

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 113**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C25D 11/24 (2006.01)
C25D 11/04 (2006.01)
C25D 11/18 (2006.01)
C25D 11/30 (2006.01)
C23G 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2013 PCT/EP2013/052701**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117767**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2013 E 13703431 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2812462**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de superficie de piezas de aleación de aluminio o de magnesio**

30 Prioridad:

10.02.2012 FR 1251268

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2019

73 Titular/es:

**MECAPROTEC INDUSTRIES (100.0%)
34 Boulevard Joffrey
31600 Muret, FR**

72 Inventor/es:

**BARES, PIERRE;
STEPHAN, CÉDRIC y
GAZEAU, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 729 113 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 tratamiento de superficie de piezas de aleación de aluminio o de magnesio

La presente invención se inscribe en el campo del tratamiento de superficie de piezas de aleaciones ligeras formadas a base de aluminio, aleación de aluminio, magnesio o aleación de magnesio, con el fin de aportarles una protección
5 contra la corrosión. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de tratamiento de superficie de las piezas de aluminio o de magnesio o de una de sus aleaciones respectivas.

Según la utilización a la que estén destinadas, las piezas hechas a base de aleación de aluminio o de aleación de magnesio deben someterse a operaciones de tratamiento de superficie, para aumentar su resistencia a la corrosión.
10 Es el caso, en particular, de las piezas destinadas a un uso en la industria aeronáutica, para las que se imponen exigencias estrictas, principalmente en cuanto a rendimientos en el ensayo de resistencia a la niebla salina.

En la actualidad existen varias técnicas de tratamiento de superficie de piezas de aleación de aluminio, que permiten aumentar sus propiedades de resistencia a la corrosión. La primera de estas técnicas es el tratamiento de conversión química de la aleación de aluminio. El más habitual de estos procedimientos, conocido con su denominación comercial "Alodine® 1200" de la sociedad Henkel, es la realización de un tratamiento de cromatación. Con este objetivo utiliza
15 una sustancia a base de cromo hexavalente. Si bien este procedimiento permite aportar a la aleación de aluminio una buena resistencia a la corrosión, a la vez que asegura a la pieza una capacidad de conducción eléctrica, mediante la formación sobre la pieza de una capa de superficie compleja compuesta principalmente por hidróxidos y oxihidróxidos de cromo y aluminio, sin embargo, plantea un problema medioambiental. En efecto, las sustancias a base de cromo hexavalente son tóxicas para los organismos vivos.

Otra técnica utilizada de forma clásica para mejorar de forma significativa la resistencia a la corrosión de las piezas de aleación de aluminio utiliza una etapa de anodización, seguida por una o varias etapas de colmatación, es decir de obturación o cierre de las porosidades existentes en la capa anódica porosa creada en la superficie de la pieza en la etapa de anodización. Existen varios tipos. El más habitualmente utilizado para obtener un aumento grande de la resistencia de las piezas a la corrosión, con la finalidad principalmente de responder a las exigencias del sector
20 aeronáutico, consiste en una oxidación anódica crómica, seguida de una colmatación hidrotermal a base de bicromato de potasio. Aquí también, en estas diferentes etapas, este procedimiento utiliza de este modo una sustancia a base de cromo hexavalente, peligroso para la salud.

Con relación a las piezas de aleación de magnesio, también existen actualmente varias técnicas de tratamiento de superficie que permiten aumentar sus propiedades de resistencia a la corrosión. Una de estas técnicas es el tratamiento de conversión química de la aleación de magnesio. El más corriente de estos procedimientos, conocido con la denominación de mordentado, realiza un tratamiento de cromatación. Para ello utiliza una sustancia a base de cromo hexavalente. Si bien este procedimiento permite aportar a la aleación de magnesio una buena resistencia a la corrosión, mediante la formación sobre la pieza de una capa de superficie compleja compuesta principalmente de hidróxidos y oxihidróxidos de cromo y de magnesio, sin embargo, por las mismas razones expuestas anteriormente,
30 también plantea un problema medioambiental.

Por otra parte, se han propuesto en la técnica anterior, principalmente ilustrada en los documentos US 5.304.257, US 5.374.347 o también WO 2006/088519, procedimientos de tratamiento de superficie de piezas de aluminio que comprenden la inmersión de la pieza en dos baños sucesivos, de los que un primer baño contiene una sal metálica inhibidora de corrosión distinta de una sal de cromo hexavalente, y un compuesto oxidante, y un segundo baño que
40 contiene un compuesto oxidante. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de las piezas tratadas de esta manera no resulta satisfactoria, y es particularmente inferior a la obtenida con los tratamientos que utilizan cromo hexavalente.

El documento US 2011/300390 describe un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende la inmersión sucesiva de este sustrato en un baño acuoso que contiene iones cerio, y luego en un baño que contiene un compuesto a base de zirconio elegido entre el nitrato de zirconio y el hexafluorzirconato, así como un nitrato de metal tal como el nitrato de itrio.
45

El documento US 2006/113007 describe un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende la inmersión de este sustrato en una composición acuosa que contiene dos sales de tierra rara y un compuesto oxidante. La presente invención tiene como objetivo remediar los inconvenientes de los procedimientos de tratamiento de superficie de las piezas de aleación de aluminio o de aleación de magnesio con la finalidad de aumentar su resistencia a la corrosión, tales como se han propuesto en la técnica anterior, principalmente los expuestos anteriormente, proponiendo un procedimiento tal que no utiliza ninguna sustancia tóxica para los organismos vivos, y principalmente cromo hexavalente, a la vez que presenta rendimientos, en términos de protección de las piezas contra la oxidación, que sean al menos equivalentes a los procedimientos de la técnica anterior que utilizan sustancias a base de cromo hexavalente.
50

Los presentes inventores han desarrollado ahora un procedimiento de tratamiento de superficie de piezas de aleación de aluminio o de aleación de magnesio, que permite alcanzar estos objetivos, y que se utilice tanto como alternativa a los procedimientos de conversión química existentes, en piezas desnudas no tratadas previamente, o como alternativa
55

a los procedimientos de colmatación existentes, sobre piezas que hayan sufrido previamente una anodización de cualquier tipo.

5 Así, se propone según la presente invención un procedimiento de tratamiento de superficie de una pieza de aluminio o de magnesio o de una de sus aleaciones respectivas, es decir de aleación de aluminio o de aleación de magnesio, tal como se ha definido en la reivindicación 1.

Se entiende en la presente descripción, por inhibidor de corrosión, un elemento que, presente en bajas concentraciones en un revestimiento formado sobre una pieza, ralentiza o detiene el proceso de corrosión de la pieza en contacto con un medio corrosivo.

10 Un metal de transición se define aquí de forma clásica, como un metal del bloque d de la tabla de Mendeleiev, con excepción del lutecio y del laurencio.

La sal de cromo trivalente puede ser principalmente un sulfato, un cloruro, un nitrato, un fluoruro, un acetato, etc. Se entiende en la presente descripción, de forma clásica, por cromo trivalente, el cromo en el estado de oxidación +3. Se entiende, por cromo hexavalente, el cromo en el estado de oxidación +6.

15 De forma muy ventajosa, en términos de rendimiento del tratamiento sobre la resistencia de la pieza frente a la corrosión, el segundo baño comprende, además de un compuesto oxidante, una sal de tierra rara inhibidora de corrosión. Las tierras raras se definen aquí de forma clásica, y engloban los quince lantánidos, el escandio y el ytrio.

20 La sal de tierra rara inhibidora de la corrosión puede ser, por ejemplo, una sal de lantánido, tal como de cerio, lantano, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio; una sal de escandio; o una sal de itrio. Esta sal puede ser principalmente un sulfato, un cloruro, un nitrato, un fluoruro, un acetato, etc. Las sales de cerio, que pueden estar en el estado de oxidación +4, y preferentemente en el estado de oxidación +3, en particular en forma de nitrato, son particularmente preferidas en el marco de la invención, lo mismo que las sales de lantano.

Las sustancias a base cromo en el estado de oxidación +3, lo mismo que las sales de cerio y las sales de lantano, no son en particular ventajosamente perjudiciales para el medioambiente ni para la salud.

25 Dicho procedimiento permite ventajosamente formar sobre la superficie de la pieza una capa de óxidos/hidróxidos que contiene el metal procedente de la sal metálica presente en el primer baño, cromo trivalente, y la tierra rara procedente de la sal de tierra rara presente en el segundo baño, por ejemplo, cerio o lantano. Esta capa presenta excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, y protege así eficazmente la pieza contra la corrosión. En particular, la sucesión de las etapas de inmersión en el primer baño y el segundo baño, donde cada una induce una conversión química del material en la superficie de la pieza, permite obtener un efecto sinérgico, que conduce, de forma inesperada, a propiedades de resistencia a la corrosión de la pieza muy superiores a las obtenidas mediante inmersión en uno solo de estos baños, o en dos baños sucesivos, de los que el segundo contendría únicamente un compuesto oxidante o únicamente una sal de tierra rara inhibidora de la corrosión. Estas propiedades permiten principalmente responder a las exigencias del sector aeronáutico. La capa de conversión obtenida en la superficie de la pieza permite además ventajosamente garantizar la conducción eléctrica, y constituye también una buena base de anclaje para los sistemas de pintura utilizados principalmente en el sector aeronáutico. La adherencia de sistemas de pintura convencionales sobre la capa de superficie formada sobre la pieza mediante el procedimiento según la invención es particularmente igual de buena que la obtenida para las piezas tratadas mediante los procedimientos de la técnica anterior que utilizan cromo hexavalente.

40 En modos de realización de la invención, se llevan a cabo una o varias etapas de aclarado de la pieza, por ejemplo con agua, entre la inmersión en el primer baño y la inmersión en el segundo baño.

45 Tanto en el primer baño como en el segundo baño, el compuesto oxidante puede ser de cualquier tipo conocido para los baños de conversión química del aluminio o del magnesio o de sus aleaciones respectivas. En el marco de la presente invención, se prefieren particularmente compuestos que no presenten un efecto nocivo para el medioambiente.

50 Con relación al primer baño, entra en el marco de la presente invención cualquier compuesto apto para activar la superficie de la pieza por disolución de la capa de pasivación natural y del substrato, provocando un aumento local del pH y, en consecuencia, la precipitación en forma de óxidos/hidróxidos de los compuestos activos, es decir del cromo trivalente y del metal que forma la pieza. Los compuestos oxidantes son sustancias a base de fluoruros, tales como el fluoruro de amonio o el fluoro-zirconato de potasio K_2ZrF_6 , permanganato, tales como el permanganato de potasio o el peróxido de hidrógeno H_2O_2 . La concentración de compuesto oxidante en el primer baño puede estar principalmente comprendida entre 0,1 y 50 g/L.

55 La sal de cromo trivalente y el compuesto oxidante presentes en el primer baño pueden estar formados por dos compuestos diferentes, o por un sólo y único compuesto apto para garantizar por sí solo las dos funciones de inhibición de la corrosión y de oxidación, por ejemplo, por fluoruro de cromo trivalente CrF_3 .

- Con relación al segundo baño, el compuesto oxidante se elige para ser apto para oxidar la superficie de la pieza, provocando así su propia reducción simultánea, con aumento local del pH y precipitación de óxidos/hidróxidos de tierra rara/cromo trivalente/metál que forman la pieza. Los compuestos oxidantes son sustancias a base de fluoruros, tales como el fluoruro de amonio o el fluoro-zirconato de potasio K_2ZrF_6 , permanganato, tales como el permanganato de potasio o el peróxido de hidrógeno H_2O_2 .
- Según modos de realización particulares, la invención responde además a las siguientes características, realizadas de forma separada o en cualquiera de sus combinaciones técnicamente operativas.
- La sal de cromo trivalente se puede emplear en cualquier forma clásica para tratamiento de conversión química de sustrato metálico, principalmente en forma de fluoruro, cloruro, nitrato, acetato, hidróxido, sulfato, potasio sulfato, etc., de 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 modos de realización preferidos de la invención, la sal de cromo trivalente presente en el primer baño se elige entre los fluoruros y los sulfatos. Se trata por ejemplo de trifluoruro de cromo CrF_3 , sulfato de cromo y potasio $CrK(SO_4)_2$, o sulfato de cromo $Cr_2(SO_4)_3$.
- En modos de realización de la invención, la etapa de inmersión en el primer baño responde a uno o varios de los siguientes parámetros de operación:
- la temperatura del primer baño está comprendida entre 10 y 80°C, preferentemente entre 20 y 50°C, por ejemplo igual a 40°C;
 - el pH del primer baño está comprendido entre 1 y 7, preferentemente entre 2 y 5, por ejemplo igual a 3,5;
 - la duración de la inmersión en el primer baño está comprendida entre 1 y 60 minutos, preferentemente entre 5 y 30 minutos, y preferentemente entre 10 y 20 minutos.
- La concentración de sal de cromo trivalente en el primer baño está comprendida preferentemente entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L.
- Composiciones particularmente preferidas del primer baño utilizan fluoro-zirconato de potasio K_2ZrF_6 como compuesto oxidante, y responden a las siguientes composiciones respectivas:
- $CrF_3 \cdot 4H_2O$ a una concentración comprendida entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L, preferentemente igual a 6 g/L; y K_2ZrF_6 a una concentración comprendida entre 0,1 y 30 g/L, preferentemente entre 0,5 y 10 g/L, preferentemente igual a 1 g/L;
 - o $CrK(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ a una concentración comprendida entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L, preferentemente igual a 2 g/L; y K_2ZrF_6 a una concentración comprendida entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L, preferentemente igual a 5 g/L;
 - o $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ a una concentración comprendida entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L, preferentemente igual a 2 g/L; y K_2ZrF_6 a una concentración comprendida entre 0,5 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 20 g/L, preferentemente igual a 2 g/L.
- El cerio o el lantano que pueden estar presentes en el segundo baño presentan preferentemente un estado de oxidación +3. La sal de cerio o de lantano se puede aportar en cualquier forma, principalmente como cloruro, fluoruro, nitrato, sulfato, acetato, etc. de cerio, por ejemplo $CeCl_3 \cdot xH_2O$, $CeF_3 \cdot xH_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $Ce(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, etc.; o de lantano, por ejemplo $LaCl_3 \cdot xH_2O$, $LaF_3 \cdot xH_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $La(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, etc.
- En modos de realización preferidos de la invención, la sal de tierra rara presente en el segundo baño es el nitrato de cerio $Ce(NO_3)_3$ o el nitrato de lantano $La(NO_3)_3$.
- En modos de realización de la invención, la etapa de inmersión en el segundo baño responde a uno o varios de los siguientes parámetros de operación:
- la temperatura del segundo baño está comprendida entre 10 y 80°C, preferentemente entre 15 y 40°C, y preferentemente entre 20 y 30°C;
 - el pH del segundo baño está comprendido entre 1 y 7, preferentemente entre 2 y 5, por ejemplo igual a 3 ó a 3,5;
 - la duración de la inmersión en el segundo baño está comprendida entre 1 y 60 minutos, preferentemente entre 2 y 20 minutos, y preferentemente entre 5 y 10 minutos.
- La concentración de sal de tierra rara, principalmente de sal de cerio o de lantano, en el segundo baño está comprendida entre 0 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 10 g/L, por ejemplo igual a 5 g/L.
- Una composición particularmente preferida para el segundo baño utiliza peróxido de hidrógeno H_2O_2 como compuesto oxidante, y responde a una de las siguientes composiciones: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, a una concentración comprendida entre 0,1 y 50 g/L, preferentemente entre 1 y 10 g/L, preferentemente igual a 5 g/L, y

H₂O₂, disolución al 35% v/v, a una concentración comprendida entre 5 y 500 mL/L, preferentemente entre 5 y 200 mL/L, preferentemente todavía entre 10 y 100 mL/L, preferentemente igual a 50 mL/L.

De forma más general, cuando el compuesto oxidante elegido para el segundo baño es el peróxido de hidrógeno H₂O₂, este último se incorpora en forma de una disolución acuosa por ejemplo al 35% v/v o al 30% v/v, para obtener una concentración en el baño comprendida entre 5 y 500 mL/L, preferentemente entre 5 y 200 mL/L, preferentemente todavía entre 10 y 100 mL/L, y preferentemente igual a 50 mL/L.

En modos de realización de la invención, la pieza se somete a una etapa de tratamiento por anodización previamente a su inmersión en el primer baño y el segundo baño. La invención se expresa entonces también en términos de procedimiento de colmatación post-anodización. La etapa previa de tratamiento por anodización se puede realizar según cualquier método conocido. Preferentemente, no utiliza ninguna sustancia a base de cromo hexavalente. Se prefieren particularmente en el marco de la invención las anodizaciones del tipo anodización sulfúrica, diluida o no, tales como la Oxidación Anódica Sulfúrica estándar (denominada OAS estándar), la Oxidación Anódica Sulfúrica diluida (denominada OAS diluida), la Oxidación Anódica Sulfo-Tátrica (OAST), la Oxidación Anódica Sulfo-Bórica (OASB), etc. Estos métodos son bien conocidos por el experto en la técnica,

En modos de realización particulares de la invención, la pieza se somete a una etapa de desengrase y/o decapado previa a su inmersión en el primer baño y el segundo baño, de forma que se eliminen las grasas, suciedades y óxidos presentes en su superficie. En el caso de que el procedimiento comprenda una etapa de tratamiento por anodización, esta etapa de preparación de superficie por desengrase y/o decapado se realiza ventajosamente antes de la anodización.

Más particularmente, la etapa previa de preparación de superficie puede comprender una o varias de las siguientes operaciones:

- desengrase con disolvente, para las disolver grasas presentes en la superficie de la pieza. Esta operación se puede realizar por inmersión, aspersion o cualquier otra técnica conocida. Por ejemplo, se puede realizar por inmersión en Methoklone o acetona, a una temperatura inferior a 42°C, durante un tiempo comprendido entre 5 segundos y 3 minutos;
- desengrase alcalino, para disolver las grasas presentes en la superficie de la pieza. Esta operación se puede realizar por inmersión, aspersion o cualquier técnica conocida. Por ejemplo, se puede realizar por inmersión en una mezcla de TURCO 4215 NCLT a 40 a 60 g/L, y de TURCO 4215 aditivo a 5 a 20 g/L, comercializados por la sociedad HENKEL, a una temperatura entre 50 y 70°C, durante un tiempo comprendido entre 10 y 30 minutos;
- desengrase alcalino, para disolver los óxidos naturalmente formados en la superficie de la pieza. Esta operación se puede realizar por inmersión, aspersion o cualquier técnica conocida. Por ejemplo, se puede realizar por inmersión en una disolución de hidróxido de sodio a 30 a 70 g/L, a una temperatura entre 20 y 60°C, durante un tiempo comprendido entre 10 segundos y 2 minutos. Al finalizar esta operación, la pieza está cubierta por una capa pulverulenta formada por productos de oxidación de los compuestos intermetálicos, que conviene eliminar mediante una etapa de decapado ácido;
- desengrase ácido, para disolver los óxidos formados de forma 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 realizar por inmersión, aspersion o cualquier técnica conocida. Por ejemplo, se puede realizar por inmersión en una disolución de SMUT-GO NC a 15 a 25% v/v, comercializada por la sociedad HENKEL, a una temperatura entre 10 y 50°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos; o por inmersión en una disolución de ARDROX 295GD a 15 a 30% v/v, comercializada por la sociedad CHEMETALL, a una temperatura comprendida entre 10 y 30°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 minutos.

Entre las anteriores etapas sucesivas y antes de la inmersión de la pieza en el primer baño, se realizan preferentemente aclarados intermedios, principalmente con agua.

Cuando el procedimiento no comprende una etapa de anodización, la invención se expresa en términos de procedimiento de conversión química del aluminio o una de sus aleaciones, o de magnesio o una de sus aleaciones.

Las características y ventajas del procedimiento según la invención aparecerán más claramente a la luz de los ejemplos de realización siguientes, proporcionados simplemente de modo ilustrativo y no limitativo de la invención.

50 **Ejemplo 1- Tratamiento de conversión química de piezas de aleación de aluminio.**

1.1/ Procedimientos de tratamiento

Se tratan piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado, de dimensiones 120x80x2 mm, como sigue.

En primer lugar, se realizan etapas de preparación de superficie de cada pieza de forma sucesiva:

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

- aclarados con agua;
- decapado ácido, por inmersión de la pieza en una disolución SMUT-GO NC al 19% v/v, a una temperatura de 20°C, durante 5 minutos;
- aclarados con agua.

5 Las piezas se someten a continuación a inmersiones sucesivas en el primer baño acuoso siguiente, y respectivamente en uno de los segundos baños acuosos siguientes.

El primer baño, a base de cromo trivalente, denominado Baño 1, responde a la composición: $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$ a 2 g/L + K_2ZrF_6 a 5 g/L, en agua.

Su pH se fija en 3,5, y su temperatura se lleva a 40°C.

10 La duración de la inmersión en este último baño es igual a 10 minutos.

El segundo baño acuoso, denominado Baño 2, responde a una de las composiciones indicadas en la Tabla 1 siguiente. Tres de estos baños, que comprenden un compuesto oxidante y una sal de tierra rara, respectivamente de cerio (baños D1 y D2) o de lantano (baño D3) son según la presente invención, y dos de entre ellos, Comp. 1 y Comp. 2, constituyen ejemplos comparativos.

Baño	Compuesto oxidante	Sal de tierra rara	pH
D1	$\text{H}_2\text{O}_2, 35\% \text{ v/v}$ 50 mL/L	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3
D2	$\text{H}_2\text{O}_2, 35\% \text{ v/v}$ 50 mL/L	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5
D3	$\text{H}_2\text{O}_2, 35\% \text{ v/v}$ 50 mL/L	$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5
Comp. 1	$\text{H}_2\text{O}_2, 35\% \text{ v/v}$ 50 mL/L	-	3,5
	-	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5

15 Tabla 1- Composiciones de los segundos baños acuosos (Baño 2)

La temperatura de cada uno de estos baños es la temperatura ambiente, es decir una temperatura comprendida entre 18 y 25°C aproximadamente. La duración de la inmersión en cada uno de esos segundos baños es igual a 5 minutos.

También se tratan piezas, después de la preparación de la superficie, por inmersión únicamente en el Baño 1 descrito anteriormente.

20 Como otros ejemplos comparativos, piezas idénticas, que han sido sometidas a una preparación de superficie idéntica, se tratan mediante los siguientes procedimientos de conversión química comerciales propuestos en la técnica anterior: Alodine® 1200 (Henkel) (que utiliza cromo hexavalente), SurTec® 650 (SurTec) (que utiliza cromo trivalente), y Lanthane® VS 613.3 (Coventya) (que utiliza cromo trivalente).

Las condiciones de operación para estos ejemplos comparativos se indican en la Tabla 2 siguiente.

Procedimiento	Concentración en el baño	Temperatura (°C)	pH	Duración de la inmersión en el baño (min.)
Alodine® 1200	15 g/L	20	1,8	1
SurTec® 650	20% v/v	40	3,9	4
Lanthane® VS 613.3	Parte A 100 mL/L Parte B 75 mL/L	38	3,5	5

25 Tabla 2- Condiciones de operación de los procedimientos de conversión química de la técnica anterior.

1.2/ Ensayos de resistencia a la corrosión

El conjunto de las piezas tratadas de esta forma se somete a un ensayo de resistencia a la niebla salina según la norma ISO 9227. En la tabla 3 siguiente, se muestran los primeros resultados medios aproximados, obtenidos con un pequeño número de piezas.

Procedimiento de tratamiento	Resistencia a la niebla salina (aparición de la 1ª picadura de corrosión) (h)
Alodine ® 1200	168
SurTec® 650	48
Lanthane ® VS 613.3	72
Inmersión en el Baño 1 únicamente	96
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño D1 según un modo de realización de la invención	408

Tabla 3- Resistencia a la niebla salina de las piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención y mediante procedimientos de conversión química de la técnica anterior.

5 En la tabla 4 siguiente se muestran los resultados medios más precisos relacionados con la aparición de la primera picadura de corrosión y la generalización de la corrosión, obtenidos con un mayor número de piezas (30 piezas tratadas de forma similar).

Procedimiento de tratamiento	Resistencia a la niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
Alodine ® 1200	168	240
SurTec® 650	24	48
Lanthane ® VS 613.3	48	72
Inmersión en el Baño 1 únicamente	48	96
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño Comp. 1	120	192
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño Comp. 2	96	144
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño D1 (cerio)	192	288
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño D2 (cerio)	192	288
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño D3 (lantano)	216	312

10 Tabla 4- Resistencia a la niebla salina, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión y de la generalización de la corrosión, de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención y mediante procedimientos de conversión química de la técnica anterior.

15 Los resultados anteriores muestran claramente que los procedimientos según la invención, que utilizan cromo trivalente, permiten proporcionar a la pieza tratada una resistencia a la corrosión superior a la obtenida mediante los procedimientos de conversión química convencionales, incluido el de utilizar cromo hexavalente (Alodine® 1200). Esta resistencia también es muy superior a la que se adquiere mediante un tratamiento que no prevé más que una inmersión de la pieza en el primer baño, y no en el segundo, así como a la adquirida mediante un tratamiento en el que el segundo baño está desprovisto bien de la sal de tierra rara (Comp. 1), o bien del compuesto oxidante (Comp. 2).

1.3/ *Ensayo de adherencia de sistemas de pintura*

20 Se realiza, como sigue, un ensayo de adherencia de sistemas de pintura convencionales sobre la capa de conversión formada sobre la pieza, por una parte mediante un procedimiento según la invención anterior, que comprende la inmersión de la pieza en el Baño 1 y luego en el Baño 2 denominado D1 (sal de cerio), y por otra parte mediante el procedimiento de la técnica anterior Alodine® 1200.

25 Se ensayan dos sistemas de pintura: un sistema a base de epoxi hidrodiluable (P60 + F70) y un sistema a base de poliuretano solvatado (PAC33 + PU66). Los ensayos se realizan 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 luego se secan antes de ser sometidas al ensayo de adherencia según la norma.

Los resultados se muestran en la Tabla 5 siguiente.

Sistema de pintura		Alodine® 1200		Procedimiento según la invención (Baño 1 y luego Baño 2 D1)	
		Adherencia seca	Adherencia húmeda	Adherencia seca	Adherencia húmeda
Base solvatada	PAC33	Grado 0	-	Grado 0	-
	PAC33 + PU66	Grado 0	Grado 0	Grado 0	Grado 0
Base hidrodiluable	P60	Grado 0	-	Grado 0	-
	P60 + F70	Grado 0	Grado 0	Grado 0	Grado 0

Tabla 5- Resultados de los ensayos de adherencia de dos sistemas de pintura sobre piezas tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención o mediante un procedimiento de conversión química de la técnica anterior.

5 Estos resultados muestran que las piezas tratadas mediante el procedimiento según un modo de realización de la invención presentan una adherencia de los sistemas de pintura, bien del tipo hidrodiluable o base solvatada, comparable a la obtenida para las piezas tratadas mediante el procedimiento de la técnica anterior Alodine® 1200.

1.4/ *Ensayo de conductividad eléctrica de la capa formada en la superficie de la pieza por el procedimiento de tratamiento*

10 Las piezas tratadas mediante el procedimiento según la invención, que comprende la inmersión de la pieza en el Baño 1 y luego en el Baño 2 denominado D1 (sal de cerio), se someten al ensayo de conductividad eléctrica según la norma MIL-DTL-81760B, que consiste en medir la resistividad del sistema capa/substrato/capa.

15 Como ejemplos comparativos, también las piezas tratadas mediante el procedimiento de conversión química comercial propuesto en la técnica anterior Alodine® 1200, se someten al mismo ensayo, tal como se describe en la tabla 2 anterior (“Alodine® 1200 capa gruesa”), así como piezas tratadas mediante el mismo procedimiento de conversión química Alodine® 1200, pero que comprende una inmersión en el baño de tratamiento durante 30 segundos solamente (“Alodine® 1200 capa fina”).

20 Según la técnica anterior, la capa gruesa de Alodine® 1200 es recomendable cuando se buscan buenas propiedades de resistencia a la corrosión, en detrimento de las propiedades de conducción eléctrica. A la inversa, la capa fina de Alodine® 1200 se recomienda cuando se buscan buenas propiedades de conducción eléctrica, pero con una reducción de la mitad de las prestaciones anti-corrosión del tratamiento.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 6 siguiente.

	Resistividad de la capa (mΩ)
Alodine® 1200 capa fina	59
Alodine® 1200 capa gruesa	84
Procedimiento según la invención (Baño 1 y luego Baño 2 D1)	69

Tabla 6- Resultados de ensayos de conductividad eléctrica sobre piezas tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención o mediante procedimientos de conversión química de la técnica anterior.

25 Estos resultados muestran que la capa formada sobre la pieza mediante el procedimiento según la invención presenta buenas propiedades de conducción eléctrica, próximas a las obtenidas mediante el procedimiento Alodine® 1200 capa fina de la técnica anterior.

30 El procedimiento según la invención permite así formar una capa sobre la pieza que combina ventajosamente las características de protección contra la corrosión superiores a las obtenidas mediante el procedimiento de la técnica anterior Alodine® 1200 capa gruesa, y una buena conductividad eléctrica.

Ejemplo 2- Tratamiento de conversión química de piezas de aleación de aluminio.

Con relación al Ejemplo 1 anterior, se hacen variar varios parámetros de operación del procedimiento según la invención.

2.1/ *Variantes de compuestos oxidantes en el Baño 2*

Se someten piezas de aluminio similares a las utilizadas en el Ejemplo 1 a las etapas previas de preparación de superficie descritas en el Ejemplo 1.

5 A continuación se someten estas piezas a una primera inmersión en el siguiente Baño 1: $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2 g/L + K_2ZrF_6 a 5 g/L, en agua, pH = 3,5, temperatura = 40°C; la duración de la inmersión en este primer baño es igual a 10 minutos.

A continuación, se someten a inmersión en un Baño 2 según la invención, más particularmente bien el baño D1 descrito anteriormente, o bien en un baño acuoso D4 de composición: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 5 g/L; KMnO_4 a 10 mL/L en agua; pH = 3.

10 Para cada uno de estos procedimientos, la temperatura es la temperatura ambiente, y la duración de la inmersión en el Baño 2 es de 5 minutos.

Las piezas tratadas de esta forma se someten a un ensayo de resistencia a la niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7 siguiente.

	Resistencia a la niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
Baño 1 y luego baño D1	240	336
Baño 1 y luego baño D4	216	312

15 Tabla 7- Resistencia a la niebla salina, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión y de la generalización de la corrosión, de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante dos variantes de procedimientos según la invención.

Se deduce de estos resultados que el procedimiento según la invención, que utiliza permanganato de potasio como compuesto oxidante en el 2º baño, presenta, al igual que ocurre cuando este compuesto oxidante es el peróxido de hidrógeno, rendimientos muy elevados en términos de protección contra la corrosión de las piezas tratadas.

2.2/ Variantes de sales de cromo trivalente en el Baño 1

20 Se someten piezas de aluminio similares a las utilizadas para el Ejemplo 1 a las etapas previas de preparación de superficie descritas en el Ejemplo 1.

Estas piezas se someten a continuación a una primera inmersión, durante 10 minutos, en los Baños 1 indicados en la Tabla 8 siguiente, cuyo pH se fija a 3,5 y la temperatura se lleva a 40°C.

Baño 2	Sal metálica	Compuesto oxidante
P1	$\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 6 g/L	K_2ZrF_6 a 1 g/L
P2	$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2 g/L	K_2ZrF_6 a 5 g/L
P3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2 g/L	K_2ZrF_6 a 1 g/L

Tabla 8- Composición de los primeros baños acuosos (Baño 1)

25 Cada pieza se somete a continuación a inmersión en el Baño 2 según la invención D1 descrito anteriormente, a temperatura ambiente, durante 5 minutos.

Las piezas tratadas de esta forma se someten a un ensayo de resistencia a la niebla salina según la norma ISO 9227. Los resultados se muestran en la Tabla 9 siguiente.

	Resistencia a la niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
Baño P1 y luego baño D1	216	312
Baño P2 y luego baño D1	240	360
Baño P3 y luego baño D1	240	336

30 Tabla 9- Resistencia a la niebla salina, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión y de la generalización de la corrosión, de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante tres variantes de procedimientos según la invención.

Se deduce de estos resultados que el procedimiento según la invención presenta rendimientos elevados en términos de protección contra la corrosión de las piezas tratadas sea cual sea la sal de cromo trivalente utilizada en el primer baño.

Ejemplo 3- Tratamiento de conversión química de piezas de aleación de magnesio.

5 Se trata una pieza de aleación de magnesio Elektron 21 extrusada, de dimensiones 120x80x6 mm, tal como sigue.

En primer lugar se realizan etapas de preparación de superficie de la pieza de forma sucesiva:

- desengrase alcalino, por inmersión de la pieza en una mezcla de Na_3PO_4 a 20 g/L y de Na_2CO_3 a 40 g/L, a una temperatura de 60°C, durante 10 minutos;
- aclarados con agua;
- 10 - decapado ácido, por inmersión de la pieza en una disolución de ácido nítrico a 50 g/L, a una temperatura de 30°C, durante 40 segundos;
- aclarados con agua.

La pieza se somete a continuación a inmersiones sucesivas en los siguientes primer y segundo baños acuosos.

15 El primer baño, a base de cromo trivalente, denominado Baño 1, responde a la composición: $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2 g/L + K_2ZrF_6 a 5 g/L, en agua.

Su pH se fija a 3,5, y su temperatura se lleva a 40°C.

La duración de la inmersión en este primer baño es igual a 10 minutos.

El segundo baño, a base de cerio, denominado Baño 2, responde a la composición: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 5 g/L; H_2O_2 , disolución al 35% v/v, 50 mL/L, en agua.

20 Su pH se fija a 3, y su temperatura es la temperatura ambiente, bien una temperatura comprendida entre 18 y 25°C aproximadamente.

La duración de la inmersión en este segundo baño es igual a 5 minutos.

25 Como ejemplo comparativo, se tratan piezas idénticas, que han sido sometidas a una preparación de superficie idéntica, mediante un procedimiento de conversión química propuesto en la técnica anterior: Mordentado® (utilizando cromo hexavalente), que emplea las siguientes condiciones:

- composición: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 40 g/L + $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 2,2 g/L + KOH a 2 g/L
- temperatura: 75°C
- duración de la inmersión: 5 minutos.

30 El conjunto de las piezas tratadas de esta forma se somete a un ensayo de resistencia a la niebla salina según la norma ISO 9277. En la Tabla 10 siguiente se muestran los primeros resultados medios aproximados, obtenidos con un pequeño número de piezas.

	Resistencia a la niebla salina (aparición de la 1ª picadura de corrosión) (h)
Mordentado®	24
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño 2 según un modo de realización de la invención	48

Tabla 10- Resistencia a la niebla salina de piezas de aleación de magnesio Elektron 21 extrusada tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención y mediante un procedimiento de conversión química de la técnica anterior.

35 En la Tabla 11 siguiente, se muestran resultados medios más precisos relacionados con la aparición de la primera picadura de corrosión y la generalización de la corrosión, obtenidos con un mayor número de piezas (30 piezas tratadas de forma similar).

	Resistencia a la niebla salina (h)	
	Aparición de la 1ª picadura de corrosión	Generalización de la corrosión
Mordentado®	4	24
Inmersión en el Baño 1 y luego en el Baño 2 según un modo de realización de la invención	7	48

Tabla 11- Resistencia a la niebla salina, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión y de la generalización de la corrosión, de piezas de aleación de magnesio Elektron 21 extrusada tratadas mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención y mediante un procedimiento de conversión química de la técnica anterior.

- 5 Los resultados anteriores muestran que el procedimiento según un modo de realización de la invención, que utiliza cromo trivalente, permite, tanto para la aleación de magnesio como para la aleación de aluminio del Ejemplo 1 anterior, proporcionar a la pieza tratada una resistencia a la corrosión muy superior a la obtenida mediante el procedimiento de conversión química convencional.

Ejemplo 4- Tratamiento mediante anodización y colmatación de piezas de aleación de aluminio.

- 10 Se tratan piezas de aluminio 2024T3 laminado de dimensiones 120x80x2 mm mediante anodización, luego colmatación, según los métodos siguientes.

Previamente, se someten a etapas de preparación de superficie, mediante desengrase alcalino y decapado ácido, tal como se indica en el Ejemplo 1 anterior.

- 15 Para la etapa de anodización, se utilizan tres métodos de anodización diferentes, es decir OAS diluida, OAST y OASB, para obtener en la superficie de las piezas una capa anódica de espesor 2 a 5 µm.

Los parámetros de operación para la OAS diluida, la OAST y la OASB se indican en la Tabla 12 siguiente.

	OAS diluida	OAST	OASB
Composición del baño	H ₂ SO ₄ : 62 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
Temperatura del baño (°C)	22	37	27
Ciclo de tensión	14 V – 24 min	14 V – 25 min	15 V – 23 min

Tabla 12- Parámetros de operación utilizados para las diferentes etapas de anodización.

- 20 Al final de la etapa de anodización, las piezas obtenidas se someten a una etapa de colmatación, bien de tipo hidrotermal, bien de tipo hidrotermal con sales de níquel, o bien según el procedimiento según la invención utilizado en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1 anterior, con relación con la inmersión en el Baño 1 y el Baño 2.

Las condiciones de operación para la colmatación hidrotermal y la colmatación hidrotermal con sales de níquel son las siguientes:

- 25 - colmatación hidrotermal: inmersión de la pieza en agua desmineralizada a una temperatura de 98°C durante 40 minutos;
 - colmatación hidrotermal con sales de níquel: inmersión de la pieza en agua desmineralizada a la que se ha añadido acetato de níquel (CH₃COO)₂Ni a 10 g/L, a una temperatura de 98°C y un pH de 5,5, durante 30 minutos.

Se obtiene, sobre cada pieza tratada, una capa anódica colmatada de espesor comprendido entre 2 y 5 µm.

- 30 El conjunto de las piezas tratadas de esta forma se somete a un ensayo de resistencia a la niebla salina según la norma ISO 9227. En la Tabla 13 siguiente se muestran los primeros resultados medios aproximados, obtenidos con un pequeño número de piezas.

	Resistencia a la niebla salina (aparición de la 1ª picadura de corrosión) (h)		
	OAS diluida	OAST	OASB
Colmatación hidrotermal	72	96	48
Colmatación hidrotermal con sales de níquel	312	336	240
Colmatación mediante un procedimiento según la invención	696	744	552

Tabla 13- Resistencia a la niebla salina de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante anodización y colmatación, realizándose la colmatación mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención o mediante procedimientos de colmatación de la técnica anterior.

5 En la Tabla 14 siguiente se muestran resultados medios más precisos, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión ("1ª") y la generalización ("G^{on}") de la corrosión, obtenidos con un mayor número de piezas (30 piezas).

	Resistencia a la niebla salina (h)					
	OAS diluida		OAST		OASB	
	1ª	G ^{on}	1ª	G ^{on}	1ª	G ^{on}
Colmatación hidrotermal	72	168	72	192	48	168
Colmatación hidrotermal con sales de níquel	312	792	336	840	288	744
Colmatación mediante un procedimiento según la invención	432	1.272	480	1.344	384	1.128

Tabla 14- Resistencia a la niebla salina, en términos de aparición de la primera picadura de corrosión ("1ª") y de la generalización de la corrosión ("G^{on}"), de piezas de aleación de aluminio 2024 T3 laminado tratadas mediante anodización y colmatación, realizándose la colmatación mediante un procedimiento según un modo de realización de la invención o mediante procedimientos de colmatación de la técnica anterior.

10 Los resultados anteriores muestran claramente que el procedimiento según un modo de realización de la invención, que utiliza cromo trivalente, realizado después de una etapa de anodización, de cualquier tipo que sea, permite proporcionar a la pieza tratada una resistencia a la corrosión muy superior a la obtenida mediante los procedimientos de colmatación convencionales, y esto sea cual sea el procedimiento de anodización utilizado previamente.

15 La descripción anterior ilustra claramente que por sus diferentes características y sus ventajas, la presente invención alcanza los objetivos que se habían fijado. En particular, proporciona un procedimiento de tratamiento de superficie de piezas de aluminio o de aleación de aluminio o de magnesio o de aleación de magnesio, que, sin utilizar cromo hexavalente, permite obtener rendimientos en términos de protección de la pieza contra la corrosión que son superiores a los obtenidos mediante los procedimientos de la técnica anterior.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de superficie de una pieza de aluminio, de magnesio o de una de sus aleaciones respectivas, que comprende la inmersión de dicha pieza sucesivamente en:
- un primer baño acuoso que contiene:
 - una sal de cromo trivalente, con la exclusión de una sal de cromo hexavalente,
 - y un compuesto oxidante elegido entre las sustancias a base de fluoruro, permanganato o peróxido de dihidrógeno H_2O_2 ,
 - y un segundo baño acuoso que contiene un compuesto oxidante elegido entre las sustancias a base de fluoruro, de permanganato o de peróxido de dihidrógeno H_2O_2 ,
- 5
- 10 caracterizado por que el segundo baño contiene además una sal de tierra rara inhibidora de corrosión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la sal de cromo trivalente se elige entre los fluoruros y los sulfatos.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que la temperatura del primer baño está comprendida entre 10 y 80°C.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el pH del primer baño está comprendido entre 1 y 7.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la duración de la inmersión en el primer baño está comprendida entre 1 y 60 minutos.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la concentración de sal de cromo trivalente en el primer baño está comprendida entre 0,5 y 50 g/L.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la sal de tierra rara inhibidora de corrosión presente en el segundo baño es una sal de lantano.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la sal de tierra rara presente en el segundo baño es una sal de cerio.
- 25 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la concentración de sal de tierra rara en el segundo baño está comprendida entre 0 y 50 g/L.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la temperatura del segundo baño está comprendida entre 10 y 80°C.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el pH del segundo baño está comprendido entre 1 y 7.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la duración de la inmersión en el segundo baño está comprendida entre 1 y 60 minutos.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicha pieza está sometida a una etapa de tratamiento por anodización previa a su inmersión en dicho primer baño y dicho segundo baño.
- 35