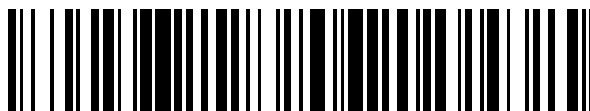


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 852**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

C23G 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2017 E 17191578 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3456864**

54 Título: **Tratamiento previo de aluminio en dos etapas, en particular de aleaciones de aluminio, que comprende el decapado y tratamiento de conversión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2020

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
GEICK, VOLKER y
SCHÄUBLE, KATHRIN

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 767 852 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

Tratamiento previo de aluminio en dos etapas, en particular de aleaciones de aluminio, que comprende el decapado y tratamiento de conversión

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento protector contra la corrosión, de componentes finales de aluminio, en particular partes fundidas como llantas de automóviles, que comprende una etapa de tratamiento previo y un lacado subsiguiente. La etapa de tratamiento previo incluye además un decapado a base de soluciones acuosas de ácido sulfúrico y libres de fosfato, que contienen compuestos solubles en agua, del elemento Ti así como por lo menos un ácido α -hidroxicarboxílico polibásico y una fuente de iones fluoruro, que precede un tratamiento de conversión a base de una solución acuosa ácida que contiene compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti.

En el estado de la técnica se conoce una multiplicidad de procedimientos de tratamiento previo de componentes finales de aluminio, en particular de fundición de aluminio, para impartir una protección contra la corrosión y como base de adhesión para la laca, que se basa en varias etapas sucesivas de procedimiento de química húmeda. Usualmente, al respecto el componente es sometido primero a una limpieza que contiene una combinación de sustancias con actividad superficial y de decapado, tanto para la eliminación de suciedades superficiales que provienen de etapas precedentes de fabricación, por ejemplo agentes desmoldantes, como también para la generación de una superficie reproducible de componente, que es necesaria para la aplicación de una capa de conversión homogénea que imparte adherencia. Dependiendo del tipo de limpieza, pueden ser necesarias otras etapas intermedias de procedimiento, para obtener una superficie sustrato acondicionada de manera óptima para la formación de la capa de conversión. De este modo, en el documento WO 2003/097899 A2 se divulga un procedimiento para el tratamiento de conversión de ruedas de aluminio en el cual, entre una limpieza alcalina y formación de capa de conversión a base de una composición ácida, se ejecuta otra etapa de química húmeda de acuerdo con la técnica de un decapado, que sirve para la eliminación de residuos alcalinos y de la capa de óxido remanente después de la limpieza. El componente limpio y "decapado" de esta manera, exhibe una superficie casi metálica y está acondicionado con ello de manera óptima para la subsiguiente formación de capa de conversión.

También el documento WO 00/68458 A1 internacional de divulgación encara el objetivo de una secuencia de procedimientos tan eficiente como sea posible, para el tratamiento previo protector contra la corrosión de componentes finales de aluminio. Allí se divulga un procedimiento de tres etapas, consistente en un decapado ácido, un enjuague y un tratamiento ácido de conversión a base de los elementos Zr y/o Ti, en el que el enjuague entre el decapado y tratamiento de conversión consiste preferiblemente en varias etapas de enjuague, dentro de las cuales el agua de enjuague es conducida en forma de cascada de manera contraria a la dirección de transporte del componente.

También, a partir del documento WO 94/28193 A1 se sabe que puede alcanzarse una conservación de la superficie de aluminio generada después de la limpieza y decapado ácido o decapado, para un tratamiento previo subsiguiente protector permanente contra la corrosión, cuando el decapado incluye componentes activos que ya decapan, elegidos de entre compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti. Adicionalmente, son opcionales como componentes activos en decapado ácido, los ácidos polihidroxicarboxílicos, como por ejemplo ácido glucónico, o polímeros a base de acrilatos o vinilfenoles transformados en derivado. La pasivación alcanzada de acuerdo con el documento WO 94/28193 A1 debería proteger la superficie contra la oxidación parcial, hasta la aplicación del tratamiento previo protector permanente contra la corrosión y lograr una conservación de la naturaleza química muy ampliamente homogénea de la superficie de aluminio. El producto semiterminado tratado de esta manera puede ser sometido a las otras manufacturas de componentes, hasta la aplicación de la protección permanente contra la corrosión, como el procesamiento sin generación de viruta, soldadura o el moldeado, sin que tengan que temerse los efectos desventajosos para la protección permanente contra la corrosión aplicada inmediatamente a continuación.

El decapado comprende no solamente la eliminación de la capa de óxido, sino que incluye usualmente también el decapado del componente final de aluminio en sí mismo. Regularmente, éste es necesario y deseado, para suministrar una superficie metálica homogénea de modo reproducible para el subsiguiente recubrimiento de conversión protector contra la corrosión. Aquí surge sin embargo el problema de la concentración de sales de aluminio en el decapado ácido. La elevada carga de aluminio causa la precipitación de sales difícilmente solubles, en particular en presencia de componentes activos pasivantes presentes en el decapado ácido, a base de los elementos Zr y/o Ti. En la operación continua de una etapa de tratamiento previo, las precipitaciones conducen a la formación de lodo e incrustaciones, que tienen que ser eliminadas frecuentemente de partes móviles de la instalación de recubrimiento, como válvulas para la aplicación por atomización o armazones para transporte. Con ello, es necesario un mantenimiento recurrente de la instalación, el cual no puede ser ejecutado en el transcurso de la operación de la instalación y usualmente requiere el reemplazo de la totalidad del volumen del baño, de modo que también se acorta notablemente el tiempo de vida del baño.

La presente invención encara ahora el objetivo de suministrar una etapa de tratamiento previo a los operadores de instalaciones de recubrimiento para componentes de aluminio y sus aleaciones, en particular piezas de fundición en molde perdido, que sobre la sucesión establecida de proceso genere un decapado ácido seguido de un tratamiento

de conversión libre de cromo, a base de los elementos Zr y/o Ti, en el que en la operación continua de una instalación tal se prolonguen los tiempos de vida del baño y los intervalos entre mantenimientos frente al estado de la técnica, e idealmente no requiera mantenimiento de la etapa de tratamiento previo de la instalación de recubrimiento, causado por formación de lodo. Simultáneamente, sin embargo es indispensable que toda medida adecuada para evitar la formación de lodo, simultáneamente no ejerza influencia negativa en la protección contra la corrosión y la adherencia de la laca de los componentes tratados previamente en una instalación de recubrimiento así.

Este objetivo es logrado en un procedimiento para el tratamiento protector contra la corrosión de componentes finales de aluminio, que comprende una etapa de tratamiento previo y un lacado subsiguiente, en el que en la etapa de tratamiento previo el componente es puesto en contacto primero con solución acuosa de decapado de ácido sulfúrico y libre de fosfato, que exhibe un valor de pH de 1 a 2,5, un contenido de ácido libre en puntos de al menos 5 y contiene por lo menos un compuesto soluble en agua del elemento Ti; una fuente de iones fluoruro así como por lo menos un ácido α -hidroxicarboxílico polibásico, y a continuación con una solución acuosa de tratamiento de conversión, que tiene un valor de pH de 1 a 3,5 y por lo menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti.

El valor de pH denomina el logaritmo decimal negativo de la actividad de iones hidronio. El valor de pH es determinado potenciométricamente de acuerdo con la invención, a 20 °C inmediatamente en la solución mediante electrodos sensibles al pH, después de calibración en dos puntos con soluciones amortiguadores para los valores de pH 4,01 y 7,01.

Un compuesto es soluble en agua cuando su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) y a una temperatura de 20 °C es de por lo menos 1 g/kg. Todos los datos de cantidades en "g/kg" se refieren a la fracción de los respectivos componentes por kilogramo de la respectiva solución de referencia indicada.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza una adherencia de laca sobresaliente, que sorprendentemente también en ausencia de fosfatos y con elevada tolerancia frente a los iones aluminio en el decapado, se debe a la combinación de la deposición de Ti y de Zr aplicada en el procedimiento en varias etapas. La ausencia de fosfatos y elevada tolerancia frente a los iones aluminio en el decapado, hace posible que la etapa de tratamiento previo en la operación continua no produzca precipitaciones y con ello lodos. Para ello es necesaria la presencia de los ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos.

En el sentido de la presente invención, los ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos poseen por lo menos dos grupos ácido carboxílico y al menos un grupo hidroxilo en posición α respecto a uno de los grupos ácido carboxílico. En una realización preferida, el al menos un ácido α -hidroxicarboxílico polibásico es elegido de entre tales compuestos, en los cuales cada grupo carboxilo exhibe un grupo hidroxilo en posición α o β , y que además preferiblemente no exhiben más de 8 átomos de carbono. Son representantes preferidos de modo particular de los ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos, el ácido tartárico y/o cítrico, en particular preferiblemente ácido cítrico.

Para una tolerancia suficientemente alta frente a los iones aluminio y además buenos resultados en el acondicionamiento de la superficie del aluminio para la aplicación de laca en la etapa de tratamiento previo, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la fracción de ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos en la solución de decapado sea de por lo menos 0,1 g/kg, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,5 g/kg, de modo muy particular preferiblemente por lo menos de 1 g/kg. Por razones de rentabilidad, no son sensatas fracciones por encima de 10 g de por kilogramo de la solución de decapado y usualmente en la solución de decapado no son necesarias para el acondicionamiento de la superficie de aluminio en la etapa de tratamiento previo, ni para la estabilización de los compuestos disueltos del elemento Ti. En consecuencia, por ello la fracción de ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos en la solución de decapado es, en un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, no mayor a 4 g/kg, de modo particular preferiblemente no mayor a 2 g/kg.

El efecto positivo de los compuestos del elemento titanio solubles en agua presentes en el decapado, en presencia de la fuente de iones fluoruro, en el tratamiento subsiguiente de conversión es alcanzado usualmente ya con pequeñas cantidades, en el intervalo de pocos miligramos de Ti por kilogramo del decapado. Preferiblemente la fracción de compuestos solubles en agua del elemento Ti en la solución de decapado está en por lo menos 0,04 g/kg, de modo particular preferiblemente en por lo menos 0,1 g/kg. Por encima de 1 g de Ti por kilogramo de la solución de decapado no se alcanza una mejora significativa de la adherencia de laca después del tratamiento de conversión. También, por ello, para evitar las precipitaciones y para aumentar la tolerancia frente a los iones aluminio, se prefiere cuando la solución de decapado preferiblemente no tiene más de 0,6 g/kg, de modo particular preferiblemente no más de 0,3 g/kg referido en cada caso al elemento Ti, de compuestos solubles en agua del elemento Ti.

Como compuestos solubles en agua del elemento Ti son bien adecuados sulfato de titanilo ($\text{TiO}(\text{SO}_4)$), nitrato de titanilo ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) y/o ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6) así como sus sales y por ello son representantes preferidos en la solución de decapado del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular se prefiere ácido hexafluorotitanico y sus sales.

De acuerdo con la invención, es necesaria una fuente de iones fluoruro para que no pueda ajustarse un decapado suficiente del componente final de aluminio, sin la superficie libre de óxido tan ampliamente como sea posible, de modo reproducible, y el efecto positivo de los compuestos solubles en agua del elemento titanio presentes en el decapado no puedan adquirir importancia en la adherencia de laca.

En el sentido de la presente invención, una fuente de iones fluoruro es cualquier compuesto inorgánico soluble en agua que contiene flúor, que como solución acuosa al 0,1 % en peso después de amortiguación con TISAB con una cantidad alícuota del amortiguador, libera por lo menos 100 mg/kg de iones fluoruro, determinado potenciométricamente a 20 °C mediante un electrodo sensible a los iones flúor de acuerdo con DIN 38 405-D-4-1. Una cantidad alícuota del amortiguador da como resultado una relación de mezcla, referida al volumen de amortiguador a la solución acuosa que contiene la fuente de fluoruro, de 1:1. El amortiguador TISAB ("Amortiguador de Ajuste de Fuerza Iónica Total") es preparado mediante disolución de 58 g de NaCl, 1 g de silicato de sodio y 50 ml de ácido acético glacial en 500 ml de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) y ajuste de un valor de pH de 5,3 mediante NaOH 5 N y completando a un volumen total de 1000 ml nuevamente con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$).

En el presente, se prefiere cuando el contenido total de fluoruro en la solución de decapado es por lo menos 0,02 g/kg, de modo particular preferiblemente es por lo menos 0,05 g/kg, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 0,1 g/kg, calculado como F. En el marco de la presente invención, el contenido total de flúor es determinado mediante un electrodo sensible a fluoruro, de acuerdo con DIN 38 405-D-4-1 como se describió anteriormente.

La fracción de fluoruro libre debe mantenerse baja en la solución de decapado, para una tasa moderada de decapado del material de aluminio. Por ello, en una forma preferida de realización, la fracción de fluoruro libre es inferior a 10 mg/kg, de modo particular preferiblemente inferior a 5 mg/kg, determinada en cada caso inmediatamente de modo potencioestático en la solución de decapado a 20 °C, por medio de electrodos calibrados sensibles al flúor.

Son fuentes adecuadas de iones fluoruro por ejemplo bifluoruro de amonio, fluoruro de sodio y/o fluoruros complejos, en particular ácido hexafluorotitanico y sus sales. Sin embargo, en la solución de decapado preferiblemente no deberían estar presentes fluoruros complejos del elemento Zr, puesto que estos son así mismo adecuados para causar una ocupación de la superficie del componente de aluminio y por ello competir con el acondicionamiento de las superficies de aluminio alcanzado mediante los compuestos solubles en agua del elemento Ti.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con, la solución de decapado contiene por el gran total menos de 0,02 g/kg, de modo particular preferiblemente menos de 0,01 g/kg, de modo muy particular preferiblemente menos de 0,004 g/kg de compuestos solubles en agua del elemento Zr, calculados como Zr.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de decapado exhibe preferiblemente un valor de pH inferior a 2,0. Con ello se asegura de manera regular que pueda ocurrir un decapado suficiente en la etapa de tratamiento previo.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de decapado exhibe un contenido de ácido libre de al menos 6 puntos, de modo que se asegura una erosión por decapado ampliamente independiente del tipo de material de aluminio que va a ser tratado y suficiente para el tratamiento subsiguiente de conversión, por ejemplo en el tratamiento en serie de en cada caso partes individuales listas de diferentes materiales de aluminio o en el tratamiento en serie de partes individuales listas de una mezcla de diferentes materiales de aluminio. A la inversa, el contenido de ácido libre en puntos, preferiblemente no debería ser mayor a 10, para causar un acondicionamiento suficiente de las superficies de aluminio en base a los compuestos solubles en agua del elemento Ti presentes en la solución de decapado.

En el marco de la presente invención, el contenido de ácido libre en puntos es determinado mediante dilución de 10 ml de la solución de decapado a 50 ml y titulación con soda cáustica 0,1 N hasta un valor de pH de 3,6. El consumo de mililitros de soda cáustica indica el número de puntos.

Aparte del ajuste de un contenido de ácido libre en la solución de decapado, como parámetro de regulación para la preparación de superficies decapadas de manera óptima en el procedimiento de acuerdo con la invención, de los componentes finales de aluminio, se ha establecido la presencia de una cierta capacidad amortiguadora o una cierta reserva de ácido, para una conducción estable de proceso en un tratamiento en serie. Para ello es importante el contenido total de ácido y éste está en la solución de decapado del procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente en al menos 12 puntos, sin embargo preferiblemente no mayor a 18 puntos. El contenido total de ácido es determinado de acuerdo con la invención de manera análoga al ácido libre, teniendo como diferencia que se titula hasta un valor de pH de 8,5.

Respecto al ácido que va a ser usado para el ajuste del contenido de ácido en la solución de decapado de la etapa de tratamiento previo del procedimiento de acuerdo con la invención, se estableció que para un buen efecto de

decapado, ésta debería ser sulfúrica. Una solución acuosa de decapado es sulfúrica, cuando para el ajuste del valor de pH contiene ácido sulfúrico y la fracción de los otros ácidos con un valor pK_{S1} menor a 2,5 para la primera etapa de desprotonación, es menor a 1 g/kg, de modo particular preferiblemente menor a 0,5 g/kg, en particular preferiblemente menor a 0,1 g/kg.

Además, la solución de decapado en el procedimiento de acuerdo con la invención, para evitar la precipitación de sales difícilmente solubles y la formación de capas sobre las superficies del componente final de aluminio, es libre de fosfato. Una solución acuosa de decapado es libre de fosfato, cuando contiene menos de 0,5 g/kg, preferiblemente menos de 0,1 g/kg, de modo particular preferiblemente menos de 0,05 g/kg de fosfatos disueltos en agua, calculados como PO_4 .

En un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, la solución de decapado contiene adicionalmente un compuesto orgánico con actividad superficial, de modo particular preferiblemente un notensioactivo, en el que la fracción de sustancias orgánicas con actividad superficial en la solución de decapado es preferiblemente al menos 0,1 mmol/L. En este contexto, en general se prefieren aquellos notensioactivos, cuyo valor HLB (balance hidrofílico-lipofílico) es al menos 8, de modo particular preferiblemente al menos 10, en particular preferiblemente al menos 12, sin embargo de modo particular preferiblemente no mayor 18, en particular preferiblemente no mayor a 16. El valor HLB sirve para la clasificación cuantitativa de notensioactivos, correspondiente a su estructura molecular interna, en el que se realiza una categorización del notensioactivo, en un grupo lipofílico y un grupo hidrofílico. El valor HLB puede adoptar en la escala arbitraria, valores de cero a 20 y se calcula de acuerdo con la presente invención, como sigue:

$$HLB = 20 \cdot (1 - M_L/M)$$

con

M_L : masa molar de los grupos lipofílicos del notensioactivo

M : masa molar del notensioactivo

Los notensioactivos adecuados de modo particular son elegidos de entre alquilalcoholes alcoxilados, aminas grasas alcoxiladas y/o alquilpoliglicósidos, de modo particular preferiblemente de alquilalcoholes alcoxilados y/o aminas grasas alcoxiladas, en particular preferiblemente de alquilalcoholes alcoxilados. Los alquilalcoholes alcoxilados y/o aminas grasas alcoxiladas están al respecto preferiblemente cerrados con grupos terminales, de modo particular preferiblemente con un grupo alquilo, que a su vez preferiblemente no exhibe más de 8 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente no más de 4 átomos de carbono.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, es ventajoso para un decapado y acondicionamiento de las superficies de aluminio, suficiente y por ello también preferido, que el componente sea puesto en contacto con la solución de decapado por una duración tal, que sea suficiente para decapar por lo menos 2 mg de aluminio por metro cuadrado de la superficie que está en contacto del componente y de modo particular preferiblemente así mismo sea suficiente para generar una capa de recubrimiento de por lo menos 4 mg de titanio por metro cuadrado sobre la superficie que entra en contacto, del componente. En este contexto, la solución de decapado es ajustada también para la observancia de los tiempos de tratamiento típicos de tratamiento previo, preferiblemente de modo que para una aleación de acuerdo con EN AW-6014 (AlMg_{0.6}Si_{0.6}V) a 40 °C en una solución no agitada de decapado del procedimiento de acuerdo con la invención, resulta una tasa de decapado de al menos 15 mgm⁻²s⁻¹ referida al elemento aluminio.

En el tratamiento de conversión subsiguiente inmediatamente al decapado, en el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica una capa de conversión a base de los elementos Zr y/o Ti. Para una suficiente adherencia de capa, se prefiere cuando después del tratamiento de conversión resulta una capa de recubrimiento de al menos 50 $\mu\text{mol/m}^2$, preferiblemente al menos 100 $\mu\text{mol/m}^2$, de modo particular preferiblemente al menos 200 $\mu\text{mol/m}^2$, sin embargo preferiblemente no mayor a 500 $\mu\text{mol/m}^2$ determinada mediante análisis de fluorescencia Röntgen (RFA), referido a la suma de los elementos Zr y Ti, y por ello el componente final de aluminio es puesto en contacto con la solución de tratamiento de conversión por una duración tal que se ejecuta una correspondiente capa de recubrimiento. Para ello, se prefiere además que en la solución de tratamiento de conversión del procedimiento de acuerdo con la invención esté presente por lo menos 0,1 mmol/kg, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,5 mmol/kg de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti calculados como la cantidad correspondiente de los elementos Zr y/o Ti, aunque por razones de rentabilidad preferiblemente no más de 5 mmol/kg, de modo particular preferiblemente no más de 3 mmol/kg. Son representantes adecuados de compuestos solubles en agua, carbonato de amonio y zirconio ((NH₄)₂Zr(OH)₂(CO₃)₂), sulfato de titanilo (TiO(SO₄)), sulfato de zirconio (Zr(SO₄)₂), nitrato de titanilo (Ti(NO₃)₄), nitrato de zirconio (Zr(NO₃)₄), nitrato de zirconilo (ZrO(NO₃)₂), nitrato de titanilo (TiO(NO₃)₂), lactato de amonio y zirconio (NH₄Zr(C₃H₅O₃)₅), perclorato de zirconio (Zr(ClO₄)₄), perclorato de titanilo (Ti(ClO₄)₄), y/o ácido hexafluorotitanico (H₂TiF₆) o ácido hexafluorozirconico (H₂ZrF₆) así como sus respectivas sales.

En este contexto, para una efectiva formación de capa a base de los elementos Zr y/o Ti en el tratamiento de conversión, se prefiere además, cuando la relación molar de la totalidad de la fracción de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y Ti, referida al respectivo elemento, al contenido total de fluoruro en la solución de tratamiento de conversión, es por lo menos 0,1, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,4. Se ha establecido de manera sorprendente que el uso de compuestos solubles en agua del elemento Zr, en particular de ácido hexafluorozircónico y sus sales, en la solución de tratamiento de conversión, en combinación con la solución de decapado que tiene Ti, alcanza los mejores resultados de adherencia de laca y por ello es preferida en el procedimiento de acuerdo con la invención.

En un acondicionamiento preferido del procedimiento de acuerdo con la invención, el valor de pH de la solución de tratamiento de conversión en la etapa de tratamiento previo, está en al menos 1,8, de modo particular preferiblemente en al menos 2,0.

Para un tratamiento de conversión suficiente en la etapa de tratamiento previo del procedimiento de acuerdo con la invención, no se requiere la presencia de compuestos solubles en agua del elemento cromo. En otro acondicionamiento preferido del procedimiento de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento de conversión contiene por ello en total menos de 0,1 g/kg de compuestos solubles en agua del elemento cromo, calculado como Cr. Tampoco es ventajosa la adición de iones fosfato a la solución de tratamiento de conversión, de modo que la misma es libre de fosfato en el procedimiento de acuerdo con la invención, de manera análoga a la solución de decapado y por ello contiene menos de 0,5 g/kg, preferiblemente menos de 0,1 g/kg, de modo particular preferiblemente menos de 0,05 g/kg de fosfatos disueltos en agua, calculados como PO_4 .

Los componentes finales de aluminio, que son tratados con protección contra la corrosión de acuerdo con la presente invención, son aquellos cuyo componente metálico consiste en o está compuesto por aluminio y/o aleaciones de aluminio, en particular aleaciones de aluminio. Una aleación es una aleación de aluminio, en tanto consista en por lo menos 50 % en peso del elemento Al. Los componentes finales de aluminio adecuados en el procedimiento de acuerdo con la invención, son elegidos por ejemplo de entre productos semiterminados como chapas, bandas, bobinas o alambres o de objetos manufacturados complejos tridimensionales como llantas para el sector de los automóviles. A su vez, los componentes pueden haber sido fabricados de material de banda o chapa moldeados y/o ensamblados o en el procedimiento de fundición. En el marco de la presente invención, se prefiere el tratamiento de componentes finales de aleaciones de aluminio, por ejemplo AA 6014, en particular llantas para el sector de los automóviles.

En el sentido de la presente invención, una etapa de tratamiento previo es una etapa de procedimiento separada de la aplicación de laca, que comprende las etapas de procedimiento separadas una de otra en el tiempo, de decapado y tratamiento de conversión utilizando en cada caso independientemente una de otra composiciones líquidas reservadas en tanques de sistema, en forma de la solución de decapado o de tratamiento de conversión. En una forma preferida de realización se tratan previamente en serie los componentes finales de aluminio en la etapa de tratamiento previo del procedimiento de acuerdo con la invención. Como tratamiento previo en serie es válida de acuerdo con la invención la puesta en contacto de una multiplicidad de componentes finales de aluminio con la solución de decapado y tratamiento de conversión reservada en cada caso en un tanque del sistema, sin que después de cada tratamiento previo de un componente final individual de aluminio, ocurra un reemplazo completo con nueva carga de las soluciones de decapado y tratamiento de conversión reservadas en el tanque de sistema de la etapa de tratamiento previo.

La transición del componente desde el decapado hasta el tratamiento de conversión ocurre "inmediatamente". De acuerdo con la invención esto significa que el tratamiento de conversión sigue al decapado, sin que esté interpuesta una humectación del componente con otra composición líquida, que en el sentido de la presente invención no representa ni un enjuague ni solución de tratamiento de conversión, sin embargo preferiblemente está interpuesta por lo menos una etapa de enjuague a base de una o varias soluciones de enjuague. En el sentido de la presente invención, una "etapa de enjuague" denomina un procedimiento que está determinado solamente para eliminar mediante una solución de enjuague tan ampliamente como sea posible de la superficie del componente, constituyentes activos de una etapa de tratamiento de química húmeda inmediatamente precedente, que están presentes disueltos en una película húmeda adherida al componente, sin que los constituyentes activos que van a ser eliminados sean reemplazados por otros. Al respecto, los constituyentes activos son compuestos disueltos en agua, que ya se consumen mediante la simple puesta en contacto de las superficies metálicas del componente con el líquido de enjuague. De este modo, el líquido de enjuague puede ser por ejemplo agua de la municipalidad.

Además, en un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, en la etapa de tratamiento previo entre el decapado y el tratamiento de conversión no tiene lugar aquella etapa el procedimiento en la cual mediante el suministro y uso de agentes técnicos se pretende un secado o una eliminación de la película líquida acuosa que se adhiere a la superficie del componente, en particular mediante suministro de energía térmica o aplicación de un flujo de aire.

Los componentes que van a ser tratados en el procedimiento de acuerdo con la invención provienen de un proceso precedente de fabricación, cuyas superficies por ello deberían ser liberadas primero de contaminantes como agentes

auxiliares de moldeo, para garantizar un buen decapado. Por ello, en un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, en la etapa de tratamiento previo antes de la puesta en contacto con la solución de decapado, el componente es conducido a un desengrasado alcalino, de modo particularmente preferido poniéndolo en contacto con una composición acuosa alcalina, que exhibe un valor de pH superior a 9, sin embargo preferiblemente inferior a 12 y una alcalinidad libre de por lo menos 3 puntos, sin embargo preferiblemente menor a 6 puntos y opcionalmente contiene compuestos con actividad superficial elegidos preferiblemente de entre tensioactivos no iónicos.

En este contexto, además se prefiere que después del desengrasado alcalino, y antes de la puesta en contacto con la solución de decapado, ocurra una etapa de enjuague, aunque preferiblemente ninguna etapa de secado.

La aplicación de las soluciones de limpieza, de decapado y de tratamiento de conversión reservadas en el respectivo tanque del sistema de la etapa de tratamiento previo, puede ocurrir con todos los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, en los que se prefieren los procedimientos de inmersión y atomización para la puesta en contacto de los componentes finales de aluminio con éstas soluciones, de modo particular como técnica de aplicación se prefiere el procedimiento de atomización.

El lacado que sigue a la etapa de tratamiento previo incluye de acuerdo con la invención la aplicación de una composición que contiene un aglutinante que cura por vía química o física, para la formación de una capa de cobertura sobre el componente final de aluminio y tratado previamente, en la que la capa de cobertura resultante del lacado, en el estado seco o curado exhibe un espesor de capa de preferiblemente al menos 1 μm , de modo particular preferiblemente de al menos 10 μm , medido de acuerdo con el procedimiento de talla de chips de acuerdo con el documento DIN 50986:1979-03.

Las lacas adecuadas son lacas autoforéticas, lacas de electroinmersión, lacas en polvo así como lacas líquidas aplicables con agentes convencionales. Respecto al aglutinante usado, pueden usarse de acuerdo con la invención tanto lacas que se basan en aglutinantes inorgánicos como por ejemplo silicato o tiza, como también lacas que se basan en aglutinantes orgánicos. De modo particularmente ventajosa es de acuerdo con la invención, la siguiente aplicación de lacas a base de aglutinantes orgánicos, en particular aquellas que contienen menos de 10 % en peso de componentes solventes orgánicos, que exhiben un punto de ebullición por debajo de 150 °C a 1 bar. En este contexto, por ello se prefieren las lacas en polvo, en particular aquellas con aglutinante a base de resinas de epóxido, resinas de poliéster que tienen grupos hidroxilo y carboxi y/o resinas de acrilato, que en cada caso exhiben una sobresaliente adherencia de laca sobre los correspondientes componentes finales de aluminio tratados previamente de la invención.

Después del tratamiento previo y antes del lacado, el componente final de aluminio puede ser sometido a un enjuague que sirve para eliminar una película húmeda de la solución de conversión adherida sobre la superficie, antes de la aplicación de la laca. Además, es usual y por ello puede preferirse que el componente sea secado antes de la aplicación de la laca. Este es el caso en particular entonces cuando se aplica una laca en polvo, para suministrar una particularmente buena capa base de laca en el procedimiento de acuerdo con la invención y obtener con ello una preferencia.

Ejemplos de realización:

A continuación se explica el efecto protector contra la corrosión de una secuencia de procedimientos de acuerdo con la invención, para el tratamiento previo de chapas de aluminio (EN AW-6014) y además se investiga la tendencia a la formación de lodos en soluciones sulfúricas de decapado de la etapa de tratamiento previo, que contienen complejos de flúor del elemento titanio y 1 g/kg de aluminio disuelto.

La secuencia de procedimientos para el tratamiento de chapas de aluminio (EN AW-6014) incluyó las etapas I a IV consecutivas de procedimiento, en las que a cada una de las etapas I-III de procedimiento siguió una etapa de enjuague con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) y, después de la etapa de enjuague luego de la etapa III de procedimiento, las chapas fueron secadas en la corriente de aire, antes de ejecutar el lacado en la etapa IV:

I. Limpieza:

30 g/LBONDERITE C-AK g de 414 (Henkel AG & Co. KGaA) en agua de la municipalidad

La puesta en contacto ocurre mediante atomización por 160 segundos 60 °C y 1 bar

II. decapado:

Solución acuosa de ácido sulfúrico con un valor de pH de 1,6 que contiene 4,4 g/kg de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ y adicionalmente

- a. 0,5 g/kg de H_2TiF_6
- b. 0,5 g/kg de H_2TiF_6 / 1,3 g/kg de ácido cítrico

La puesta en contacto ocurre mediante atomización por 160 segundos 50 °C y 1 bar.

III. Tratamiento de conversión

- 5 30 g/L BONDERITE M-NT 4595 R5 MU (Henkel AG & Co. KGaA) en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) queda como resultado una solución de tratamiento que contiene 100 mg/kg de H_2ZrF_6 , en la que se ajustó un valor de pH de 2,8 por medio de solución de NH_4CO_3 .

10 IV. Lacado

Laca en polvo Freiotherm PO1857B más laca clara Freiotherm KO1853KRA999 (ambas de Emil Frei GmbH & Co. KG):

- 15 La cantidad de aplicación de la laca en polvo fue de aproximadamente 90 g/m² y después de la calcinación por 10 minutos 180 °C dio como resultado un espesor de película seca de aproximadamente 60 μm .

La cantidad de aplicación de la laca clara fue de aproximadamente 50 g/m² y la calcinación por 10 minutos a 150 °C dio como resultado un espesor de película seca de aproximadamente 20 μm .

20

Tab. 1 valores de corrosión sobre chapas de aluminio (EN AW-6014) después de la construcción de capa de laca

No.	Secuencia de procedimiento	Prueba CASS ¹		Lodo ³
		Infiltración en la grieta ² / mm	Deslaminación en la grieta ² / mm	
1	I-IIa-III-IV	0,2	0,2	sí
2	I-IIb-III-IV	0,1	0,1	no

¹ Determinada después de 240 horas en la prueba CASS DE ACUERDO CON DIN EN ISO 9227

² Valor U/2

³ Formación visible de sedimento en vaso de vidrio de 3 l con diámetro exterior de 150 mm que contenía 2 litros de la solución de decapado 24 horas después de la carga de la solución de decapado (sí/no)

- 25 Los resultados de la tabla 1 prueban, en virtud de los valores de infiltración en total bajos, la ventaja de una conducción del procedimiento, en la cual a la solución de decapado se añaden complejos de flúor del elemento Ti. Adicionalmente a los muy buenos resultados de protección contra la corrosión en la prueba CASS, en particular en presencia de ácido cítrico, en tales soluciones de decapado se inhibe de manera efectiva la formación de lodo mediante la adición de ácido cítrico.

Tab. 2

Formación de lodo en la solución de decapado en presencia de diferentes inhibidores

Inhibidor	Formación de lodo ¹
Ácido poliacrílico	Sí
Xantano	Sí
Ácido maleico	Sí
Ácido malónico	Sí
Ácido succínico	Sí
Ácido mandélico	Sí
Ácido láctico	Sí
Ácido cítrico	No
Ácido tartárico	No
Ácido glucónico	Sí
Ácido metanosulfónico	Sí

(continuación)

Tab. 2

Formación de lodo en la solución de decapado en presencia de diferentes inhibidores

Ácido amidosulfónico	Sí
¹ formación visible (Sí/No) de un sedimento en un vaso de precipitados de 3 l con diámetro exterior de 150 mm que contiene 2 litros de la solución de decapado después de 24 horas	

5 El efecto inhibitor de formación de lodo de los ácidos α -hidroxicarboxílicos polibásicos es ilustrado en la tabla 2, que evalúa la formación de lodo en una solución de decapado de acuerdo con la etapa II anterior de procedimiento, a la que sin embargo se añade en total 1 g/kg de iones aluminio en forma de sulfato de aluminio. Esta tabla muestra que se alcanza una inhibición de la formación de lodo, por consiguiente la precipitación de sales de aluminio y titanio, en presencia de ácido cítrico o ácido tartárico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento protector contra la corrosión de componentes finales de aluminio, que comprende una etapa de tratamiento previo y un lacado subsiguiente, en el cual el componente en la etapa de tratamiento previo es puesto en contacto primero con una solución sulfúrica de decapado libre de fosfato, que exhibe un valor de pH de 1 a 2,5, un contenido de ácido libre en puntos de al menos 5 y contiene por lo menos un compuesto soluble en agua del elemento Ti; una fuente de iones fluoruro así como por lo menos un ácido α -hidroxicarboxílico polibásico, y a continuación con una solución acuosa de tratamiento de conversión, que tiene un valor de pH de 1 a 3,5 y por lo menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de ácidos α -hidroxicarboxílicos en la solución de decapado es de por lo menos 0,1 g/kg, preferiblemente por lo menos 0,5 g/kg, de modo particular preferiblemente por lo menos 1 g/kg, sin embargo preferiblemente no superan 4 g/kg, de modo particular preferiblemente no supera 2 g/kg.
3. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los ácidos α -hidroxicarboxílicos en la solución de decapado son elegidos de entre ácido cítrico y/o ácido tartárico, preferiblemente de ácido cítrico.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción de compuestos solubles en agua del elemento Ti en la solución de decapado es por lo menos 0,04 g/kg, preferiblemente por lo menos 0,1 g/kg, aunque preferiblemente no supera 0,6 g/kg, de modo particular preferiblemente no supera 0,3 g/kg referido en cada caso al elemento Ti.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución de decapado exhibe un valor de pH inferior a 2.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución de decapado exhibe un contenido de ácido libre en puntos de al menos 6, aunque preferiblemente no mayor a 10.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución de decapado exhibe un contenido total de ácido en puntos de al menos 12, aunque preferiblemente no mayor a 18.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti en la solución de tratamiento de conversión, es de por lo menos 0,1 mmol/kg, preferiblemente por lo menos 0,5 mmol/kg, aunque preferiblemente no supera 5 mmol/kg, de modo particular preferiblemente no supera 3 mmol/kg calculado en cada caso como la cantidad correspondiente de los elementos Zr y/o Ti.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti son elegidos de entre compuestos solubles en agua del elemento Zr, que a su vez son elegidos preferiblemente de entre ácido hexafluorozircónico y sus sales.
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente es puesto en contacto con la solución de decapado por una duración tal que es suficiente para decapar por lo menos 2 mg de aluminio por metro cuadrado de la superficie puesta en contacto del componente y preferiblemente también por lo menos generar una capa de recubrimiento de por lo menos 4 mg de titanio por metro cuadrado sobre la superficie puesta en contacto del componente.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque antes de la puesta en contacto con la solución de decapado, el componente es llevado a un desengrasado alcalino, preferiblemente mediante puesta en contacto con una composición acuosa alcalina, que exhibe un valor de pH mayor a 9, aunque preferiblemente menor a 12, y una alcalinidad libre de por lo menos 3 puntos, aunque preferiblemente menor a 6 puntos y opcionalmente contiene compuestos con actividad superficial elegidos preferiblemente de entre tensioactivos no iónicos.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque después del desengrasado alcalino y antes de la puesta en contacto con la solución de decapado ocurre una etapa de enjuague, aunque preferiblemente ninguna etapa de secado.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la puesta en contacto con la solución de decapado, antes de la puesta en contacto con la solución de tratamiento de conversión, ocurre una etapa de enjuague, aunque preferiblemente ninguna etapa de secado.

14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la puesta en contacto con la solución de tratamiento de conversión y antes del lacado, ocurre una etapa de enjuague e inmediatamente antes del lacado, preferiblemente ocurre también una etapa de secado.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el siguiente lacado el componente es recubierto con una laca en polvo.