertido en un horno a temperaturas de hasta 300 °C. En este secado al horno se reticula el SiO₂, de modo que la capa puede desarrollar mediante esto sus propiedades protectoras.

Se ha mostrado que con la sollicitación de temperatura mediante el proceso de secado al horno se producen microgrietas que se producen debido a los coeficientes de dilatación térmicos distintos del cuerpo de aluminio y su capa de óxido de aluminio. Mediante las microgrietas que pueden observarse visualmente se altera el aspecto óptico de la pieza de construcción decorativa. Se ha mostrado que las capas de óxido de aluminio hidratadas, o sea compactadas con sollicitación térmica son más propensas a las grietas que las capas de óxido de aluminio no hidratadas, o sea no compactadas. Si se usan sin embargo capas de óxido de aluminio no compactadas, entonces pueden penetrar sistemas de revestimiento de bajo peso molecular completamente en la capa de óxido de aluminio porosa. Debido a ello se modifican sin embargo las propiedades ópticas de la pieza de construcción de aluminio de manera que se pierde la acción decorativa. Además, las piezas de construcción de aluminio anódicas, no compactadas pueden manipularse industrialmente sólo con dificultad debido a la estructura de superficie porosa y a la gran capacidad de absorción relacionada con esto.

40 Por el documento US 3440150 A se conoce un procedimiento, con el que se realiza una compactación parcial mediante hidratación de capas de óxido de aluminio porosas en piezas de aluminio. Las capas de óxido de aluminio se generan mediante anodización. Según esto se usa vapor o agua en ebullición. A continuación se realiza un revestimiento de superficie.

45 Por el documento US 965837 A se conoce un procedimiento de compactación que corresponde al documento US 3440150 A, sin embargo se realiza en este caso un revestimiento de superficie con silicatos.

50 Por el documento GB 1467184 A se conoce realizar, por medio de un tratamiento con agua, una hidratación y compactación de poros en la zona superior de una capa de óxido de aluminio anódica porosa. Se realiza un revestimiento por medio de selenio amorfo.

La invención se basa por tanto en el objetivo de evitar los inconvenientes mencionados anteriormente.

55 De acuerdo con la invención está previsto para solucionar este objetivo un procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se realiza la hidratación sólo en la zona de capa de superficie que se encuentra en el exterior, más delgada en comparación con el espesor de la capa de óxido de metal mediante interrupción del proceso de hidratación para la obtención de una capa de óxido de metal sólo parcialmente hidratada. Según esto, una pieza metálica de este tipo, que presenta una capa de óxido de metal que puede generarse en particular mediante anodización, no se hidrata "completamente", de modo que no se llenan completamente los poros de la capa de óxido, sino que éstos se cierran sólo en la zona de la superficie, o sea en la capa de superficie mencionada. La capa de superficie forma sólo una parte del espesor de toda la capa de óxido de metal. Con ello existe por tanto sólo una compactación o bien hidratación llevada a cabo parcialmente. Se ha mostrado que mediante esto se suprime la propensión a grietas que se produce en particular con sollicitación térmica. Con ello permanece el aspecto ópticamente atractivo, lo que se presenta en particular en piezas de aluminio. Debido al modo de proceder de acuerdo con la invención no penetra un material de revestimiento o sólo de manera insignificante en la capa de óxido de aluminio anódica, de modo que no se modifica

- 5 el aspecto óptico de este revestimiento o sólo de manera insignificante, de modo que no se pierden tampoco las propiedades decorativas de este revestimiento y con ello de la pieza de construcción. Está previsto que al agua, vapor o baño de agua usados para la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se añadan aditivos. En el caso de los aditivos se trata de policarbonatos, compuestos de polihidroxi, polihidroxicarboxilatos, polifosfonatos y/o ácidos policarboxílicos.
- Tal como se ha mencionado ya, es ventajoso cuando se genera la capa de óxido de metal mediante anodización. Por esto ha de entenderse en particular un procedimiento de tratamiento electrolítico.
- 10 La pieza metálica puede estar compuesta de metal puro o sin embargo de una aleación. En particular está previsto que en el caso de la pieza metálica se trate de una pieza de aluminio o pieza de aleación de aluminio con una capa de óxido de aluminio o bien capa de óxido de aleación de aluminio que forma la capa de óxido de metal.
- 15 Según un perfeccionamiento de la invención está previsto que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realice mediante compactación en caliente. Este proceso de compactación en caliente se realiza por consiguiente con sollicitación de temperatura y no se conduce de acuerdo con la invención hasta el final, de modo que esté compactada toda la capa de óxido de metal, sino sólo una capa de superficie de la capa de óxido de metal.
- 20 La hidratación que se lleva a cabo parcialmente puede realizarse preferentemente con agua caliente o con vapor caliente. En particular se aplica un baño de agua caliente.
- La hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza preferentemente con una temperatura inferior a 100 °C, en particular con una temperatura de 65 °C a 99 °C.
- 25 Si se realiza la hidratación en el baño de agua mencionado, entonces presenta el baño de agua una temperatura inferior a 100 °C, en particular una temperatura de 65 °C a 99 °C.
- 30 Según un perfeccionamiento de la invención está previsto que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realice a una temperatura inferior a 100 °C, en particular a una temperatura de 65 °C a 99 °C, y una duración inferior a 3 minutos de tiempo de tratamiento por μm de espesor de capa de la capa de óxido de metal. En particular puede estar previsto que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se extienda durante un tiempo de tratamiento de 0,5 a 120 minutos. Estos valores se aplican en particular para piezas de construcción de aluminio.
- 35 La pieza metálica parcialmente hidratada o bien su capa de óxido de metal parcialmente hidratada se dota preferentemente de un revestimiento de superficie. Según esto se trata en particular de un revestimiento de superficie transparente, en particular un revestimiento de superficie altamente transparente. Preferentemente puede aplicarse un revestimiento de superficie cerámico. Este revestimiento de superficie cerámico se forma como revestimiento cerámico delgado, es decir éste presenta un espesor de 0,2 a 7 μm , en particular de 0,5 a 5 μm . El revestimiento de superficie puede aplicarse mediante pulverización, laminado, vertido o inmersión, preferentemente con soporte electrostático. El revestimiento de superficie se cura en particular mediante calentamiento.
- 40 Como revestimiento de superficie se usan en particular dióxido de silicio o un revestimiento que presenta dióxido de silicio.
- 45 La capa de óxido de metal está hidratada sólo en la zona de una capa de superficie que se encuentra en el exterior, más delgada en comparación con su espesor mediante interrupción del proceso de hidratación para la obtención de una capa de óxido de metal sólo parcialmente hidratada. Como pieza metálica se encuentra una pieza de aluminio o pieza de aleación de aluminio. Su capa de óxido de aluminio o bien capa de óxido de aleación de aluminio es preferentemente una capa de óxido de aluminio o bien capa de óxido de aleación de aluminio anodizada. Sobre la superficie de esta capa se encuentra preferentemente un revestimiento cerámico, en particular un revestimiento cerámico delgado.
- 50 Los dibujos ilustran la invención por medio de un ejemplo de realización y en efecto muestra:
- 55 la figura 1 una vista en corte esquemática por una pieza de aluminio dotada de capa de óxido de aluminio anodizada y
- la figura 2 la pieza de aluminio de la figura 1 con capa de óxido de aluminio parcialmente hidratada y revestimiento cerámico delgado aplicado sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio.
- 60 En el procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal se ocupa a continuación de una pieza de aluminio que presenta una capa de óxido de aluminio.
- 65 El desarrollo del proceso en la anodización, hidratación y revestimiento, en particular un revestimiento con un sistema de sol-gel, se describe tal como sigue: la pieza de aluminio se desengrasa. Opcionalmente puede pulirse ésta mecánicamente antes del desengrasado. Tras el desengrasado se realiza un lavado. Si está previsto tras el

desengrasado opcionalmente un decapado, entonces se lava en primer lugar, entonces se decapa y finalmente se lava otra vez. Como lo siguiente se realiza un decapado ácido. En este punto puede estar previsto también: opcionalmente lavado, opcionalmente abrillantado químico o electroquímico, opcionalmente lavado, opcionalmente decapado alcalino, opcionalmente lavado, opcionalmente decapado ácido, realizándose todos o algunos de estos procesos sucesivamente o sólo uno de estos procesos.

A continuación se anodiza la pieza de aluminio, lo que se realiza en particular de manera electrolítica. Según se realiza un paso de lavado.

Ahora se realiza la hidratación sólo en la zona de una capa de superficie que se encuentra en el exterior, más delgada en comparación con el espesor de la capa de óxido de aluminio mediante interrupción del proceso de hidratación para la obtención de una capa de óxido de aluminio sólo parcialmente hidratada. El procedimiento de hidratación se realiza en un baño de agua caliente a una temperatura de 65 °C a 99 °C y una duración de tratamiento inferior a 3 minutos por μm de la capa de óxido de aluminio. Se añaden al baño de agua aditivos tales como policarbonatos, compuestos de polihidroxi, polihidroxicarboxilatos, polifosfonatos y/o ácidos policarboxílicos. A continuación se dota la superficie de la pieza de aluminio sólo parcialmente hidratada con un revestimiento de superficie cerámico con un espesor de 0,5 a 5 μm . A continuación se reticula el revestimiento mediante un tratamiento térmico, en particular en el intervalo de 150 a 300 °C. En el caso del revestimiento se trata de un sistema de sol-gel o de otros sistemas de laca de bajo peso molecular. El revestimiento de superficie presenta en particular dióxido de silicio.

Se ha mostrado en particular que mediante el modo de proceder de acuerdo con la invención se ha suprimido de maneja eficaz la formación de grietas durante el secado al horno del revestimiento.

La figura 1 muestra un corte por la pieza de aluminio 1 mencionada, que presenta una capa de óxido de aluminio 2. El espesor de la capa de óxido de aluminio 2 está caracterizado con D. Puede distinguirse que la capa de óxido de aluminio 2 presente una pluralidad de poros 4 abiertos en la superficie 3. La capa de óxido de aluminio 2 de la pieza de aluminio 1 se generó mediante anodización, o sea tratamiento electrolítico.

A partir de la figura 2 puede distinguirse que la pieza de aluminio 1 de la figura 1 está parcialmente hidratada. El tratamiento se realizó en un baño de agua caliente y no se condujo hasta el final, sino que se interrumpió. Mediante esto no se han llenado ni se han cerrado completamente los poros 4, sino que la hidratación ha tenido lugar sólo en la zona de una capa de superficie 5 de la capa de óxido de aluminio 2 de manera que los poros 4 se llenan y se cierran sólo en la zona superior, sin embargo se encuentran ahora como antes dentro de la capa de óxido de aluminio 2, ahora sin embargo con longitud acortada. La capa de óxido de aluminio 2 se compone por consiguiente de una capa base 6 que presenta poros 4 de espesor X y la capa de superficie 5 hidratada, externa, que se encuentra sobre ésta de espesor Y. Se aplica: $D = X + Y$.

A continuación se aplicó sobre la superficie 3 de la capa de óxido de aluminio 2 parcialmente hidratada – de acuerdo con la figura 2 – un revestimiento de superficie 7. Según esto se trata de un revestimiento de superficie cerámico delgado, que – debido a los poros 4 cerrados – no puede penetrar o sólo de manera insignificante en la capa de óxido de aluminio 2 parcialmente hidratada. Mediante tratamiento térmico se reticuló la capa de superficie 7 cerámica aplicada. El revestimiento de superficie tiene un espesor de 5 a 7 μm y presenta SiO_2 .

En particular está previsto usar el procedimiento de acuerdo con la invención en piezas de aluminio para la construcción de vehículos. Así es posible en particular formar por ejemplo molduras y similares por medio de las etapas de procedimiento mencionadas de manera ópticamente muy sugerente. El procedimiento puede usarse además para objetos domésticos, por ejemplo moldes para pasteles, ollas, sartenes y similares. Como material de revestimiento se usa un sistema de sol-gel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidratación de piezas metálicas que presentan capas de óxido de metal porosas, en el que se realiza la hidratación sólo en la zona de una capa de superficie que se encuentra en el exterior, más delgada en comparación con el espesor de la capa de óxido de metal mediante interrupción del proceso de hidratación para la obtención de una capa de óxido de metal sólo parcialmente hidratada, caracterizado por que al agua, vapor o baño de agua usados para la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se añaden aditivos, en el que se usan como aditivos policarbonatos, compuestos de polihidroxi, polihidroxicarboxilatos, polifosfonatos y/o ácidos policarboxílicos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de óxido de metal se genera mediante anodización.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usa una pieza metálica que está compuesta de metal puro o que está compuesta de una aleación.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como pieza metálica se usa una pieza de aluminio o pieza de aleación de aluminio con una capa de óxido de aluminio o bien capa de óxido de aleación de aluminio que forma la capa de óxido de metal.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza mediante compactación en caliente.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza con agua caliente o vapor caliente.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza en un baño de agua caliente.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza con una temperatura <100 °C, en particular con una temperatura de 65 °C a 99 °C.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza en un baño de agua con una temperatura < 100 °C, en particular con una temperatura de 65 a 99 °C.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se realiza a una temperatura <100 °C, en particular a una temperatura de 65 a 99 °C, y una duración inferior a tres minutos de tiempo de tratamiento por μm de espesor de capa de la capa de óxido de metal.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la hidratación que se lleva a cabo parcialmente se extiende durante un tiempo de tratamiento de 0,5 a 120 minutos.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de óxido de metal parcialmente hidratada se dota de un revestimiento de superficie.
- 50 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usa un revestimiento de superficie transparente, en particular un revestimiento de superficie altamente transparente.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se aplica un revestimiento de superficie cerámico.
- 55 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento de superficie cerámico se aplica hasta obtener un espesor de 0,2 a 7 μm , en particular de 0,5 a 5 μm para la generación de un revestimiento cerámico delgado.
- 60 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento de superficie se aplica mediante pulverización, laminado, vertido o inmersión, preferentemente con soporte electrostático.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento de superficie se cura mediante calentamiento.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usa un revestimiento de superficie que presenta dióxido de silicio o está compuesto de dióxido de silicio.

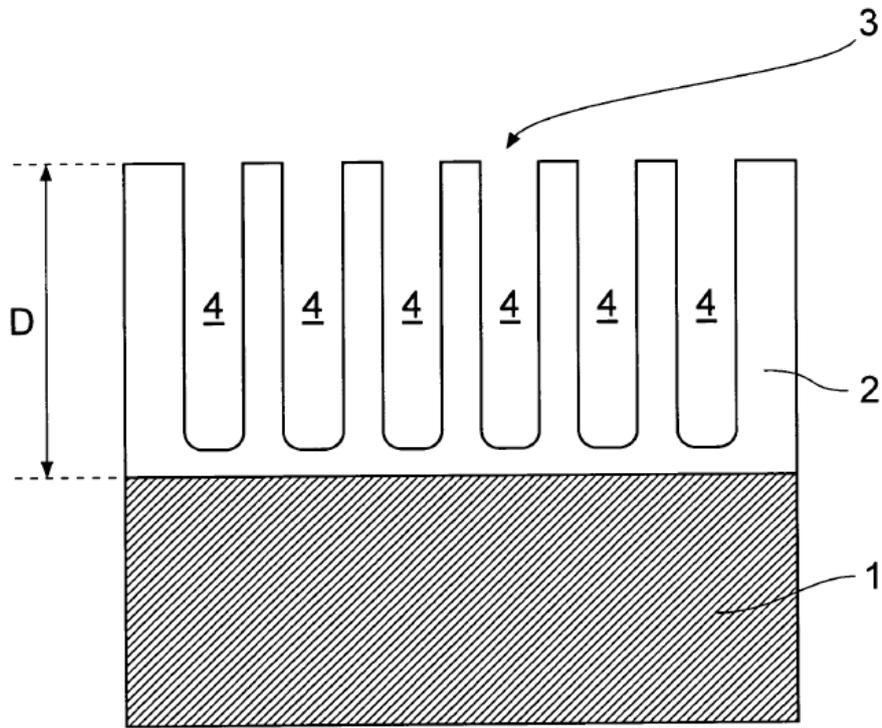


Fig. 1

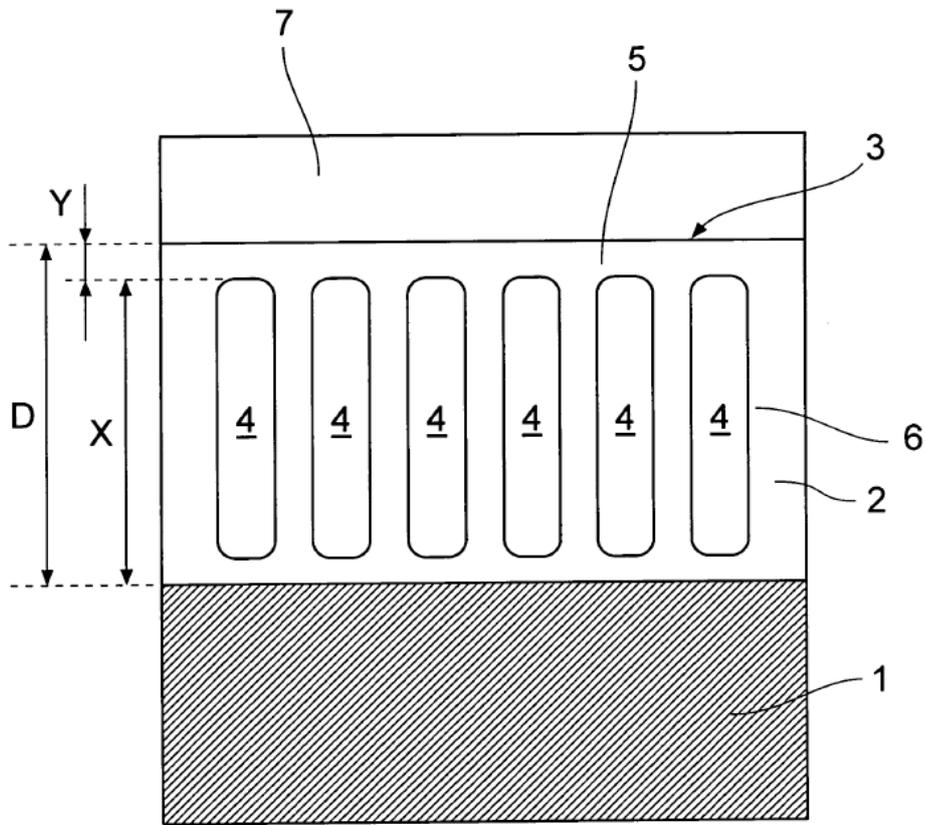


Fig. 2