

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 541**

51 Int. Cl.:

C25D 11/08 (2006.01)

C25D 11/16 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

C25D 11/38 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2013 PCT/EP2013/052686**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2013 E 13703427 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2812467**

54 Título: **Procedimiento de anodización de piezas de aleación de aluminio**

30 Prioridad:

10.02.2012 FR 1251273

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

06.05.2019

73 Titular/es:

MECAPROTEC INDUSTRIES (100.0%)

34 Boulevard Joffrey

31600 Muret, FR

72 Inventor/es:

BARES, PIERRE;

GAZEAU, CÉLINE;

STEPHAN, CÉDRIC;

PEDELMAS, DAVID;

ROSSIGNOL, CLAUDE;

BRUET, SYLVAIN;

BRUCELLE, OLIVIER;

DEDIEU, PAUL;

COMBES, PHILIPPE;

ARURAUULT, LAURENT y

TURQ, VIVIANE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 541 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de anodización de piezas de aleación de aluminio

5 La presente invención se incluye en el campo del tratamiento de superficie de piezas de aluminio o de aleación de aluminio, dirigido a mejorar sus propiedades de resistencia a la corrosión. Más en particular, se refiere a un procedimiento de anodización de una pieza de aluminio o una de sus aleaciones, así como a un procedimiento más general de tratamiento de superficie de dicha pieza llevando a cabo dicho procedimiento de anodización seguido de una etapa de sellado.

10 Las piezas de aleación de aluminio destinadas a usarse en el sector aeronáutico, o en otros sectores en los que pueden ser expuestas a riesgos de corrosión pudiendo resultar problemáticas, en general reciben, antes de su aplicación, un tratamiento de superficie dirigido a protegerlas contra la corrosión.

15 Una de las técnicas más extendidas para este fin es la anodización, llamada también oxidación anódica, que consiste en formar en la superficie de la pieza una capa porosa de óxidos/hidróxidos de aluminio, llamada capa anódica, por aplicación de una corriente a la pieza sumergida en un baño electrolítico que contiene un electrolito de tipo ácido fuerte, constituyendo la pieza el ánodo del dispositivo electrolítico. La capa anódica así formada en la superficie de la pieza, después de ser sometida a un tratamiento posterior de sellado, protege a la pieza contra la corrosión. Esta capa anódica constituye también un soporte para la fijación de sistemas de pintura convencionales.

20 Los baños electrolíticos usados actualmente para la anodización de piezas de aleación de aluminio, que producen los rendimientos más ventajosos en términos, en concreto, de protección contra la corrosión de la pieza, fijación mecánica de revestimientos de pintura en la superficie de la pieza y reducción de fatiga, están formados a base de cromo hexavalente. Sin embargo, las sustancias químicas que contienen cromo hexavalente resultan ser nocivas para la salud y el medio ambiente.

25 Con el fin de evitar el uso de sustancias basadas en cromo hexavalente para la anodización de piezas de aleación de aluminio, se han propuesto en la técnica anterior procedimientos de anodización que usan otros ácidos fuertes en el baño electrolítico, y en particular ácido sulfúrico. Ninguno de dichos baños presenta, sin embargo, rendimientos satisfactorios en términos a la vez de protección de la pieza contra la corrosión, adherencia de sistemas de pintura convencionales sobre la pieza, y reducción de fatiga de la pieza. Estos rendimientos resultan ser especialmente insuficientes con respecto a los requisitos impuestos en el campo aeronáutico.

30 Los documentos DE 42 13535, US 2004/050709, FR 1452852, EP 0232211 y la publicación de Tharp y Tyminski en *Plating*, 1968, 55:6, 580-583, describen, por ejemplo, dichos procedimientos de oxidación anódica de piezas de aleación de aluminio, que comprenden la inmersión de la pieza en un baño que contiene ácido sulfúrico, y la aplicación de una tensión a este baño.

El documento de Erin Beck, en *Proceedings 2003 AESF/EPA Conference for Environmental & Process Excellence*, describe procedimientos de oxidación anódica de piezas de aleación de aluminio, usando también baños de anodización que contienen ácido sulfúrico.

35 La presente invención se dirige a remediar los inconvenientes de los procedimientos de anodización de piezas de aleación de aluminio de la técnica anterior, en concreto los expuestos anteriormente, proponiendo un procedimiento que no usa ninguna sustancia nociva, en concreto basada en cromo hexavalente, pero que presenta rendimientos al menos equivalentes a los procedimientos de la técnica anterior que usan cromo hexavalente, en particular en términos de resistencia de la corrosión de la pieza tratada, reducción de fatiga de la pieza y adherencia de sistemas de pintura convencionales sobre su superficie.

40 Los autores de la presente invención ahora han descubierto que un procedimiento de anodización de tipo sulfúrico, llevado a cabo en condiciones particulares, permitiría alcanzar estos objetivos.

45 Se ha propuesto por lo tanto según la presente invención, un procedimiento de anodización de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio como se define en la reivindicación 1, según el cual la pieza se sumerge en un baño acuoso que consiste esencialmente en ácido sulfúrico en una concentración comprendida entre 150 y 250 g/l y mantenido a una temperatura constante comprendida entre 5 y 25°C. Se entiende por que consiste esencialmente en ácido sulfúrico, el hecho de que el baño no contiene ninguna otra sustancia electrolítica activa, en concreto ácido fuerte, en cantidad suficiente para intervenir en la anodización. El baño no contiene en concreto ácido fosfórico, bórico, crómico o tartárico, o solamente en trazas.

50 Este procedimiento según la invención se caracteriza por la aplicación a la pieza sumergida en el baño, de una tensión continua según un perfil de tensión que consiste en un aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, a una velocidad comprendida entre 1 y 6 V/min, y después mantenimiento de la tensión a un valor de tensión llamado meseta comprendido entre 12 y 20 V durante un tiempo adecuado para obtener en la superficie de la pieza una capa anódica, de óxidos/hidróxidos de aluminio, de espesor comprendido entre 3 y 5 μm , estando comprendida dicha duración entre 5 y 30 minutos.

55

Dicha capa anódica presenta propiedades de adherencia a la pintura y de resistencia a la corrosión después de sellado equivalentes a las de las capas anódicas obtenidas por los procedimientos de anodización crómica de la técnica anterior, pero sin usar sustancias basadas en cromo hexavalente.

5 Este resultado se obtiene además ventajosamente con un espesor pequeño de la capa anódica, es decir inferior o igual a 5 μm , cuando los procedimientos de anodización sulfúrica llamados estándar propuestos en la técnica anterior requieren, para conseguir rendimientos aceptables, que siguen siendo menores que los del procedimiento según la invención, formar sobre la pieza una capa anódica de espesor muy superior, típicamente entre 8 y 12 μm . En esto, el procedimiento según la invención presenta una ventaja adicional, que es liberarse de problemas de redimensionamiento y de reducción de fatiga generados por los procedimientos de anodización sulfúrica convencionales de la técnica anterior.

10 En realizaciones particulares de la invención, el perfil de tensión aplicado a la pieza consiste en un aumento de tensión a una velocidad comprendida entre 1 y 6 V/min hasta alcanzar el valor de tensión llamado de meseta comprendido entre 12 y 20 V, y después mantenimiento de la tensión a dicho valor de tensión de meseta durante un tiempo adecuado para obtener en la superficie de la pieza una capa anódica, de óxidos/hidróxidos de aluminio, de espesor comprendido entre 3 y 5 μm .

15 En diferentes realizaciones, el perfil de tensión aplicado a la pieza consiste en una pluralidad de fases de aumento de tensión, de las cuales al menos una se lleva a cabo a una velocidad comprendida entre 1 y 6 V/min, y que pueden estar separadas de dos en dos por una etapa durante la cual la tensión se mantiene temporalmente en un valor fijo, antes de llevar a cabo la fase final de mantenimiento de la tensión en un valor de tensión de meseta comprendido entre 12 y 20 V.

20 Es competencia del experto en la técnica la determinación de la duración del mantenimiento de la tensión en el valor de meseta, para obtener el espesor de la capa anódica deseado sobre la pieza, en función en concreto de las características de la aleación particular y las condiciones de aplicación posteriores de la pieza.

25 Según la invención, la tensión se mantiene en el valor de meseta durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos, en función de la aleación de aluminio y del espesor de la capa anódica deseado.

Según una característica ventajosa de la invención, en términos de rendimientos de protección de la pieza contra la corrosión, la velocidad de aumento de tensión es igual a 3 V/min.

30 Preferiblemente, el valor de la tensión de meseta está comprendido entre 14 y 16 V. Es competencia del experto en la técnica la determinación del valor de la tensión óptima dentro de este intervalo, en función en concreto de las características de la aleación que constituye la pieza.

En cuanto a la concentración de ácido sulfúrico en el baño preferiblemente está comprendida entre 180 y 220 g/l, por ejemplo es igual a 200 g/l.

En realizaciones de la invención, la temperatura del baño está comprendida entre 15 y 25°C, preferiblemente entre 18 y 20°C, y por ejemplo es igual a 19°C.

35 Todos estos parámetros preferibles aseguran el mejor rendimiento del baño desde el punto de vista de las propiedades de la capa anódica formada en la superficie de la pieza.

La pieza se puede someter a una etapa de preparación de la superficie por desengrasado y/o decapado previamente a la inmersión en el baño, para eliminar las grasas, suciedad y óxidos presentes en su superficie.

Esta etapa previa de preparación de la superficie puede consistir en una o varias de las siguientes operaciones:

40 - desengrasado con disolvente, para disolver las grasas presentes en la superficie de la pieza. Esta operación se puede llevar a cabo por inmersión, aspersion o cualquier otra técnica conocida en sí misma. Se puede llevar a cabo por ejemplo por inmersión en Methoklone o acetona, a una temperatura inferior a 42°C, durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 3 minutos;

45 - desengrasado alcalino, para disolver grasas presentes en la superficie de la pieza. Esta operación se puede llevar a cabo por inmersión, aspersion o cualquier otra técnica conocida en sí misma. Se puede llevar a cabo por ejemplo por inmersión en una mezcla de TURCO 4215 NCLT (Henkel), de 40 a 60 g/l, y el aditivo TURCO 4215 (Henkel), de 5 a 20 g/l, a una temperatura comprendida entre 50°C y 70°C, durante un tiempo comprendido entre 10 y 30 minutos;

50 - decapado alcalino, para disolver los óxidos formados de manera natural en la superficie de la pieza. Esta operación se puede llevar a cabo por inmersión, aspersion o cualquier otra técnica conocida en sí misma. Se puede llevar a cabo por ejemplo por inmersión en una solución de hidróxido de sodio de 30 a 70 g/l, a una temperatura comprendida entre 20°C y 60°C, durante un tiempo comprendido entre 10 segundos y 2 minutos. Al finalizar esta operación, la pieza está recubierta de una capa pulverulenta formada de productos de oxidación de compuestos

intermetálicos, que conviene eliminar mediante una etapa de decapado ácido;

5 - decapado ácido, para disolver los óxidos formados de manera natural en la superficie de la pieza, y/o la capa de oxidación formada en la superficie de la pieza durante la etapa de decapado alcalino. Esta operación se puede llevar a cabo por inmersión, aspersion o cualquier otra técnica conocida en sí misma. Se puede llevar a cabo por ejemplo por inmersión en una solución de SMUT-GO NC (Henkel) de 15 a 25 % en v/v, a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos; o inmersión en una solución de ARDROX 295GD (Chemetall) de 15 a 30 % en v/v, a una temperatura comprendida entre 10 y 30 °C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos.

10 Los lavados intercalados, en concreto con agua, se realizan preferiblemente entre las sucesivas etapas anteriores, y antes del tratamiento de la pieza por anodización.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento más general de tratamiento de la superficie de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, según el cual se somete la pieza a un procedimiento de anodización que satisface una o varias de las características anteriores, y después a una etapa de sellado de la capa anódica formada entonces sobre la pieza.

15 La etapa de sellado de la capa anódica porosa puede ser de cualquier tipo conocida por el experto en la técnica. Por ejemplo, se puede tratar de un sellado hidrotérmico, un sellado en caliente con sales de cromo hexavalente o con sales de níquel, etc. Los procedimientos de sellado que no usan ninguna sustancia nociva para el medio ambiente y/o la salud son particularmente preferidos en el marco de la invención.

20 En realizaciones ventajosas de la invención, esta etapa de sellado comprende la inmersión de la pieza en un baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante, de temperatura comprendida entre 20 y 80°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, más particularmente entre 35 y 45°C, y/o la inmersión de la pieza en agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C, y pH por ejemplo comprendido entre 4,5 y 8.

Se entiende en la presente descripción, en su forma clásica, por cromo trivalente el cromo en el estado de oxidación +3. Se entiende por cromo hexavalente cromo en el estado de oxidación +6.

25 El compuesto oxidante puede ser de cualquier tipo conocido en sí mismo para los baños de sellado posteriores a la anodización del aluminio o sus aleaciones. Los compuestos que no presentan efecto nocivo para el medio ambiente son particularmente preferidos en el marco de la invención. Son ejemplos no limitantes de dichos compuestos oxidantes, sustancias basadas en fluoruros tales como el fluoruro de amonio o fluoro-circonato de potasio K_2ZrF_6 , permanganato, tales como el permanganato potásico, peróxido de hidrógeno H_2O_2 , etc. La concentración de compuesto oxidante en el baño puede estar comprendida en concreto entre 0,1 y 50 g/l.

La sal de cromo trivalente y el compuesto oxidante presentes en el baño pueden estar constituidos por dos compuestos diferentes, o por uno solo y el mismo compuesto capaz de asegurar el solo las dos funciones de inhibición de la corrosión y oxidación, por ejemplo, por fluoruro de cromo trivalente CrF_3 .

35 La sal de cromo trivalente se puede llevar en cualquier forma clásica en sí misma para tratamientos de sellado posteriores a la anodización del aluminio, en concreto en forma de fluoruro, cloruro, nitrato, acetato, acetato-hidróxido, sulfato, sulfato de potasio, etc., del cromo trivalente, por ejemplo, $CrF_3 \cdot xH_2O$, $CrCl_3 \cdot xH_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $(CH_3CO_2)_2Cr \cdot xH_2O$, $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2 \cdot xH_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $CrK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, etc.

En realizaciones preferidas de la invención, la sal de cromo trivalente presente en el baño es un fluoruro. Se trata, por ejemplo, de trifluoruro de cromo CrF_3 .

40 En realizaciones particulares de la invención, la etapa de inmersión en el baño acuoso cumple uno o varios de los siguientes parámetros de trabajo:

- la temperatura del baño está comprendida entre 20 y 80°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, más preferiblemente entre 35 y 60°C, y preferiblemente entre 35 y 45°C, por ejemplo, es igual a 40°C;

- el pH del baño está comprendido entre 3 y 4,5, preferiblemente entre 3 y 4, por ejemplo, es igual a 3,5;

45 - la duración de la inmersión en el baño está comprendida entre 5 y 40 minutos, preferiblemente entre 10 y 30 minutos, por ejemplo, es igual a 15 o 20 minutos.

La concentración de sal de cromo trivalente en el baño está comprendida preferiblemente entre 0,5 y 50 g/l.

La inmersión de la pieza en el agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C se puede llevar a cabo con una duración de la inmersión comprendida entre 10 y 60 minutos, de acuerdo con los parámetros de trabajo de los procedimientos de sellado tradicionales llamados hidrotérmicos.

50 En realizaciones particulares de la invención, la etapa de sellado comprende la inmersión de la pieza sucesivamente en el baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante, y en el baño de agua a una

temperatura comprendida entre 98 y 100°C. Estas etapas se pueden llevar a cabo en cualquier orden, y en concreto pueden estar separadas por uno o varios lavados con agua intercalados.

5 Por ejemplo, la etapa de sellado puede comprender la inmersión de la pieza en el baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante, y después, tras lavado(s) opcional(es), en el agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C. De otro modo, la etapa de sellado puede comprender la inmersión de la pieza en el agua a una temperatura de 98 a 100°C, y después, tras lavado(s) opcional(es), en el baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante.

10 Las características y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la luz de los ejemplos de aplicación a continuación, proporcionados solo a modo ilustrativo y no limitantes de la invención, con el apoyo de las figuras 1A a 1E, que muestran micrografías de capas anódicas formadas en la superficie de piezas de aluminio por, figura 1A, anodización crómica (OAC), figura 1B, anodización sulfúrica estándar (OAS estándar), figura 1C, anodización sulfotartárica (OAST), figura 1D, anodización sulfobórica (OASB) y figura 1E, anodización según una realización de la invención.

Ejemplo 1

15 1.1. Procedimientos de anodización de piezas de aleación de aluminio

Piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado de tamaño 120x80x2 mm, se tratan por anodización siguiendo los métodos siguientes.

En primer lugar, se llevan a cabo sucesivamente etapas de preparación de la superficie de la pieza:

20 - desengrasado alcalino, por inmersión de la pieza en una mezcla de TURCO 4215 NCLT 50 g/l, y el aditivo TURCO 4215 10 g/l, a una temperatura de 60°C, durante 20 minutos;

- lavados con agua;

- decapado ácido, por inmersión de la pieza en una solución de SMUT-GO NC al 19% en v/v, a una temperatura de 20°C, durante 5 min;

- lavados con agua.

25 Las piezas a continuación se someten a un procedimiento de anodización de acuerdo con una realización de la invención, de la siguiente forma.

Se prepara un baño por dilución de una solución de ácido sulfúrico en agua para obtener una concentración de ácido sulfúrico de 200 g/l, excluyendo cualquier otro compuesto. Este baño se lleva y se mantiene a una temperatura de 19°C.

30 La pieza se sumerge en el baño, y se le aplica una tensión continua según el siguiente perfil de tensión: aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, a una velocidad de 3 V/min, hasta un valor llamado meseta de 16 V. La tensión se mantiene en el valor de meseta durante 16 minutos.

Se forma en la superficie de la pieza una capa anódica de óxido/hidróxido de aluminio de espesor de aproximadamente 4 a 5 µm.

35 A modo de ejemplos comparativos, se han anodizado piezas idénticas que se han sometido a las mismas operaciones de preparación de la superficie, según los métodos convencionales de anodización crómica (OAC), anodización sulfúrica estándar (OAS estándar), anodización sulfotartárica (OAST), y anodización sulfobórica (OASB).

Los parámetros de trabajo para la OAS estándar, OAST, OASB y OAC se indican en la siguiente tabla 1.

	OAS estándar	OAST	OASB	OAC
Composición del baño	H ₂ SO ₄ : 200 g/l	H ₂ SO ₄ : 40 g/l C ₄ H ₆ O ₆ : 80 g/l	H ₂ SO ₄ : 45 g/l H ₃ BO ₃ : 8 g/l	CrO ₃ : 60 g/l C ₂ H ₂ O ₄ : 2 g/l
Temperatura del baño (°C)	16 - 20	36 - 39	25 - 28	38 - 42
Aumento de tensión (V/min)	3,4	2,8	5,3	4
Tensión y tiempo de meseta	17 V 40 min	14 V 25 min	15 V 23 min	20 V 50 min

Espesor de la capa anódica formada sobre la pieza (µm)	8 a 10	2 a 5	1 a 3	3 a 5
--	--------	-------	-------	-------

Tabla 1 - Parámetros de trabajo usados para los diferentes procedimientos de anodización de la técnica anterior OAS estándar, OAST, OASB y OAC

Las diferentes piezas así obtenidas se someten a los siguientes ensayos:

1.2. Análisis morfológico de la capa anódica

5 Se ha realizado un análisis morfológico de la capa anódica formada en la superficie de cada una de las piezas así tratadas, por microscopio electrónico de efecto de campo (MEB-FEG). Las micrografías se muestran en las figuras 1A a 1E. La figura 1E que corresponde a la capa anódica obtenida por un procedimiento según una realización de la invención, muestra una morfología homogénea en el espesor de la capa, con ausencia de microprecipitados procedentes del sustrato dentro de la capa. A partir de las observaciones micrográficas, se han medido los diámetros de poros para cada una de las capas anódicas y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Procedimiento de anodización	OAC	OAST	OASB	Anodización según la invención
Diámetro de poros de la capa anódica (nm)	20-30	5-10	5-10	10-20

Tabla 2 - Diámetro de poros de la capa anódica formada sobre las piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado en función del procedimiento de anodización usado

15 Se observa en esta tabla que la morfología de la capa anódica formada sobre las piezas por el procedimiento según una realización de la invención, se aproxima a la de una capa obtenida por anodización crómica, en comparación con los otros procedimientos de anodización que usan ácido sulfúrico propuestos por la técnica.

1.3. Ensayos de reducción de fatiga

Las diferentes piezas anodizadas se someten a un ensayo de fatiga con el fin de evaluar la reducción de fatiga ligada a la formación de la capa anódica sobre su superficie. Los parámetros del ensayo de fatiga son los siguientes:

- sollicitación: flexión rotativa
- 20 - temperatura: 20°C
- R = -1
- Frecuencia: 100 Hz
- Kt = 1,035
- tipo de probetas: FFRT16
- 25 - número de probetas: 12

Los resultados de este ensayo, en términos de límite de fatiga y reducción con respecto a piezas no anodizadas, para las piezas tratadas por el procedimiento según una realización de la invención y por diferentes procedimientos convencionales, se muestran en la siguiente tabla 3.

	Pieza no tratada	Pieza tratada por OAC	Pieza tratada por OAS estándar	Pieza tratada por anodización de acuerdo con la invención
Límite de fatiga (10 ⁷ ciclos) 90 % de supervivencia (MPa)	147	120	107	136
Reducción	Referencia	- 22,5 %	- 37 %	- 8 %

30 Tabla 3 - Reducción de fatiga evaluada por un ensayo de fatiga para piezas de aleación de aluminio 2024 T3 en función del procedimiento de anodización usado

35 Estos resultados demuestran claramente que la reducción de fatiga generada por el procedimiento según una realización de la invención es significativamente inferior a la generada por los procedimientos de anodización convencionales, bien se trate de la anodización sulfúrica estándar (OAS) así como también de la anodización crómica (OAC), para un espesor equivalente de la capa anódica. Las piezas tratadas por el procedimiento de anodización de acuerdo con una realización de la invención presentan claramente una mejor resistencia a los esfuerzos que las tratadas por los procedimientos de anodización de la técnica anterior. En particular, en comparación con la anodización sulfúrica estándar, permiten un aligeramiento de las estructuras en las que se usan. Estas piezas además pueden reemplazar ventajosamente a las piezas tratadas por anodización crómica ya usadas,

en concreto en aeronaves, sin que sea necesario realizar un redimensionamiento.

1.4. Ensayos de adherencia de revestimientos de pinturas

Piezas anodizadas por el procedimiento según una realización de la invención, como se ha indicado antes, se someten a ensayos de adherencia de sistemas de pintura convencionales.

5 Se ensayan dos sistemas de pintura: un sistema basado en epoxi hidrosoluble (P60 + F70) y un sistema basado en poliuretano basado en disolvente (PAC33 + PU66). Los ensayos se llevan a cabo según la norma ISO 2409, para la adherencia seca, después de secado del sistema de pintura, y para la adherencia húmeda: después de secado del sistema de pintura, las muestras se sumergen en agua desmineralizada durante 14 días, y después se secan antes de realizar el ensayo de adherencia siguiendo la norma.

10 Los resultados se muestran en la siguiente tabla 4.

Sistema de pintura		Adherencia seca	Adherencia húmeda
Base de disolvente	PAC33	Grado 0	-
	PAC33 + PU66	Grado 0	Grado 0
Base hidrosoluble	P60	Grado 0	-
	P60 + F70	Grado 0	Grado 0

Tabla 4 - Resultados de ensayos de adherencia de dos sistemas de pintura sobre piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por un procedimiento según una realización de la invención

A modo de comparación, se llevan a cabo ensayos similares en piezas tratadas por anodización sulfúrica estándar (OAS estándar) como se ha indicado antes. Los resultados de estos ensayos se indican en la siguiente tabla 5.

Sistema de pintura		Adherencia seca	Adherencia húmeda
Base de disolvente	PAC33	Grado 0	-
	PAC33 + PU66	Grado 0	Grado 1
Base hidrosoluble	P60	Grado 1	-
	P60 + F70	Grado 1	Grado 2

15 Tabla 5 - Resultados de ensayos de adherencia de dos sistemas de pintura sobre piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por un procedimiento de anodización sulfúrica estándar

20 Estos resultados muestran que las piezas tratadas por el procedimiento según una realización de la invención presentan una adherencia a los sistemas de pinturas, bien sean de tipo hidrosoluble o basados en disolvente, equivalente a la de las tratadas por los procedimientos de anodización convencionales OAST y OASB, que presentan también, como es conocido, resultados que se expresan en Grado 0 en los ensayos de adherencia anteriores. Esta adherencia, tanto para uno como para el otro de los dos sistemas de pintura, es muy superior a la obtenida por el procedimiento de anodización sulfúrica estándar propuesto en la técnica anterior.

1.5. Resistencia a la corrosión después de sellado

25 Las piezas tratadas por el procedimiento según una realización de la invención, por OAC, OAST o OASB, como se ha indicado antes, se someten a un procedimiento de sellado C1 de acuerdo con la siguiente realización de la invención:

- inmersión en un baño acuoso de composición: CrF_3 : 6 g/l y K_2ZrF_6 : 1 g/l, en agua, a un pH de 3,5 y una temperatura de 40°C, durante 15 minutos,
- después inmersión en agua a un pH de 6,5, a una temperatura de 98°C, durante 40 minutos.

30 A modo de ejemplos comparativos, las piezas anodizadas se someten también a los siguientes diferentes procedimientos de sellado convencionales: sellado hidrotérmico, sellado en caliente con sales de cromo hexavalente, sellado en caliente con sales de níquel, siguiendo las condiciones de trabajo indicadas en la siguiente Tabla 6.

	Sellado hidrotérmico	Sellado con sales de cromo VI	Sellado con sales de níquel

ES 2 711 541 T3

Composición	H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇ : 30 mg/l	(CH ₃ COO) ₂ Ni: 10 g/l
pH	6,5	6	5,5
Temperatura (°C)	98	98	98
Duración de la inmersión (min)	40	20	30

Tabla 6 - Parámetros de trabajo usados para los diferentes procedimientos de sellado

Se obtiene, sobre cada pieza tratada, un capa anódica sellada.

Las piezas así tratadas se someten a un ensayo de exposición a niebla salina según la norma ISO 9227.

5 Los primeros resultados medios aproximados, obtenidos en un pequeño número de piezas se muestran en la siguiente tabla 7.

Tipo de anodización	Exposición a niebla salina (aparición de la 1ª picadura de corrosión) (h)			
	Tipo de sellado			
	Sellado hidrotérmico	Sellado con sales de cromo VI	Sellado con sales de níquel	Sellado C1
OAC	300	1500	-	-
OAST	96	1300	450	550
OASB	96	1000	336	450
Anodización según la invención	300	1500	850	1600

Tabla 7 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, llevándose a cabo la anodización por un procedimiento según una realización de la invención o por procedimientos de anodización de la técnica anterior

10 Los resultados medios más precisos relativos a la aparición de las primeras picaduras de corrosión (más precisamente de la 1ª picadura de corrosión ("1^a")) y la generalización de la corrosión ("G^{on}"), obtenidos en una serie de piezas más importantes, se muestran en la siguiente tabla 8.

Tipo de anodización	Exposición a niebla salina (h)							
	Tipo de sellado							
	Sellado hidrotérmico		Sellado con sales de cromo VI		Sellado con sales de níquel		Sellado C1	
	1ª	G ^{on}	1ª	G ^{on}	1ª	G ^{on}	1ª	G ^{on}
OAC	336	1056	1320	2136	-	-	-	-
OAST	72	192	1176	1368	336	840	480	1344
OASB	48	168	912	1056	288	744	384	1128
Anodización según la invención	312	1008	1296	2064	792	1344	1488	2520

Tabla 8 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, llevándose a cabo la anodización por un procedimiento según una realización de la invención o por procedimientos de anodización de la técnica anterior

15 Estos resultados demuestran claramente que el procedimiento de anodización según una realización de la invención, seguido de una etapa de sellado, cualquiera que sea el tipo, permite conferir a la pieza tratada una resistencia a la corrosión al menos equivalente a la obtenida por los procedimientos de anodización convencionales seguidos del mismo sellado.

En particular, el procedimiento de anodización según una realización de la invención presenta rendimientos de

anticorrosión equivalentes a una anodización crómica (OAC) asociada con un sellado hidrotérmico o un sellado en caliente con sales de cromo hexavalente, y muy superiores a las anodizaciones diluidas sulfotartárica (OAST) o sulfobórica (OASB).

5 Esta capacidad de la capa anódica formada por el procedimiento según la invención de ser sellada durante un tratamiento posterior para aportar propiedades de resistencia a la corrosión, se podría explicar en concreto por su morfología de poros de tamaño superior a 10 nm, que facilita su hidratación durante un sellado hidrotérmico por ejemplo, produciendo la obturación de los poros y una protección contra la corrosión por efecto de capa barrera.

10 Finalmente se observa que la combinación particular del procedimiento de anodización según una realización de la invención, con el procedimiento de sellado C1 según una realización de la invención, permite obtener resultados en términos de resistencia a la corrosión de la pieza tratada, que son claramente superiores a los obtenidos por cualquier otra combinación de anodización/sellado.

Ejemplo 2

Se varían diferentes parámetros del procedimiento de anodización según la invención con respecto al ejemplo 1 anterior.

15 2.1. Variantes en la concentración de ácido sulfúrico

20 Piezas de aleación de aluminio similares a las del ejemplo 1, que se han sometido previamente a las etapas de preparación de la superficie como se indica en el ejemplo 1 anterior, se someten a un procedimiento de anodización según la invención por inmersión en un baño a 19°C que contiene ácido sulfúrico en una concentración de 150 o 250 g/l, con exclusión de cualquier otro compuesto. A continuación, se aplica a cada pieza una tensión continua según el siguiente perfil de tensión: aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, a una velocidad de 6 V/min, hasta un valor llamado meseta de 16 V. La tensión se mantiene en este valor de meseta durante 16 minutos.

A continuación, la capa anódica se sella por inmersión de la pieza en un baño de agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C durante 40 min.

25 Se forma en la superficie de cada pieza una capa anódica de óxido/hidróxido de aluminio de espesor de aproximadamente 3,5 a 4,5 µm.

A modo de ejemplo comparativo, se aplica el mismo procedimiento de tratamiento por anodización y después sellado a una pieza similar, pero usando una concentración de ácido sulfúrico en el baño de solo 100 g/l.

Las piezas así tratadas se someten a un ensayo de exposición a niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla 9.

Concentración de ácido sulfúrico en el baño de anodización (g/l)	Exposición a niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
100	120	288
150	264	888
250	264	864

30 Tabla 9 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico del baño de anodización

35 Estos resultados muestran la eficacia, en términos de resistencia a la corrosión de las piezas tratadas, de los procedimientos de anodización según la invención que usan una concentración de ácido sulfúrico en el baño comprendida entre 150 y 250 g/l. Esta eficacia claramente es muy superior al procedimiento comparativo que usa una concentración de ácido sulfúrico de 100 g/l, inferior a la recomendada por la presente invención.

2.2. Variantes de la velocidad de aumento de tensión

40 Piezas de aleación de aluminio similares a las del ejemplo 1, que se han sometido previamente a las etapas de preparación de la superficie como se indica en el ejemplo 1 anterior, se someten a un procedimiento de anodización por inmersión en un baño a 19°C que contiene ácido sulfúrico en una concentración de 200 g/l, con exclusión de cualquier otro compuesto. A continuación, se aplica a cada pieza una tensión continua según el siguiente perfil de tensión: aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, hasta un valor llamado meseta de 16 V. La tensión después se mantiene en el valor de meseta durante 16 minutos. Se ensayan diferentes velocidades de aumento de la tensión: 1 V/min, 20 V/min, 32 V/min.

ES 2 711 541 T3

A continuación, la capa anódica se sella por inmersión de la pieza en un baño de agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C, durante 40 min.

Se forma en la superficie de cada pieza una capa anódica de óxido/hidróxido de aluminio de espesor de aproximadamente 4 a 4,5 µm.

- 5 Las piezas así tratadas se someten a un ensayo de exposición a niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla 10.

Velocidad de aumento de tensión (V/min)	Exposición a niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
1	312	984
20	288	960
32	288	984

Tabla 10 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, para diferentes velocidades de aumento de tensión

- 10 Estos resultados muestran la eficacia, en términos de resistencia a la corrosión de las piezas tratadas, del procedimiento de anodización según la invención que usa un aumento de tensión a una velocidad de 1 V/min.

2.3. Variantes del valor de la tensión de meseta

- 15 Piezas de aleación de aluminio similares a las del ejemplo 1, que se han sometido previamente a las etapas de preparación de la superficie como se indica en el ejemplo 1 anterior, se someten a un procedimiento de anodización según la invención por inmersión en un baño a 19°C que contiene ácido sulfúrico en una concentración de 200 g/l, con exclusión de cualquier otro compuesto. A continuación, se aplica a cada pieza una tensión continua según el siguiente perfil de tensión: aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, con una velocidad de 3 V/min, hasta un valor llamado meseta de 14 V o 16 V. La tensión después se mantiene en el valor de meseta durante 16 minutos.

A continuación, la capa anódica se sella por el procedimiento de sellado C1 descrito en el ejemplo 1 anterior.

- 20 Se forma en la superficie de cada pieza una capa anódica de óxido/hidróxido de aluminio de espesor de aproximadamente 4 a 5 µm.

Las piezas así tratadas se someten a un ensayo de exposición a niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla 11.

Valor de la tensión de meseta (V)	Exposición a niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
14	1176	2376
16	1320	2544

Tabla 11 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, para diferentes valores de la tensión de meseta

- 25 Estos resultados muestran la eficacia, en términos de resistencia a la corrosión de las piezas tratadas, de los procedimientos de anodización según la invención que usan el mantenimiento final de la tensión en un valor de meseta comprendido entre 14 o 16 V.

2.4. Variantes de la temperatura del baño de anodización

- 30 Piezas de aleación de aluminio similares a las del ejemplo 1, que se han sometido previamente a las etapas de preparación de la superficie como se indica en el ejemplo 1 anterior, se someten a un procedimiento de anodización según la invención por inmersión en un baño que contiene ácido sulfúrico en una concentración de 200 g/l, con exclusión de cualquier otro compuesto. Se ensayan varias temperaturas del baño, más en particular 6°C, 12°C y 25°C.

- 35 A continuación, se aplica a cada pieza una tensión continua según el siguiente perfil de tensión: aumento de tensión, desde un valor inicial de 0 V, a una velocidad de 3 V/min, hasta un valor llamado meseta de 16 V. La tensión se mantiene en el valor de meseta durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos, según el valor de la

temperatura del baño. Esta duración se fija para obtener en la superficie de cada pieza un espesor de la capa anódica de óxido/hidróxido de aluminio de espesor aproximadamente de 4 a 5 µm.

A continuación, la capa anódica se sella por el procedimiento de sellado C1 descrito en el ejemplo 1 anterior.

5 A modo de ejemplo comparativo, se aplica el mismo procedimiento de tratamiento por anodización y después sellado a una pieza similar, pero usando una temperatura del baño de anodización de 30°C.

Las piezas así tratadas se someten a un ensayo de exposición a niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 12.

Temperatura del baño de anodización (°C)	Exposición a niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
6	1272	2304
12	1224	2280
25	1320	2424
30	624	1536

Tabla 12 - Exposición a niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas por anodización y después sellado, para diferentes temperaturas del baño de anodización

10 Estos resultados muestran la eficacia, en términos de resistencia a la corrosión de las piezas tratadas, de los procedimientos de anodización según la invención que usan una temperatura del baño de anodización comprendida entre 5 y 25°C. Esta eficacia es claramente muy superior al procedimiento comparativo que usa una temperatura del baño de 30°C, superior a la recomendada por la presente invención.

15 La descripción anterior ilustra claramente que por sus diferentes características y sus ventajas, la presente invención alcanza los objetivos que se había fijado. En particular, proporciona un procedimiento de anodización de piezas de aleación de aluminio que evita el uso de sustancias basadas en cromo hexavalente, presentando rendimientos, en términos concretamente de resistencia a la corrosión de la pieza tratada, reducción de fatiga y adherencia de revestimientos de pintura sobre la superficie de la pieza, que son al menos equivalentes a los de los procedimientos de anodización crómica y superiores a los de los procedimientos de anodización sulfúrica propuestos por la técnica anterior.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de anodización de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, según el cual:
 - dicha pieza se sumerge en un baño acuoso que consiste esencialmente en ácido sulfúrico en una concentración comprendida entre 150 y 250 g/l y a una temperatura comprendida entre 5 y 25°C,
- 5 - se aplica a dicha pieza sumergida en dicho baño una tensión continua según un perfil de tensión que consiste en un aumento de tensión a una velocidad comprendida entre 1 y 6 V/min, y después mantenimiento de la tensión a un valor de tensión llamado meseta comprendido entre 12 y 20 V,
caracterizado por que el mantenimiento de la tensión a dicho valor de tensión de meseta se realiza durante un tiempo adecuado para obtener en la superficie de dicha pieza una capa anódica de espesor comprendido entre 3 y 5
10 μm , estando comprendida dicha duración entre 5 y 30 minutos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la velocidad de aumento de tensión es igual a 3 V/min.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el valor de tensión de meseta está comprendido entre 14 y 16 V.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la concentración de ácido sulfúrico en el baño está comprendida entre 180 y 220 g/l.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la concentración de ácido sulfúrico en el baño es igual a 200 g/l.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la temperatura del baño está comprendida entre 15 y 25°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la temperatura del baño está comprendida entre 18 y 20°C.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicha pieza se somete a una etapa de desengrasado y/o decapado previamente a su inmersión en dicho baño.
- 25 9. Procedimiento de tratamiento de la superficie de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, según el cual se somete dicha pieza a un procedimiento de anodización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y después a una etapa de sellado de la capa anódica formada sobre dicha pieza.
10. Procedimiento de tratamiento de la superficie según la reivindicación 9, caracterizado por que dicha etapa de sellado incluye la inmersión de dicha pieza en un baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante.
- 30 11. Procedimiento de tratamiento de la superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que dicha etapa de sellado comprende la inmersión de dicha pieza en agua a una temperatura comprendida entre 98 y 100°C.
12. Procedimiento de tratamiento de la superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado por que la temperatura del baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante está comprendida entre 20 y 80°C.
- 35 13. Procedimiento de tratamiento de la superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que dicha etapa de sellado comprende la inmersión de dicha pieza sucesivamente en dicho baño acuoso que contiene una sal de cromo trivalente y un compuesto oxidante, y después en el agua a una temperatura
40 comprendida entre 98 y 100°C.

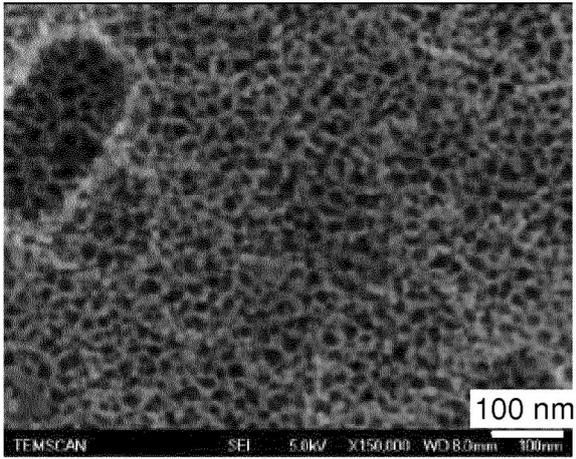


FIG. 1A

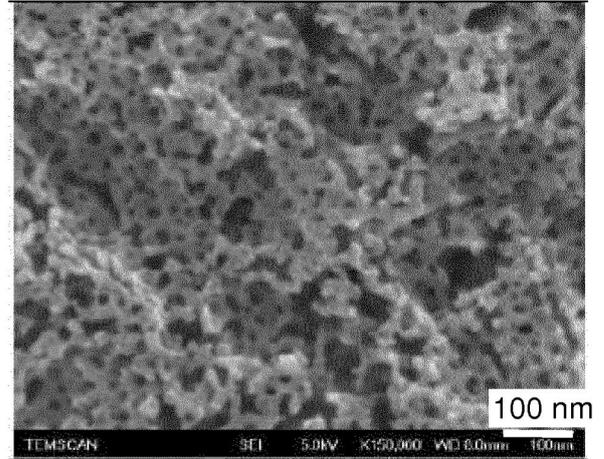


FIG. 1B

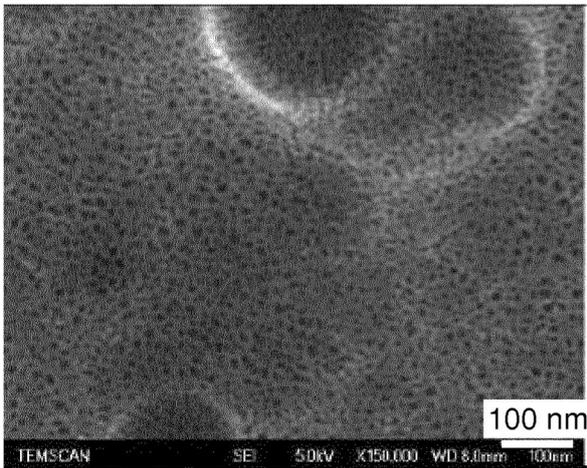


FIG. 1C

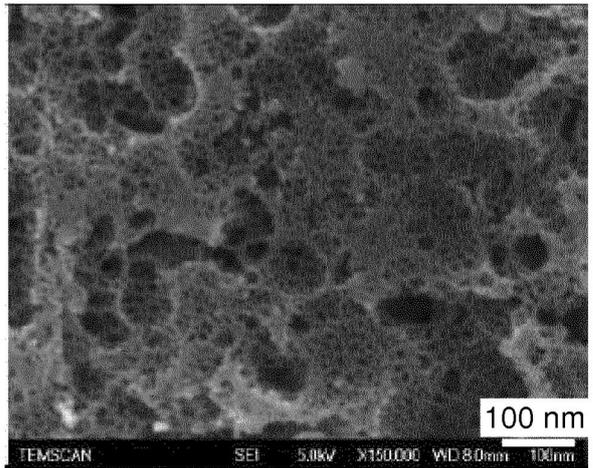


FIG. 1D

FIG. 1E

