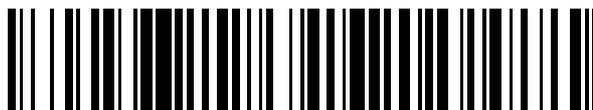


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 152**

51 Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2017** **E 17167467 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 3392375**

54 Título: **Procedimiento para fosfatación al zinc, libre de lodos, de componentes metálicos en serie para formar capas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BROUWER, JAN-WILLEM;
PILAREK, FRANK-OLIVER;
RESANO ARTALEJO, FERNANDO JOSE;
KRÖMER, JENS;
HAMACHER, MATTHIAS y
BALZER, MARC

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 770 152 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fosfatación al zinc, libre de lodos, de componentes metálicos en serie para formar capas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fosfatación al zinc de componentes que comprenden superficies de acero con una alta tolerancia frente al aluminio disuelto en el baño de fosfatación al zinc, para formar capas, en el cual se puede evitar en gran medida la precipitación de sales de aluminio poco solubles. En el procedimiento se recurre a una activación de las superficies de zinc por medio de dispersiones que contienen hopeíta en forma de partículas, fosfofilita, scholzita y/o hureaulita, en cuyo caso debe adaptarse la participación de fosfatos en forma de partículas en la activación a la cantidad de fluoruro libre y aluminio disuelto en la fosfatación al zinc.

15 La fosfatación al zinc es un procedimiento de formación de capas que se ha practicado durante décadas y se ha investigado de manera excelente para aplicar recubrimientos cristalinos, protectores contra la corrosión, sobre superficies metálicas, principalmente sobre materiales hechos de los metales hierro, zinc y aluminio. La fosfatación al zinc se lleva a cabo en un espesor de capa de unos pocos micrómetros y se basa en un decapado corrosivo del material metálico en una composición acuosa ácida que contiene iones de zinc y fosfatos que se depositan como cristallitos poco solubles en una capa de difusión alcalina directamente en el límite de la fase de superficie metálica y allí siguen creciendo. Para apoyar la reacción de decapado en los materiales de aluminio y enmascarar el baño venenoso de aluminio, que en forma disuelta interfiere con la formación de capas sobre los materiales metálicos, a menudo se agregan compuestos hidrosolubles que son una fuente de iones de fluoruro. La fosfatación al zinc siempre se inicia con una activación de las superficies metálicas del componente a fosfatar. La activación química húmeda se efectúa de manera convencional al ponerla en contacto con dispersiones coloidales de fosfatos, que se inmovilizan sobre la superficie del metal y sirven en la posterior fosfatación como núcleo de crecimiento para la formación de un recubrimiento cristalino. Las dispersiones adecuadas son aquí composiciones acuosas coloidales, generalmente alcalinas, a base de cristallitos de fosfato, que tienen en su estructura cristalina solo ligeras desviaciones cristalográficas del tipo de capa de fosfato de zinc que va a depositarse. Además del fosfato de titanio, a menudo denominado en la literatura como sal de Jernstedt, los fosfatos bivalentes y trivalentes insolubles en agua también son adecuados como materiales de partida para la preparación de una solución coloidal que es adecuada para activar una superficie metálica para fosfatar al zinc. En este contexto, la publicación WO 98/39498 A1 enseña en particular fosfatos bivalentes y trivalentes de los metales Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca y Al, y los fosfatos del metal zinc se utilizan de preferencia técnicamente para la activación de un posterior fosfatado al zinc.

35 Cada tipo de fosfatación formadora de capas como una secuencia procedimental de activación y fosfatación al zinc tiene su propia peculiaridad, que se vuelve importante especialmente en el tratamiento de componentes que se componen de una mezcla de diferentes materiales metálicos o también en el tratamiento de nuevos materiales. Se sabe, por ejemplo, que una formación de capa homogénea sobre las superficies del material de hierro no tiene éxito en presencia de iones de aluminio y requiere un enmascaramiento con iones fluoruro. Sin embargo, el enmascaramiento de los iones de aluminio alcanza sus límites, donde ingresan altas fracciones de aluminio al baño de fosfatación al zinc y los iones de aluminio, que a su vez están en equilibrio, obstaculizan la formación de recubrimientos libres de defectos sobre las superficies de acero. En el estado de la técnica, por lo tanto, en la fosfatación al zinc se elimina al menos parcialmente el aluminio disuelto del baño de fosfatado al zinc. Los altos niveles de aluminio disuelto en agua a menudo están limitados por la precipitación de criolita o elpasolita en presencia de iones de sodio y/o potasio. La precipitación de la criolita o elpasolita es compleja de controlar desde el punto de vista procedimental en la industria y requiere, por un lado, para evitar las incrustaciones, eliminar el lodo del baño y, por otro lado, para evitar defectos en la pintura por inmersión, un lavado intenso después de la fosfatación al zinc para eliminar la deposición más fina de cristallitos de criolita o de elpasolita de las superficies fosfatadas. La publicación WO 2004/007799 A2 propone, por lo tanto, efectuar la fosfatación con el contenido de iones de sodio y/o potasio más bajo posible, de modo que no tenga que proporcionarse un área de precipitación separada para iones de aluminio, y no se consideren dañinos contenidos de aluminio disuelto por encima de 0,1 g/l, aunque un rango preferido de 0,01-0,4 g/l para aluminio disuelto se indica para la fosfatación de componentes hechos al menos parcialmente de aluminio.

55 Las publicaciones WO 01/12341 A1, EP 2 343 399 A1, EP 1 988 189 A1 describen respectivamente un procedimiento para el tratamiento químico húmedo de la superficie de una serie de componentes metálicos, que comprende al menos parcialmente superficies de Fe, en cuyo caso se efectúa una activación antes de la fosfatación al zinc. La activación se lleva a cabo con una dispersión acuosa alcalina que tiene un valor D50 de menos de 3 µm y cuyo componente inorgánico en forma de partículas comprende fosfatos, en donde la totalidad de estos fosfatos está compuesta al menos parcialmente de hopeíta, fosforilita y/o scholzita. La fosfatación al zinc se lleva a cabo con composiciones acuosas ácidas que contienen iones fosfato, iones zinc y al menos una fuente de iones fluoruro.

60 El objeto en cuestión es encontrar las condiciones adecuadas para un procedimiento de fosfatación al zinc de componentes metálicos que tolera altos contenidos de aluminio disuelto, para las cuales se logran recubrimientos de fosfato al zinc en gran parte libres de defectos sobre las superficies de acero, de modo que se obtiene en total una excelente adhesión de la pintura. En particular, se debe proporcionar un procedimiento en el que los componentes metálicos se puedan tratar en la etapa de fosfatación formando capas, y las superficies de los componentes están formadas tanto por materiales metálicos del elemento de hierro, como también por materiales metálicos del elemento de aluminio. La demanda de cuidado del baño de fosfatación al zinc también debe ser tan baja como sea posible e,

idealmente, la concentración de equilibrio en estado estacionario que resulta del decapado y arrastre al tratar una serie de componentes no debe ser problemática para el éxito de la fosfatación sobre las superficies de acero de los componentes. También es deseable que el procedimiento, a pesar del alto contenido de aluminio, no tienda a la separación de sales de aluminio poco solubles, por ejemplo, en forma de criolita y/o elpasolita, ya que dicha precipitación tiene grandes desventajas procedimentales en la industria debido a la formación de lodos y, a menudo, a una peor protección contra la corrosión después del recubrimiento con una pintura por inmersión debido a las inclusiones más finas de cristallitos de criolita o inclusiones de cristallitos de elpasolita.

Este objetivo se logra sorprendentemente adaptando la fracción de fosfatos en forma de partículas, que contribuyen a la activación, a la cantidad de iones libres de fluoruro y aluminio disueltos en agua en la fosfatación al zinc.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de protección contra la corrosión de una serie de componentes metálicos, donde la serie comprende componentes que tienen al menos parcialmente superficies de hierro, en el que los componentes metálicos de la serie hacen sucesivamente los siguientes pasos de tratamiento químico húmedo:

(I) activación mediante puesta en contacto con una dispersión acuosa alcalina que tiene un valor D50 de menos de 3 µm y cuyo componente inorgánico en forma de partículas comprende fosfatos, y la totalidad de estos fosfatos está compuesta al menos parcialmente de hopeíta, fosfofilita, scholzita y/o hureaulita;

(II) Fosfatación al zinc por contacto con una composición acuosa ácida que contiene

(a) 5-50 g / l de iones fosfato,

(b) 0,3-3 g/l de iones de zinc,

(c) al menos 15 mmol/kg de iones de aluminio en forma disuelta, y

(d) al menos una fuente de iones fluoruro,

caracterizado porque la concentración de los fosfatos en forma de fosfato en forma de partículas en mmol/kg, calculada como PO₄, en la dispersión acuosa alcalina es mayor que siete centésimas del siguiente término en mmol/kg:

$$\frac{[Al]^2}{3[Al]+[F] \cdot (1+10^{3,12-pH})}$$

(Ec. 1)

[Al]: Concentración de los iones de aluminio en forma disuelta en mmol/kg

[F]: Concentración de fluoruro libre en mmol/kg

pH: valor de pH de la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc

Los componentes tratados según la presente invención pueden ser estructuras espaciales diseñadas y formadas arbitrariamente que se originan a partir de un procedimiento de fabricación, en particular también productos semiacabados tales como tiras, láminas, varillas, tuberías, etc. y construcciones compuestas unidas a partir de los productos semiacabados antes mencionados, en donde los productos semiacabados se unen entre sí preferiblemente mediante encolado, soldadura y/o bridas para formar la estructura compuesta. Para los propósitos de la presente invención, un componente es metálico si su superficie geométrica está formada en al menos 10% por superficies metálicas.

Si en el contexto de la presente invención se hace referencia al tratamiento de componentes con superficies de zinc, hierro o aluminio, entonces están comprendidas todas las superficies de sustratos metálicos o recubrimientos metálicos que contienen el elemento respectivo en más de 50 % atómico. Por lo tanto, según la invención, los tipos de acero galvanizado forman superficies de zinc, mientras que según la invención las superficies de hierro pueden quedar expuestas en los bordes de corte y en los puntos de rectificando, por ejemplo, de una carrocería de automóvil que está hecha únicamente de acero galvanizado. Según la invención, los componentes de la serie que tienen al menos parcialmente superficies de hierro, preferiblemente al menos 5% con respecto a la superficie del componente, tienen superficies de hierro. Los tipos de acero como el acero moldeado en caliente también se pueden proveer de un recubrimiento metálico de aluminio y silicio que tiene varios micrómetros de espesor como protección contra la

formación de sarro y como auxiliar de moldeo. En el contexto de la presente invención, un material de acero recubierto de esta manera tiene una superficie de aluminio, aunque el material base sea acero.

5 Se presenta un tratamiento de protección contra la corrosión de los componentes en serie si una gran cantidad de componentes se ponen en contacto con la solución de tratamiento provista en las etapas de tratamiento respectivas y generalmente se mantienen en tanques del sistema; la puesta en contacto de los componentes individuales se efectúa sucesivamente y, por lo tanto, por separado uno del otro en el tiempo. El tanque del sistema es en este caso el contenedor en el que la solución de pretratamiento se encuentra en serie con el propósito del tratamiento de protección anticorrosivo.

10 Las etapas de tratamiento para la activación y fosfatación al zinc se llevan a cabo en serie, "de modo sucesivo", para un componente del tratamiento de protección anticorrosivo si no se interrumpen por un tratamiento químico húmedo posterior, diferente al previsto respectivamente.

15 Las etapas de tratamiento químico húmedo en el sentido de la presente invención son etapas de tratamiento que se llevan a cabo poniendo en contacto el componente metálico con una composición que se compone esencialmente de agua y no constituyen etapas de lavado. Una etapa de lavado sirve exclusivamente para la eliminación completa o parcial de residuos solubles, partículas y componentes activos que se arrastran adheridos al componente desde una etapa previa de tratamiento químico húmedo, del componente a tratar, sin que estén contenidos componentes activos a base de elementos metálicos o semimetálicos en el líquido de lavado mismo, los cuales se consumen ya por la simple puesta en contacto de las superficies metálicas del componente con el líquido de lavado. De esta manera, el líquido de lavado puede ser solo agua corriente.

20 Después de la calibración con soluciones reguladoras de pH que contienen fluoruro sin regulación de pH, la concentración de fluoruro libre en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc se determinará mediante potenciometría a 20 °C en la composición acuosa ácida respectiva de fosfatación al zinc usando un electrodo de medición sensible al fluoruro.

25 La concentración de iones de aluminio disueltos en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc se determinará en el filtrado de una filtración de membrana de la composición acuosa ácida, que se ha efectuado utilizando una membrana con un tamaño de poro nominal de 0,2 µm, mediante espectrometría de emisión atómica (ICP-OES). De manera análoga, dentro del alcance de la presente invención, las concentraciones de otros iones de elementos metálicos o semimetálicos en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc también se determinarán en forma disuelta.

30 El "valor de pH", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, corresponde al logaritmo decimal negativo de la actividad de iones hidronio a 20 °C y puede determinarse por medio de electrodos de vidrio sensibles al pH. En consecuencia, una composición es ácida cuando su pH es inferior a 7 y alcalina cuando su pH es superior a 7.

35 El pH preferido de la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc en el procedimiento de acuerdo con la invención es superior a 2,5, de modo particularmente preferible superior a 2,7, aunque preferiblemente inferior a 3,5, de modo particularmente preferible inferior a 3,3.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, las etapas de tratamiento individuales de activación y fosfatación al zinc se ajustan entre sí de manera que siempre da como resultado un recubrimiento de fosfato cristalino homogéneo sobre las superficies de hierro del componente sin que los iones de aluminio tengan que eliminarse del baño de fosfatación al zinc. En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la concentración de los fosfatos, en forma de fosfatos en partículas, calculada como PO₄ en mmol/kg en la dispersión acuosa alcalina, es mayor que 9 centésimas, de modo particularmente preferible 1 décima, del siguiente término en mmol/kg:

$$\frac{[Al]^2}{3[Al]+[F] \cdot (1+10^{3,12-pH})} \quad (Ec. 1)$$

55 [Al]: Concentración de los iones de aluminio en forma disuelta en mmol/kg.

[F]: Concentración del fluoruro libre en mmol/kg

pH: valor de pH de la composición acuosa ácida de fosfatación al zinc

También se pueden lograr buenos resultados en fosfatación al zinc si la concentración de aluminio disuelto en la composición acuosa ácida es ostensiblemente superior a 15 mmol/kg. Los altos valores de tolerancia para el contenido de aluminio en el equilibrio estacionario de un tratamiento en serie de un gran número de componentes permiten aumentar la fracción de superficies de aluminio que se tratarán con la serie de componentes. En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, la concentración de iones de aluminio en forma disuelta en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es, por lo tanto, superior a 30 mmol/kg. Por encima de 100 mmol/kg de iones de aluminio disueltos, la cantidad de componentes en partículas, que contienen fosfatos, que es necesaria para una activación suficiente de las superficies de hierro, es tan alta que el procedimiento se vuelve económicamente poco atractivo. Por lo tanto, se prefiere según la invención si la concentración de iones de aluminio en forma disuelta en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es inferior a 100 mmol/kg, de modo particularmente preferible inferior a 60 mmol/kg, y de modo principalmente preferible inferior a 45 mmol/kg.

El componente en forma de partículas de la dispersión acuosa alcalina es aquella fracción de sólidos que permanece después del secado del material retenido de una ultrafiltración de un volumen parcial definido de la dispersión acuosa alcalina con un umbral de exclusión nominal de 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off). La ultrafiltración se realiza adicionando agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) hasta que se mida una conductividad por debajo de $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ en el filtrado. El componente inorgánico en forma de partículas de la dispersión acuosa alcalina es, a su vez, aquel que permanece si el componente en forma de partículas obtenido del secado del material retenido de la ultrafiltración es pirolizado en un horno de reacción suministrando una corriente de oxígeno libre de CO_2 a 900 °C sin adicionar en mezcla catalizadores u otros aditivos hasta que un sensor de infrarrojo proporcione una señal idéntica al gas portador libre de CO_2 (valor blanco) a la salida del horno de reacción. Los fosfatos contenidos en el componente inorgánico en forma de partículas se determinan directamente después de la digestión ácida después de la digestión ácida del mismo con solución acuosa de HNO_3 al 10% en peso a 25 °C durante 15 minutos como contenido de fósforo mediante espectrometría de emisión atómica (ICP-OES).

Es crucial para la activación de las superficies de hierro que la dispersión acuosa alcalina tenga un valor D50 de menos de 3 μm ya que, de lo contrario, solo por medio de fracciones muy altas y, por lo tanto, no económicas de componentes particulados, puede efectuarse una cobertura suficiente de las superficies metálicas con partículas que representan los núcleos de cristalización para la fosfatación al zinc. Además, las dispersiones cuyas partículas son más grandes en promedio tienden a sedimentarse.

En una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el valor D50 de la dispersión acuosa alcalina de la activación es por lo tanto de menos de 2 μm , de modo particularmente preferible de menos de 1 μm , el valor D90, preferiblemente es de menos de 5 μm , de modo que al menos 90 % en volumen de los componentes en forma de partículas que están contenidos en la composición acuosa alcalina caen por debajo de este valor.

En este contexto, el valor D50 denota el diámetro de partícula promedio en volumen que no excede el 50% en volumen de los componentes en forma de partículas que están contenidos en la composición acuosa alcalina. El diámetro de partícula promedio en volumen se puede determinar de acuerdo con ISO 13320: 2009 mediante análisis de luz dispersa según la teoría de Mie a partir de distribuciones de tamaño de partícula acumuladas ponderadas en volumen como el denominado valor D50 directamente en la composición respectiva a 20 °C; se adoptan partículas esféricas y un índice de refracción de las partículas de dispersión de $n_D = 1,52 - i \cdot 0,1$ se supone.

Los componentes activos de la dispersión alcalina que promueven efectivamente la formación de un recubrimiento cerrado de fosfato de zinc sobre las superficies de hierro del componente en la fosfatación posterior y, en este sentido, activan las superficies de hierro, están compuestos principalmente de fosfatos, que a su vez comprenden al menos parcialmente hopeíta, fosfilita, scholzita y/o hureaulita. A este respecto, se prefiere una activación en la que el contenido de fosfato de los componentes inorgánicos en forma de partículas de la dispersión acuosa alcalina de la activación sea de al menos 30% en peso, de modo particularmente preferible al menos 35% en peso, de modo principalmente preferible al menos 40% en peso, calculado como PO_4 y con respecto al componente inorgánico, en forma de partículas, de la dispersión.

Una activación en el sentido de la presente invención se basa esencialmente en los fosfatos contenidos según la invención en forma de partículas, en cuyo caso los fosfatos están compuestos preferiblemente al menos parcialmente de hopeíta, fosfilita y/o scholzita, de modo particularmente preferible hopeíta y/o fosfilita y de modo principalmente preferible hopeíta. Los fosfatos hopeíta, fosfilita, scholzita y/o hureaulita se pueden dispersar en una solución acuosa como un polvo finamente molido o como una pasta en polvo triturada con un estabilizador para proporcionar la dispersión acuosa alcalina. Las hopeítas comprenden $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ y las variantes que contienen níquel y manganeso $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_3$ sin tener en cuenta el agua de cristalización, mientras que la fosfilita se compone de $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, la scholzita se compone de $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$ y la hureaulita se compone de $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. La existencia de las fases cristalinas hopeíta, fosfilita, scholzita y/o hureaulita en la dispersión acuosa alcalina puede detectarse después de la separación del componente en forma de partículas por medio de ultrafiltración con un umbral de exclusión nominal de 10 kD (NMWC, corte de peso molecular nominal), tal como se ha descrito antes, y secamiento del material retenido hasta una masa constante a 105 °C por medio de procedimientos de difracción de rayos X (DRX).

Debido a la preferencia por la presencia de fosfatos que comprenden iones de zinc y tienen una cierta cristalinidad, se prefieren los procedimientos de acuerdo con la invención para la formación de recubrimientos de fosfato de zinc cristalinos firmemente adheridos, en los cuales la dispersión acuosa alcalina de la activación contiene al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 30 % en peso, de modo particularmente preferible al menos 40% en peso de zinc en el componente inorgánico en forma de partículas de la dispersión acuosa alcalina con respecto a la fracción de fosfato del componente inorgánico en forma de partículas, calculado como PO_4 .

Sin embargo, la activación en el sentido de la presente invención no debe lograrse por medio de soluciones coloidales de fosfatos de titanio, ya que de lo contrario la fosfatación al zinc, formadora de capas sobre superficies de hierro, en particular acero, no se logra de manera confiable y no se realiza la ventaja de recubrimientos de fosfato más delgados sobre aluminio que efectivamente protejan contra la corrosión. En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de titanio en el componente inorgánico en forma de partículas de la dispersión acuosa alcalina de la activación es, por lo tanto, preferiblemente inferior al 5% en peso, de modo particularmente preferible inferior al 1% en peso, con respecto al componente inorgánico en forma de partículas de la dispersión. En una forma particularmente preferida de realización, la dispersión acuosa alcalina de la activación contiene en total menos de 10 mg/kg, de modo particularmente preferible menos de 1 mg/kg, de titanio.

Para una activación suficiente de todas las superficies metálicas seleccionadas de zinc, aluminio y hierro, debe ajustarse de manera correspondiente la fracción de componentes inorgánicos en forma de partículas, que comprende fosfatos. Para esto, generalmente se prefiere si en el procedimiento de acuerdo con la invención la fracción de fosfatos en el componente inorgánico en forma de partículas, con respecto a la dispersión acuosa alcalina de la activación, es de al menos 40 mg/kg, preferiblemente de al menos 80 mg/kg, de modo particularmente preferible de al menos 150 mg/kg, calculada como PO_4 . Por razones económicas y para resultados de recubrimiento reproducibles, la activación debe efectuarse con soluciones coloidales que estén lo más diluidas posible. Por lo tanto, se prefiere que la fracción de fosfatos en el componente inorgánico en forma de partículas con respecto a la dispersión acuosa alcalina de la activación sea inferior a 0,8 g/kg, de modo particularmente preferible inferior a 0,6 g/kg, de modo principalmente preferible inferior a 0,4 g/kg, calculada como PO_4 .

Para una buena activación de los componentes que tienen superficies de hierro, es además ventajoso si las superficies metálicas son decapadas ligeramente durante la activación. Lo mismo se aplica a la activación en las superficies de aluminio y zinc. Al mismo tiempo, los constituyentes particulados inorgánicos, especialmente los fosfatos insolubles, solo deben estar sujetos a una ligera corrosión. Por consiguiente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere si el pH de la dispersión acuosa alcalina en la activación es mayor que 8, de modo particularmente preferible mayor que 9, pero preferiblemente menor que 12, de modo particularmente preferible menor que 11.

El segundo paso de tratamiento de fosfatación al zinc sigue inmediatamente a la activación, con o sin un paso de lavado intermedio, de modo que cada componente de la serie pasa sucesivamente por la activación, seguido de la fosfatación al zinc sin un paso de tratamiento químico húmedo intermedio. En una realización preferida del procedimiento según la invención, no se efectúa un paso de lavado ni de secado para los componentes de la serie entre la activación y la fosfatación al zinc. Una etapa de secado en el sentido de la presente invención denota una operación en la que las superficies del componente metálico que tienen una película húmeda se deben secar con la ayuda de medidas técnicas, por ejemplo, suministrando energía térmica o pasando una corriente de aire.

La fosfatación al zinc tiene éxito, en la medida en que se efectúa el ajuste según la invención con la activación, como regla con los baños de fosfatación convencionales que contienen

- (a) 5-50 g/kg, preferiblemente 10-25 g/kg de iones fosfato,
- (b) 0,3-3 g / kg, preferiblemente 0,8-2 g / kg de iones de zinc, y
- (c) al menos una fuente de fluoruro libre.

En una realización preferida por razones de higiene ambiental, menos de 10 ppm de iones de níquel y/o cobalto están contenidos en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc.

La cantidad de iones fosfato comprende según la invención el ácido ortofosfórico y los aniones de las sales de ácido ortofosfórico disueltas en agua se calculan como PO_4 .

La fracción de ácido libre en puntos en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es preferiblemente de al menos 0,4, aunque preferiblemente no más de 3, de modo particularmente preferible no más de 2. La fracción de ácido libre en puntos se determina diluyendo un volumen de muestra de 10 ml de la composición acuosa ácida diluida a 50 ml y titulando con solución de hidróxido de sodio de 0,1 N hasta un pH de 3,6. El consumo de mililitros de solución de hidróxido de sodio indica la puntuación de ácido libre.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc contiene además cationes de los metales manganeso, calcio, hierro, magnesio y/o aluminio.

De acuerdo con la invención, agregar habitualmente aditivos para la fosfatación al zinc también puede realizarse de manera análoga, de modo que la composición acuosa ácida pueda contener los aceleradores habituales, tales como peróxido de hidrógeno, nitrito, hidroxilamina, nitroguanidina y/o N-óxido de N-metilmorfolina.

5 Una fuente de iones fluoruro libres es esencial para el procedimiento de fosfatación al zinc con formación de capas en todas las superficies metálicas del componente, en la medida en que se seleccionen de superficies de hierro, aluminio y/o zinc. Si todas las superficies de estos materiales metálicos como partes constituyentes de los componentes que se tratarán en el contexto de la serie deben proveerse de un recubrimiento de fosfato, la cantidad de componentes
10 particulados en la activación debe ajustarse a la cantidad de fluoruro libre requerida para la formación de capas en la fosfatación al zinc. Para un recubrimiento de fosfato cerrado y sin defectos sobre las superficies de hierro, en particular de acero, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere si la cantidad de fluoruro libre en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es de al menos 0,5 mmol/kg. Si las superficies de aluminio también se van a proveer de un recubrimiento de fosfato cerrado dentro de la serie de componentes a tratar, se prefiere en el
15 procedimiento de acuerdo con la invención si la cantidad de fluoruro libre en la composición acuosa ácida es de al menos 2 mmol/kg. En general, es ventajoso por consideraciones económicas si, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la concentración de fluoruro libre en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc se encuentra por debajo de 50 mmol/kg, de modo particularmente preferible por debajo de 40 mmol/kg, de modo principalmente preferible por debajo de 30 mmol/kg. Si, además, las superficies de zinc también se deben proveer de un recubrimiento
20 de fosfato cerrado dentro de la serie de componentes a tratar, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere si la concentración de fluoruro libre no excede los valores por encima de los cuales los recubrimientos de fosfato tienen adherencias sueltas de fosfatos que se eliminan fácilmente porque estas no pueden evitarse incluso aumentando la cantidad de fosfatos en partículas en la dispersión acuosa alcalina de la activación. Por lo tanto, para componentes de este tipo, en el procedimiento según la invención se prefiere que la concentración de fluoruro libre en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc se encuentre por debajo de 8 mmol/kg.

Después de la calibración con soluciones reguladoras de pH que contienen fluoruro sin regulación de pH, la cantidad de fluoruro libre debe determinarse mediante potenciometría a 20 °C en la composición acuosa ácida respectiva usando un electrodo de medición sensible al fluoruro. Las fuentes adecuadas de fluoruro libre son el ácido fluorhídrico y sus sales solubles en agua, como el bifluoruro de amonio y el fluoruro de sodio, y los fluoruros complejos de los
30 elementos Zr, Ti y/o Si, en particular los fluoruros complejos del elemento Si. Por lo tanto, en una realización preferida del procedimiento según la invención, la fuente de fluoruro libre se selecciona de ácido fluorhídrico y sus sales solubles en agua y/o fluoruros complejos de los elementos Zr, Ti y/o Si. Las sales de ácido fluorhídrico son solubles en agua en el sentido de la presente invención si su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 60 °C es de al menos 1 g/L calculado como F.

Para evitar la precipitación de sales de aluminio escasamente solubles, por ejemplo, en forma de criolita y/o elpasolita, la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc contiene solo cantidades limitadas de iones de sodio y/o potasio. Por lo tanto, en una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención es válido que la
40 concentración total de iones de sodio y/o potasio en forma disuelta en mmol/kg sea menor que el número 40, de modo particularmente preferible menor que el número 30, de modo principalmente preferible menor que el número 20 dividido por la tercera raíz de la concentración de iones de aluminio en forma disuelta.

Como ya se mencionó, una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención es que, en el transcurso del mismo, también se forman revestimientos de fosfato de zinc cerrados y delgados sobre superficies de aluminio. Por consiguiente, la serie de componentes a tratar en el procedimiento de acuerdo con la invención también incluye preferiblemente el tratamiento de componentes que tienen al menos una superficie de aluminio. En este caso es irrelevante si las superficies de zinc y aluminio se realizan en un componente hecho de materiales correspondientes o en diferentes componentes de la serie. En el procedimiento de acuerdo con la invención, por lo tanto, también se tratan
50 dentro de la serie preferiblemente componentes que tienen superficies de aluminio, y los componentes de la serie también tienen preferiblemente superficies de aluminio además de las superficies de hierro.

El procedimiento según la invención, en el que, dentro de la serie de componentes a tratar, las superficies de hierro así como las superficies de aluminio deben estar provistas de un recubrimiento de fosfato y cada componente de la serie tiene la misma composición, puede operarse de manera económica hasta una velocidad de decapado de aluminio que está predeterminada por el arrastre real desde el baño de fosfatación al zinc, sin tener que eliminar del baño los iones de aluminio disueltos en la fosfatación al zinc. Esta velocidad de decapado, que depende del arrastre de la fosfatación al zinc, se refiere a la superficie total de cada componente:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2}$$

60 (Ec. 2)

A: arrastre real del baño de fosfatación al zinc indicado en mililitros de la composición acuosa ácida por componente y por metro cuadrado del componente

5 En el tratamiento de la serie de componentes, en la medida en que la velocidad de decapado cae por debajo del valor dependiendo del arrastre (Ec. 2), se presenta una concentración estacionaria de aluminio disuelto de no más de 100 mmol/kg en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc.

10 En el caso de que la velocidad de decapado del aluminio exceda el valor anteriormente especificado por el arrastre desde la fosfatación al zinc, es ventajoso para el agotamiento de los iones de aluminio en el baño de fosfatado de zinc y para su renovación si se saca un volumen parcial de la composición acuosa ácida de forma continua o discontinua de la fosfatación al zinc y la fosfatación al zinc se alimenta de manera continua o discontinua con un volumen parcial de igual tamaño por medio de una o más de tales composiciones acuosas, cada una de las cuales, con respecto al volumen parcial, tiene una concentración más alta en comparación con la concentración de los iones correspondientes en el volumen parcial extraído con respecto a los iones fosfato, iones de zinc y/o la fuente de iones fluoruro, aunque con respecto a los iones aluminio en forma disuelta tienen una concentración menor que en el volumen parcial sacado.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se realiza una buena imprimación de pintura para una pintura posterior por inmersión, en el transcurso de la cual se aplica una capa de cubierta esencialmente orgánica. Por consiguiente, en una realización preferida del procedimiento según la invención, la fosfatación al zinc con o sin una etapa intermedia de lavado y/o secado, aunque preferiblemente con una etapa de lavado, pero sin una etapa de secado, es seguido por una pintura por inmersión, de modo particularmente preferible una pintura por electro-inmersión, de modo principalmente preferible una pintura por electro-inmersión catódica.

25 **Ejemplos de realización:**

El aluminio (AA6014) y las láminas de acero (CRS) se trataron en baños de fosfatación al zinc con diferentes contenidos de fluoruro libre y aluminio disuelto después de la activación previa con dispersiones de fosfato de zinc en partículas y se evaluó la apariencia de los recubrimientos inmediatamente después de la fosfatación al zinc. La Tabla 1 proporciona una visión general de las composiciones de activación y fosfatación al zinc y los resultados con respecto a la evaluación de la calidad de los recubrimientos. Las láminas pasaron por las siguientes etapas de procedimiento en el orden indicado:

A1) Limpieza y desengrase en inmersión a 55 °C durante 180 segundos

35 15 g/L de BONDERITE® C-AK 11566 (compañía Henkel AG & Co. KGaA)

1,1 g/L de BONDERITE® M-AD ZN-2 (compañía Henkel AG & Co. KGaA)

40 5 g/L de BONDERITE C-AD 1561 (compañía Henkel AG & Co. KGaA)

2,2 g/L de NaHCO₃

Preparación con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$); Ajuste del pH a 10,8 con hidróxido de potasio.

45 A2) Limpieza y desengrase en jeringas a 1 bar y 55 °C durante 70 segundos con una composición según A1)

B) Lavado con agua desmineralizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 20 °C durante 60 segundos

C) Activación por inmersión a 20 °C durante 30 segundos.

50 0,6-4 g/kg de PREPALENE® X (de Nihon Parkerizing Co., Ltd.) contiene 8,4% en peso de zinc en forma de Zn₃(PO₄)₂ * 4H₂O

200 mg/kg de K₄P₂O₇

55 Preparación con agua desionizada ($\kappa < 1 \text{mScm}^{-1}$); Ajuste del pH a 10,3 con H₃PO₄.

60 El valor D50 de la dispersión para la activación fue de 0,25 μm a 20 °C determinado en base al análisis de luz dispersa estática según la teoría de Mie según ISO 13320: 2009 utilizando un analizador de partículas HORIBA LA-950 (compañía Horiba Ltd.) suponiendo un índice de refracción de las partículas dispersas de $n = 1,52 - i0,1$.

D) Fosfatación al zinc por inmersión a 50 °C durante 150 segundos.

1,2 g/kg de zinc

65 1,0 g/kg de manganeso

- 0,9 g/kg de níquel
- 15,3 g/kg de fosfato
- 1,9 g/kg de nitrato
- 2,0 g/kg de N-óxido de N-metilmorfolina
- 20 mg/kg de peróxido de hidrógeno

Se añadió una cantidad de una fuente de fluoruro y una cantidad de aluminio de acuerdo con la Tabla 1. Preparación con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$); Ajuste del pH a 3,0 con NaOH al 10%

Ácido libre: 1,1-1,3 puntos

El ácido libre se determina a partir de un volumen de muestra de 10 ml diluido a 50 ml con agua desmineralizada y la titulación posterior con NaOH de 0,1 N a pH 3,6; el consumo de solución de hidróxido de sodio en mililitros corresponde a la cantidad de ácido libre en puntos.

Los baños de fosfatación al zinc se formularon sin la adición de sales de sodio. El contenido de sodio fue inferior a 1 mg/kg.

E) Lavado con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 20 ° C durante 60 segundos

F) Secado a 50 ° C en un armario de secado después de soplar con aire comprimido

De la Tabla 1 se puede ver que pueden lograrse recubrimientos de fosfato satisfactorios, que parecen homogéneos y cerrados a simple vista sobre las láminas, adaptando la cantidad de fosfato de zinc en partículas en la activación a la cantidad de fluoruro libre y a la cantidad de aluminio disuelto en la fosfatación al zinc (CRS-L-A1-h; CRS-H-A1-l; CRS-H-A2-l; CRS-H-A3-l). Si la cantidad de fosfato de zinc en partículas en la activación cae por debajo del valor definido por la cantidad libre de fluoruro y la concentración de aluminio disuelto, no se logran recubrimientos homogéneos (CRS-L-A2-1; CRS-L-A3-h) o los recubrimientos de fosfato están casi cerrados, en cuyo caso, no obstante, la superficie del sustrato permanece visible después de la fosfatación (CRS-L-A1-1; CRS-L-A2-h). Incluso se generan recubrimientos de fosfato cerrados sobre aluminio en las variantes inventivas del procedimiento según la Tabla 1, de modo que se ha demostrado la idoneidad del procedimiento según la invención para el tratamiento de protección contra la corrosión de una serie de componentes que incluye componentes con superficies de hierro y también superficies de aluminio.

Tabla 1

Ejemplo ¹	Activación	Fosfatación al zinc, pH: 3,0				Apariencia
	PO ₄ / mmolkg ⁻¹	[F] [*] / mmolkg ⁻¹	[Al] ^{**} / mmolkg ⁻¹	0,07·Término #	Peso de capa / gm ⁻²	0: capa cerrada homogénea 1: superficie de sustrato casi cerrada, pero con efecto de pantalla 2: no hay una capa cerrada
CRS-L-A1-l	0,63	4,9	29,7	0,62	1,5	1
CRS-L-A1-h	0,63	14,8	29,7	0,50	1,8	0
AA-L-A1-l	0,63	4,9	29,7	0,62	1,2	1
AA-L-A1-h	0,63	14,8	29,7	0,50	1,4	0
CRS-H-A1-l	3,57	4,9	29,7	0,62	1,8	0
AA-H-A1-l	3,57	4,9	29,7	0,62	1,5	0
CRS-L-A2-l	0,63	6,2	37,0	0,76	-	2
CRS-L-A2-h	0,63	18,5	37,0	0,62	1,5	1

ES 2 770 152 T3

(continuación)

Ejemplo ¹	Activación	Fosfatación al zinc, pH: 3,0				Apariencia
	PO ₄ / mmolk ⁻¹	[F]* / mmolk ⁻¹	[Al]** / mmolk ⁻¹	0,07·Término #	Peso de capa / gm ⁻²	0: capa cerrada homogénea 1: superficie de sustrato casi cerrada, pero con efecto de pantalla 2: no hay una capa cerrada
AA-L-A2-l	0,63	6,2	37,0	0,76	-	2
AA-L-A2-h	0,63	18,5	37,0	0,62	1,2	1
CRS-H-A2-l	3,57	6,2	37,0	0,76	1,7	0
AA-H-A2-l	3,57	6,2	37,0	0,76	1,5	0
CRS-L-A3-h	0,72	27,5	55,6	0,94	-	2
AA-L-A3-h	0,72	27,5	55,6	0,94	-	2
CRS-H-A3-l	3,57	9,3	55,6	1,15	1,6	0
AA-H-A3-l	3,57	9,3	55,6	1,15	1,2	0

¹ Las primeras letras identifican el sustrato; L (bajo) o H (alto) el contenido de PO₄ en la activación; A1 a A3 el contenido creciente de aluminio en la fosfatación al zinc; y la última letra l (baja) o h (alta) el contenido de fluoruro libre en la fosfatación al zinc

* fluoruro libre medido con un medidor de iones pMX 3000 / Ion (compañía Xylem Inc.); Fuente: bifluoruro de amonio

** fuente: tricloruro de aluminio

Término según la ecuación 1 (Ec. 1) en mmol/kg

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento protector contra la corrosión de una serie de componentes metálicos, en donde la serie comprende componentes que tienen al menos parcialmente superficies de hierro, en el que los componentes metálicos de la serie pasan sucesivamente por los siguientes pasos de tratamiento químico húmedo:

(I) La activación al ponerlos en contacto con una dispersión acuosa alcalina que tiene un valor D50 de menos de 3 µm y cuyo componente inorgánico en partículas comprende fosfatos, en donde la totalidad de estos fosfatos está compuesta al menos parcialmente de hopeíta, fosfofilita, scholzita y/o hureaulita;

(II) fosfatación al zinc por contacto con una composición acuosa ácida que contiene

(a) 5-50 g/l de iones fosfato,

(b) 0,3-3 g/l de iones de zink,

(c) al menos 15 mmol/kg de iones de aluminio en forma disuelta, y

(d) al menos una fuente de iones fluoruro,

caracterizado porque la concentración de fosfatos en forma de fosfato en partículas en mmol/kg, calculada como PO₄, en la dispersión acuosa alcalina es superior a siete centésimas del siguiente término en mmol/kg:

$$\frac{[Al]^2}{3[Al]+[F] \cdot (1+10^{3,12-pH})}$$

(Ec. 1)

[Al]: Concentración de los iones de aluminio en forma disuelta en mmol/kg.

[F]: Concentración de fluoruro libre en mmol/kg

pH: valor de pH de la composición acuosa ácida de fosfatación al zinc

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de fosfatos basada en los constituyentes particulados inorgánicos de la dispersión acuosa alcalina es al menos 30 % en peso, de modo particularmente preferible al menos 35% en peso, de modo principalmente preferible al menos 40 % en peso, calculada como PO₄.

3. Procedimiento según una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de zinc en el componente particulado inorgánico de la dispersión acuosa alcalina en la activación es al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, de modo particularmente preferible al menos 40 % en peso.

4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fracción de titanio en el componente particulado inorgánico de la dispersión acuosa alcalina en la activación es inferior al 5% en peso, de modo particularmente preferible inferior al 1% en peso, y de modo principalmente preferible se encuentran contenidos menos de 10 mg/kg de titanio en la dispersión acuosa alcalina de activación.

5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de fosfatos del componente particulado inorgánico de la dispersión acuosa alcalina en la activación es de al menos 40 mg/kg, preferiblemente de al menos 80 mg/kg, de modo particularmente preferible de al menos 150 mg/kg, calculada como PO₄ y con respecto a la dispersión.

6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH de la dispersión acuosa alcalina en la activación es mayor que 8, preferiblemente mayor que 9, aunque preferiblemente menor que 12, de modo particularmente preferible menor que 11.

7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc se aplica que la concentración total de iones sodio y/o potasio en forma disuelta en mmol/kg sea menor que el número 40, preferiblemente menor que el número 30, de modo particularmente preferible menor que el número 20, dividido por la tercera raíz de la concentración de iones de aluminio en forma disuelta.

8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de iones de aluminio en forma disuelta en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es mayor que 30 mmol/kg, aunque preferiblemente menor que 100 mmol/kg, de modo particularmente preferible menor que 60 mmol/kg, de modo principalmente preferible menor que 45 mmol/kg.

5 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de fluoruro libre es de al menos 2 mmol/kg, pero preferiblemente no mayor que 50 mmol/kg, de modo particularmente preferible no mayor que 40 mmol/kg, de modo principalmente preferible no mayor que 30 mmol/kg.

10 10. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH en la composición acuosa ácida de la fosfatación al zinc es mayor que 2,5, preferiblemente mayor que 2,7, aunque preferiblemente menor que 3,5, de modo particularmente preferible menor que 3,3.

15 11. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre la activación y la fosfatación al zinc no se efectúa ni una etapa de lavado ni de secado.

20 12. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dentro de la serie también se tratan aquellos componentes que tienen superficies de aluminio, y los componentes de la serie también tienen preferiblemente superficies de aluminio además de las superficies de hierro.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque cada componente de la serie tiene la misma composición y la velocidad de decapado de aluminio que se refiere a la superficie de cada componente en la fosfatación al zinc no es mayor que:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2}$$

25 (Ec. 2)

A: arrastre real de la fosfatación al zinc indicado en mililitros de la composición acuosa ácida por componente y por metro cuadrado del componente

30 14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque cada componente de la serie tiene la misma composición y la velocidad de decapado de aluminio que se refiere a la superficie de cada componente en la fosfatación al zinc es mayor que:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2}$$

35 (Ec. 2)

A: arrastre real de la fosfatación al zinc indicado en mililitros de la composición acuosa ácida por componente y por metro cuadrado del componente

40 en donde un volumen parcial de la composición acuosa ácida se toma de manera continua o discontinua de la fosfatación al zinc y la misma cantidad de volumen parcial se alimenta continua o discontinuamente al fosfatado de zinc por medio de una o más composiciones acuosas de este tipo, cada una de las cuales, basada en el volumen parcial, presenta una concentración más alta respecto de los iones fosfato, iones zinc y/o la fuente de iones fluoruro en comparación con la concentración de los iones correspondientes en el volumen parcial sacado, pero con respecto a los iones aluminio en forma disuelta tienen una concentración menor que en el volumen parcial sacado.

45 15. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fosfatación al zinc con o sin un paso intermedio de lavado y/o secado, aunque preferiblemente con un paso de lavado, pero sin un paso de secado, es seguido por una pintura por inmersión, preferiblemente una pintura por electro-inmersión, de modo particularmente preferible una pintura por electro-inmersión catódica.