

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 398 594**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/36

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2007 E 07820181 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2092090**

(54) Título: **Solución de fosfatado que contiene Zr/Ti para pasivar superficies metálicas mixtas**

(30) Prioridad:

08.11.2006 DE 102006052919

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

20.03.2013

(73) Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

(72) Inventor/es:

**BROUWER, JAN-WILLEM;
KRÖMER, JENS;
HAMACHER, MATTHIAS;
WINKELS, STEPHAN;
PILAREK, FRANK-OLIVER y
BALZER, MARC**

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 398 594 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

Solución de fosfatado que contiene Zr/Ti para pasivar superficies metálicas mixtas

- 5 La presente invención se refiere a una composición acuosa y a un procedimiento de tratamiento de conversión anticorrosiva de superficies metálicas. La composición acuosa es apropiada de modo especial para el tratamiento de diversos materiales metálicos, que se combinan en estructuras mixtas, entre ellas el acero o el acero cincado o cincado con una aleación y las demás combinaciones de estos materiales, dicha estructura mixta está formada por lo menos en parte por aluminio o sus aleaciones. Cuando en párrafos posteriores del texto se habla de "aluminio", se incluyen siempre las aleaciones que contienen más del 50 % de átomos de aluminio. Según sea el procedimiento aplicado, las superficies metálicas tratadas según la invención de la estructura mixta pueden recubrirse en un barnizado por inmersión posterior de excelentes propiedades de anclaje, de modo que puede prescindirse del pasivado ulterior de las superficies metálicas tratadas por conversión. La ventaja clara de la composición acuosa de la invención para el tratamiento de superficies metálicas consiste en el recubrimiento selectivo de diversas superficies metálicas con una capa cristalina de fosfato en el caso del las superficies de acero cincado o cincado con una aleación y con una capa no cristalina de conversión sobre las superficies de aluminio de modo que de ello resulta un excelente pasivado de las superficies metálicas y un anclaje duradero del barniz aplicado a continuación. La aplicación de la composición acuosa de la invención permite, pues, efectuar un proceso de un paso para el tratamiento anticorrosivo previo de las superficies metálicas que forman la estructura mixta.
- 10 20 En el sector de la fabricación de automóviles, especialmente importante para la presente invención, se utilizan cada vez más diversos materiales metálicos, que se incorporan a las estructuras mixtas. En la fabricación de la carrocería se siguen empleando principalmente los más diversos aceros gracias a sus propiedades específicas, pero también se emplean cada vez más metales ligeros, que resultan especialmente importantes porque permiten reducir notablemente el peso del conjunto de la carrocería. La porción media de aluminio en la carrocería del automóvil ha aumentado en los últimos años de 6 kg en el año 1998 a 26 kg en el año 2002 y se ha pronosticado un aumento posterior hasta aprox. 50 kg para el año 2008, lo cual supondría un porcentaje en peso en torno al 10 % en la carrocería de un coche típico de la gama media. Para atender debida esta evolución se impone desarrollar nuevos conceptos de protección de la carrocería y seguir desarrollando las composiciones y procedimientos ya existentes de tratamiento anticorrosivo de la carrocería.
- 15 25 30 En los baños convencionales de fosfatado, el aumento de la concentración de iones aluminio en la solución del baño se traduce en un empeoramiento notable del proceso de fosfatado, en especial de la calidad de la capa de conversión. La formación de una capa de fosfato homogénea y cristalina sobre las superficies de acero no tiene lugar en presencia cationes de aluminio trivalente. Los iones de aluminio actúan, pues, como veneno del baño de fosfatado y tienen que enmascararse eficazmente mediante los aditivos apropiados en el caso del tratamiento estándar de las carrocerías, que tengan superficies parcialmente de aluminio. Puede lograrse un enmascaramiento adecuado de los 35 40 45 50 55 iones de aluminio con la adición de iones fluoruro o complejos de flúor p.ej. SiF_6^{2-} , que se ha publicado en la patente US 5,683,357. Según la intensidad del ataque decapante por introducción adicional de iones fluoruro pueden precipitarse los hexafluoraluminatos de la solución del baño, p.ej. en forma de criolita, que contribuyen en gran medida a la formación de lodo en el baño de fosfatado y, de este modo, dificultan notablemente la procesabilidad del fosfatado. Por lo demás, la formación de una capa de fosfato sobre la superficie de aluminio se realiza únicamente después de operaciones de decapado intensas, es decir, con una concentración relativamente elevada de iones fluoruro libres. El control de parámetros definidos del baño, en especial de la concentración de iones fluoruro libres, es especialmente importante con vistas a una protección anticorrosiva duradera y a un buen anclaje de la pintura (barniz). Un fosfatado insuficiente de las superficies de aluminio exige siempre el pasivado mediante una operación posterior. En cambio, las zonas defectuosas detectadas visualmente después de haberse aplicado la pintura de imprimación, provocadas por una capa de fosfato depositada de modo no homogéneo, por lo general no tienen remedio.
- Existe, pues, demanda de procedimientos de tratamiento previo mejorado de piezas complejas, por ejemplo carrocerías de automóvil, que contienen piezas de aluminio y también piezas de acero y eventualmente de acero cincado. Como resultado del tratamiento previo conjunto deberá generarse sobre todos las superficies metálicas en cuestión una capa de conversión o una capa de pasivado, que sea apropiada como imprimación anticorrosiva, en especial antes del barnizado electroforético catódico por inmersión.
- 60 65 En el estado de la técnica se conocen diversos procedimientos de tratamiento previo en dos pasos, que tienen en común en un primer paso la deposición de una capa de fosfato cristalino sobre las superficies de acero, eventualmente de acero cincado o de acero cincado con una aleación y en el siguiente paso el pasivado de las superficies de

- aluminio. Estos procedimientos se han descrito en los documentos WO 99/12661 y WO 02/066702. Fundamentalmente el procedimiento deberá diseñarse de manera que en un primer paso se realice el fosfatado selectivo de superficies de acero o de acero cincado, que se conserva incluso después del pasivado posterior realizado en un segundo paso del procedimiento, mientras que sobre las superficies de aluminio no se forman cristales de fosfato, que pueden destacarse con la pintura (barniz) del consiguiente barnizado por inmersión. Semejantes "racimos cristalinos" de las superficies de aluminio, que pueden incluirse en la siguiente imprimación, constituyen faltas de homogeneidad en el recubrimiento, que perturban la impresión visual homogénea de las superficies pintadas (barnizadas) y pueden provocar también daños puntuales en la pintura, por lo cual deberán evitarse a toda costa.
- 5
- 10 El estado de la técnica, que se basa en esta teoría, se refiere a un procedimiento, descrito en el documento de publicación de patente alemana DE 10322446 y permite conseguir una selectividad suficiente en el recubrimiento de distintas superficies metálicas, tal como se ha debatido antes. En el documento DE 1 0322446 se aplica un fosfatado convencional y se completa con compuestos de circonio y/o titanio solubles en agua, estando presente una cantidad determinada de fluoruro libre, no superior a los 5000 ppm. De las enseñanzas del documento DE 10322446 se desprende que semejante solución de fosfatado que contiene circonio y/o titanio y se emplea para el tratamiento de conversión de superficies metálicas, formadas por lo menos en parte por aluminio, solamente permite la deposición de una capa de pasivado no cristalina sobre las superficies de aluminio, en tal caso el peso por unidad de superficie de los cristales de fosfato depositados individualmente no supera los 0,5 g/m².
- 15
- 20 En la patente DE 10322446 se describe además que cuando se utilizan soluciones de fosfatado, cuyo contenido total de circonio y/o titanio se sitúa en el intervalo de 10-1000 ppm, con preferencia de 50-250 ppm, entonces puede prescindirse del pasivado posterior no solo de las superficies metálicas fosfatadas, sino también de las superficies de aluminio.
- 25
- 30 Con arreglo a la descripción publicada de 10322446 y a los ejemplos de ejecución que contiene se puede llevar a cabo un proceso de un paso de tratamiento de conversión de superficies metálicas, que tienen por lo menos una parte de superficies de aluminio, con concentraciones elevadas y constantes de fluoruro, lo cual implicado un alto grado de decapado y por tanto la introducción masiva de iones de aluminio en la solución del baño. Se pretende superar el coste técnico asociado al control y preparación del baño, que se deriva necesariamente de una mayor formación de lodos en el baño de fosfatado. Además, sobre las piezas tratadas por conversión de este tipo pueden permanecer partículas de aluminato sedimentadas, que después de la deposición de la imprimación producen un efecto visual negativo de las piezas pintadas o perjudican el anclaje de la pintura y la resistencia mecánica de dicha pintura.
- 35
- 40 En el documento DE 10231279 se describe un procedimiento para el tratamiento previo anticorrosivo de superficies metálicas, que contienen por lo menos un 5% de superficies de aluminio y además de estas superficies de aluminio están presentes principalmente superficies de hierro y/o cinc. En el documento DE 10231279 se describe por tanto un procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de metales en estructuras mixtas. Según el procedimiento allí descrito, deberán generarse revestimientos cristalinos sobre todas las superficies metálicas. El tratamiento anticorrosivo previo del documento DE 10231279 se efectúa mediante una composición apropiada para el fosfatado de cinc, esta composición contiene 0,2-4 g/l de iones de cinc y 4-65 g/l de iones fosfato y además una porción de fluoruro libre de aprox. 30-500 ppm, con preferencia de 85-350 ppm. En DE 10231279 se describe que la composición puede contener una porción adicional de 1-200 ppm de titanio o circonio disueltos, pero la porción de estos elementos dentro de la composición será con preferencia igual a cero.
- 45
- 50 En el documento WO 02/070782 A2 se describe un procedimiento de fosfatado sin níquel de superficies metálicas mediante la puesta en contacto con soluciones de fosfatado, que, además de iones cinc y fosfato, pueden contener también una porción de fluoruro libre y de fluoruros complejos basados en los elementos circonio y/o titanio. La porción de fluoruro libre en la solución de fosfatado se sitúa con preferencia en el intervalo de aprox. 1-800 ppm. La porción de fluoruros complejos de los elementos circonio y/o titanio en la solución de fosfatado se sitúa con preferencia en el intervalo de aprox. 3-300 ppm, referidos al F6. En WO 02/070782 A2 se describe además que para el tratamiento de superficies de aluminio no debería rebasarse un valor de aprox. 50 ppm referido al F6. El procedimiento descrito en WO 02/070782 A2 es apropiado en especial para superficies de cinc, pero puede aplicarse también a superficies metálicas formadas por uno de los materiales basados en aluminio, hierro, acero y cinc.
- 55
- 60 Es, pues, un cometido de la presente invención el identificar las condiciones, en las que una solución de baño basada en la descripción del documento DE 10322446 es apropiada para realizar el tratamiento de conversión de superficies metálicas que integran una estructura mixta y que además de las superficies de acero y acero cincado presentan por lo menos una parte de superficies de aluminio, para generar una capa de conversión homogénea y cerrada sobre todas las superficies, que permita el recubrimiento inmediatamente posterior sin intercalar un pasivado con una pintura orgánica de inmersión y que permita eliminar los problemas técnicos antes descritos, provocados por grados excesivos de decapado.
- 65 La presente invención se refiere, pues, a un procedimiento de tratamiento de conversión anticorrosiva de estructuras mixtas formadas por materiales metálicos, que comprenden superficies de acero y/o acero cincado y/o acero de

aleación cincado y además superficies de aluminio, caracterizado porque las superficies metálicas limpiadas y desengrasadas se ponen en contacto con una composición acuosa, que contiene:

- (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
 - 5 (b) 0,3-3 g/l de iones cinc (II),
 - (c) en total 1-200 ppm de uno o varios compuestos solubles en agua de circonio o de circonio y titanio, cantidad referida al elemento circonio o a los elementos circonio y titanio,
 - (d) una cantidad de fluoruro libre de 1-400 ppm, medida con un electrodo sensible al fluoruro,
- 10 caracterizado porque el cociente λ de la fórmula (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (\text{I})$$

- 15 en la que F / mM y Me / mM indican la concentración de fluoruro (F) libre reducida en la unidad de concentración en mM y la concentración de circonio y/o titanio (Me) reducida en la unidad de concentración en mM, es igual por lo menos a

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 6 ,$$

- 20 pero no es superior a

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 10 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 14 .$$

- 25 Se ha puesto de manifiesto que, para asegurar con esta composición de baño un grado mínimo de decapado, determinado en especial por la porción de iones fluoruro libres y al mismo tiempo un fosfatado selectivo de las superficies de acero y/o de acero cincado y/o de acero de aleación cincado, con lo cual las superficies de aluminio reciben solamente una capa de pasivado no cristalina, basada en circonio y/o titanio, la concentración de iones fluoruro libres no puede optimizarse con independencia de la concentración de los compuestos de circonio y/o titanio.

- 30 En el procedimiento de la invención se ha identificado, pues, un cociente λ , característico de las propiedades de pasivado de la composición acuosa, que se define mediante la siguiente fórmula (I):

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (\text{I})$$

- 35 en la que F / mM y Me / mM indican la concentración de fluoruro (F) libre reducida en la unidad de concentración en mM (10^{-3} moles/l) y la concentración de circonio y/o titanio (Me) reducida en la unidad de concentración en mM. Para una composición acuosa, que para el procedimiento de la invención solamente contiene circonio como componente (c), el cociente λ será por lo menos igual a 4. Para composiciones acuosas, que según la invención contienen los dos componentes (c), es decir, compuestos de circonio y titanio, el cociente λ definido en la fórmula (I) no deberá ser inferior a:

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 6 .$$

- 45 Si se rebasan hacia abajo los valores mínimos del cociente predeterminados según la invención, entonces la formación de la capa de conversión sobre las superficies de acero y/o de acero cincado se desplaza en favor del pasivado basado en el circonio y/o basado en el circonio y titanio, dejando de garantizarse la deposición de capas homogéneas y cerradas de fosfato. Al revés, cuando aumentan los valores de λ , lo cual equivale a un aumento del grado de decapado, se favorece de nuevo el fosfatado de las superficies de aluminio y pueden formarse los llamados "racimos cristalinos", que son molestos con vistas a la imprimación siguiente.

- 50 Los intervalos de la invención para el cociente λ , en los que se consigue un pasivado homogéneo de todas las superficies metálicas en el sentido de la invención y se mantiene un grado aceptable de decapado y por tanto una introducción aceptable de iones de aluminio en la solución del baño, se definen del modo siguiente:

El cociente λ según la invención para composiciones acuosas que como componente (c) contienen exclusivamente compuestos solubles en agua de

5 (i) circonio, se situará por lo menos en 4, con preferencia por lo menos en 4,5 y con preferencia especial por lo menos en 5, pero no será superior a 10 y con preferencia no será superior a 8;

(ii) circonio y titanio, se situará en un valor no superior a

$$\frac{\text{Zr}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti}/\text{mM}}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}} \cdot 14 .$$

10 La porción de fluoruro libre en una composición acuosa de este tipo se determina potenciométricamente con un electrodo de vidrio sensible al fluoruro. Una descripción detallada del método de determinación, del calibrado y de la realización del ensayo para determinar la concentración del fluoruro libre se encontrará en la descripción de los 15 ejemplos de ejecución de la presente invención.

La utilización de compuestos de circonio en las distintas formas de ejecución de la presente invención proporciona resultados técnicamente mejores que la utilización de compuestos de titanio. Pueden utilizarse por ejemplo ácidos fluorados complejos o sus sales.

20 La composición acuosa para el procedimiento de tratamiento de conversión anticorrosiva de la invención puede contener:

25 0,3-3 g/l de Zn (II) y

5-40 g/l de iones fosfato

1-200 ppm de uno o varios compuestos de circonio y/o titanio solubles en agua, cantidades referidas al elemento circonio y/o titanio

30 y además por lo menos uno de los acelerantes siguientes:

35 0,3-4 g/l de iones clorato,

0,01-0,2 g/l de iones nitrito,

0,05-4 g/l de nitroguanidina,

0,05-4 g/l de N-óxido de N-metilmorfolina,

35 0,2-2 g/l de iones m-nitrobencenosulfonato,

0,05-2 g/l de iones m-nitrobenzoato,

0,05-2 g/l de p-nitrofenol,

1-150 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o ligada,

0,1-10 g/l de hidroxilamina en forma libre o ligada,

40 0,1-10 g/l de azúcares reductores.

Semejantes aceleradores son corrientes en el estado de la técnica como componentes de baños de fosfatado y cumplen la misión de "capturadores de hidrógeno", ya que oxidan inmediatamente el hidrógeno formado en la superficie metálica por el ataque del ácido y de este modo ellos mismos se reducen. La formación de una capa homogénea y cristalina de fosfato de cinc se facilita notablemente con el acelerante, que disminuye la formación de hidrógeno gaseoso en la superficie metálica.

La protección anticorrosiva y el anclaje de la pintura de las capas cristalinas de fosfato de cinc generadas con la composición acuosa del procedimiento de la invención se mejoran según la invención si están presentes además uno o varios de los cationes siguientes:

50 0,001-4 g/l de manganeso (II),

0,001-4 g/l de níquel (II),

0,001-4 g/l de cobalto (II)

55 0,002-0,2 g/l de cobre (II),

0,2-2,5 g/l de magnesio (II),

0,2-2,5 g/l de calcio (II),

0,01-0,5 g/l de hierro (II),

0,2-1,5 g/l de litio (I),

60 0,02-0,8 g/l de volframio (VI).

La concentración de cinc se sitúa con preferencia en el intervalo de aprox. 0,3 a 2 g/l y en especial de aprox. 0,8 a

- 1,4 g/l. Los contenidos superiores de cinc no aportan ventajas significativas al tratamiento de conversión de la invención con una composición acuosa, pero por otro lado provocan una mayor formación de lodos en el baño de tratamiento. De todos modos, los contenidos elevados de cinc en un baño de tratamiento pueden aparecer cuando se fosfatan principalmente superficies cincadas, con lo cual el material decapado puede constituir una aportación adicional de cinc para el baño de tratamiento. Las composiciones acuosas del tratamiento de conversión, que contienen no solo iones cinc e iones de manganeso sino también iones de níquel, ya son conocidas de los expertos en fosfatado como soluciones tricatiónicas de fosfatado, siendo apropiadas también dentro del contexto de la presente invención. Al igual que en el fosfatado, un porción de hasta 3 g/l de nitrato facilita la formación de una capa de fosfato cristalina cerrada y homogénea sobre las superficies de acero, de acero cincado o de acero de aleación cincado.
- 5 Pueden añadirse además aniones de hexafluorsilicato a la composición acuosa destinada al tratamiento de conversión anticorrosivo de la invención, ya que pueden secuestrar (complejar) los cationes de aluminio trivalente introducidos en la solución del baño, de modo que se optimiza el fosfatado y se impide la formación de puntitos (picaduras). Se entiende por formación de puntitos un mayor grado de decapado que aparece en forma de puntos sobre la superficie y se debe a la deposición de fosfato de cinc blanco, amorfo, sobre el sustrato cincado.
- 10 Otro parámetro importante de la composición acuosa para los tratamientos de conversión de la invención es su contenido de ácido libre y de ácido total. El ácido libre y el ácido total constituyen parámetros de regulación importantes para los baños de fosfatado, ya que son un indicativo del ataque decapante del ácido y de la capacidad de tamponamiento de la solución de tratamiento y por ello tienen una influencia grande en el peso de capa que puede conseguirse. Para la presente invención, la solución acuosa de tratamiento tiene con preferencia un contenido de ácido libre, escalonado en cada caso con arreglo a una preferencia creciente, por lo menos de 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1 puntos, pero no superior a 3; 2,5; 2; 1,5 puntos. Deberá estar presente un contenido de ácido total de la solución de tratamiento, escalonado en cada caso con arreglo a una preferencia creciente, por lo menos de 20; 21; 22 puntos, pero no superior a 26; 25; 24 puntos. Los expertos del sector del fosfatado ya están familiarizados con el concepto de ácido libre. El método específico de esta invención para determinar el contenido de ácido libre o de ácido total se describe en los ejemplos. El pH de la solución acuosa de tratamiento se situará en cada caso con preferencia creciente en un valor no inferior a 2,2; 2,4; 2,6; 2,8, pero tampoco superior a 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.
- 15 20 La utilización de la composición acuosa para el tratamiento de conversión según la invención de estructuras mixtas integradas por materiales metálicos, que tienen por lo menos una parte de superficies de aluminio, se efectúa después de la limpieza y el desengrase de las superficies y consiste en poner en contacto dichas superficies con la composición acuosa de la invención, p.ej. mediante un procedimiento de pistoleado o de inmersión, con una temperatura del baño comprendida entre 20 y 65°C durante un período de tiempo adaptado a la convección de la instalación del baño y típico para la composición de la estructura mixta a tratar. Inmediatamente después de tal procedimiento de inmersión se realiza normalmente un proceso de enjuague con agua corriente o con agua totalmente desionizada; después de la separación o purificación del agua de enjuague enriquecida con los componentes de la solución de tratamiento puede realizarse una realimentación parcial de los componentes del agua de enjuague a la solución del baño. Con o sin este paso de enjuague, las superficies metálicas de la estructura mixta tratadas de esta manera pueden dotarse de una imprimación en el paso siguiente, dicha imprimación se aplica con preferencia con una pintura orgánica por electroforesis de inmersión.
- 25 30 35 Como alternativa a este procedimiento de un paso para el tratamiento de conversión de superficies metálicas de estructuras mixtas con la solución de tratamiento según el procedimiento de la invención, en un segundo paso con o sin operación intercalada de enjuague se puede realizar un pasivado posterior de las superficies metálicas fosfatadas y/o pasivadas con una composición acuosa que contenga por lo menos 200-1500 ppm de complejos fluorados de circonio y/o titanio, concentración referida a los elementos circonio y/o titanio y eventualmente 10-100 ppm de iones cobre (II). El pH de semejante solución de pasivado posterior se sitúa entre 3,5 y 5,5.
- 40 45 50 Una estructura mixta, integrada entre otros por piezas de acero y/o acero cincado y/o acero de aleación cincado y por piezas de aluminio, tratada por conversión con arreglo al procedimiento de la invención, presenta pesos de capa de fosfatado de 0,5-4,5 g/m² en sus superficies metálicas, en las que se ha formado una capa de fosfato de cinc cristalino.
- 55 60 Las superficies metálicas, que pueden tratarse con la composición acuosa según el procedimiento de la invención para formar una capa de conversión, son con preferencia de acero, acero cincado y acero de aleación cincado y de aluminio y aleaciones de aluminio, con una porción de aleación inferior al 50 % de los átomos, se toman en consideración como componentes adicionales de la aleación el silicio, magnesio, cobre, manganeso, cinc, cromo, titanio y níquel. La superficie metálica puede ser una estructura mixta compuesta por cualquier combinación de los materiales mencionados.
- 65 La presente invención se refiere en otro aspecto a una composición acuosa de tratamiento de conversión anticorrosiva de superficies metálicas, que abarcan superficies de acero o acero cincado o acero de aleación cincado o aluminio así como cualquier combinación de los mismos, que contenga:

- (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
 (b) 0,3-3 g/l de iones cinc (II),
 (c) en total 1-200 ppm elegidos entre los compuestos de circonio y titanio solubles en agua, concentraciones referidas a los elementos circonio y titanio, pero están presentes exclusivamente uno o varios compuestos de circonio solubles en agua,
 (d) una cantidad de fluoruro libre de 1-400 ppm, medida con un electrodo sensible al fluoruro,

5 caracterizada porque el cociente λ , definido en la fórmula (I):

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (I)$$

10 en la que F / mM y Me / mM indican la concentración de fluoruro (F) libre reducida en la unidad de concentración en mM y la concentración de circonio y/o titanio (Me) reducida en la unidad de concentración en mM, es por lo menos igual a 4, pero no superior a 10.

15 Las formas de ejecución preferidas, mencionadas previamente, relativas a la composición acuosa del procedimiento de la invención, se aplican también a esta composición de la invención.

20 Los materiales metálicos, las piezas y las estructuras mixtas tratadas por conversión con arreglo a la presente invención se emplean para la fabricación de carrocerías de automóviles, para la fabricación de barcos, para la construcción de edificios y para la fabricación de electrodomésticos de la llamada línea blanca.

Ejemplos

25 Las composiciones acuosas apropiadas para el procedimiento de la invención destinado al tratamiento por conversión de superficies metálicas se comprueban en chapas de ensayo de acero laminado en frío (CRS ST1405, empresa Sidca), acero cincado por inmersión (HDG, empresa Thyssen) y aluminio (AC120).

30 En la tabla 1 se recoge el orden del procedimiento para el tratamiento de las chapas de ensayo según la invención, tratamiento que es el habitual en principio también para la fabricación de carrocerías de automóvil. Para el tratamiento previo se limpian y se desengrasan las chapas en medio alcalino y después de un proceso de enjuague se preparan con una solución de activación que contiene fosfato de titanio para el tratamiento de conversión de la invención.

35 Para ello se emplean los productos comerciales de la empresa solicitante: Ridoline® 1569 A, Ridosol® 1270, Fixodine® 50 CF.

La puntuación del ácido libre se determina valorando 10 ml de muestra del baño, diluidos a 50 ml, con hidróxido sódico 0,1 N hasta alcanzar un pH de 3,6. El consumo de hidróxido sódico en ml indica la puntuación. De modo similar se determina el contenido de ácido total, para ello se valora hasta un pH de 8,5.

40 El contenido de fluoruro libre de la composición acuosa para el tratamiento de conversión se determina mediante un conjunto potenciométrico de electrodos (inoLab pH/IonLevel 3, empresa WTW). El conjunto está formado por un electrodo de vidrio sensible al fluoruro (F501, empresa WTW) y un electrodo de referencia (R503, empresa WTW). Para el calibrado de dos puntos se sumergen los dos electrodos a la vez sucesivamente en soluciones de calibrado que tienen una concentración de 100 ppm y 1000 ppm, preparadas con el patrón de fluoruro Titrisol® de la empresa

45 Merck sin adición de tampón. Los valores de medición obtenidos corresponden a los contenidos de fluoruro "100" y "1000" respectivamente y se leen en el aparato de medición. La pendiente del electrodo de vidrio se indica entonces en el aparato de medición en mV por década del contenido de iones fluoruro en ppm y se sitúa normalmente entre -55 y -60 mV. Por lo tanto, el contenido de fluoruro en ppm puede determinarse directamente por inmersión de los dos electrodos en la solución enfriada del baño, destinada al tratamiento de conversión.

Tabla 1: pasos del proceso para el tratamiento de conversión de aluminio (AC 120), CRS ST 1405 (Sidca) y HDG (Thyssen)

pasos	1º limpieza alcalina	2º enjuague	3º activación	4º fosfatado	5º enjuague	6º secado
mezcla	4,0% de Ridoline 1569 A 0,2% de Ridosol 1270	agua desionizada* ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	0,08% de Fixodine 50 CF en agua desionizada	Zn: Mn: Ni: Zr: PO ₄ : NO ₃ : SiF ₆ : sin F: NO ₂ :	agua desionizada* ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	secado con aire comprimido y después en estufa*
pH	10,8			FS (pH 3,6): GS (pH 8,5):		
temperatura	58°C	aprox. 20°C	aprox. 20°C	51°C	aprox. 20°C	* 50°C
duración del tratamiento	4 minutos	1 min	45 segundos	3 minutos	1 min	* 60 min

- 5 FS (pH 3,6) / GS (pH 8,5) = ácido libre / ácido total, indicado en punto de ácido correspondientes al consumo de hidróxido sódico 0,1 N en ml hasta alcanzar el pH de 3,6 (FS) o de 8,5 (GS) para un volumen de baño extraído de 10 ml y diluido en proporción 1:5
 * En el proceso industrial es cierto que se alimenta eventualmente agua desionizada, pero esta se hace circular en parte en un circuito y por ello se purifica continuamente.
- 10 Se tolera hasta cierto punto la acumulación de sales, de modo que según la técnica del proceso son habituales los valores de conductividad específica superiores a $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ en el agua de enjuague.

En la tabla 2 se recogen grados (intensidades) de decapado para el sustrato de aluminio en función de la concentración de fluoruro libre y de circonio para la sucesión de pasos de procedimiento recogida en la tabla 1. El grado de decapado aumenta, como era de esperar, con cada aumento de la concentración de fluoruro. De modo sorprendente, el grado de decapado del aluminio se reduce notablemente con la adición de 50 ppm y, en el caso de una concentración de fluoruro libre entre 30 y 55 ppm, el grado de decapado se reduce en un 50 % con respecto a una composición acuosa destinada al tratamiento de conversión, que no contiene circonio.

20 Tabla 2: grado de decapado en g/m² sobre aluminio (AC 120) en función de la concentración de circonio y de fluoruro libre en una composición acuosa destinada al tratamiento de conversión

concentración de circonio Zr / ppm	concentración de fluoruro libre F / ppm			
	30	55	80	100
0	0,90	1,03	-	1,17
10	0,95	1,07	-	1,20
20	0,79%	1,00	1,03	1,06
30	0,58%	0,80	0,88	0,95
40	0,47%	0,62	0,73	0,85
25	50	0,44%	0,50%	-
				0,75

% Para estas combinaciones de las concentraciones de fluoruro libre y de circonio, el valor λ se sitúa en
 El grado de decapado se determina por pesada diferencial del sustrato limpiado y desengrasado con respecto al sustrato tratado por conversión según la tabla 1 después de disolver la capa de conversión en una solución acuosa de HNO₃ del 65 % en peso a 25°C durante 15 min.

35 Al mismo tiempo, tal como se desprende de la tabla 3, con un aumento sucesivo de la concentración de circonio puede alterarse la conversión de la superficie de aluminio de un fosfatado puro en favor de un pasivado basado en circonio. Para una concentración de 55 ppm de fluoruro libre bastan ya 10 ppm de circonio para impedir casi completamente la formación de una capa cristalina de fosfato de cinc sobre la superficie de aluminio, que de todos modos

cubre la superficie de un modo no homogéneo ni cerrado. Se desprende además de la tabla 3 que las capas de fosfato de cinc homogéneas y cerradas sobre el aluminio no se forman hasta que el contenido de fluoruro libre se sitúa en torno a 100 ppm y las soluciones de tratamiento están totalmente libres de circonio, debiendo tomarse en consideración en tal caso un alto grado de decapado del sustrato de aluminio (tabla 2).

5 Tabla 3: peso de la capa en g/m² sobre el aluminio (AC 120) en función de la concentración de circonio y de fluoruro libre de una composición acuosa destinada al tratamiento de conversión

10	concentración de circonio Zr / ppm	concentración de fluoruro libre F / ppm			
		30	55	80	100
0	ZPh n.i.O.	2,20	3,00 / <1,5*	-	3,80
10	P i.O.	0,32	0,40 / 12,0*	-	0,74
20	P i.O.	0,32%	0,40 / 27,9*	0,45	0,48
30	P i.O.	0,33%	0,47 / 37,0*	0,53	0,56
40	P i.O.	0,27%	0,39 / 44,0*	0,49	0,62
50	P i.O.	0,33%	0,37% / 37,0*	-	0,60

* deposición de circonio en g/m², medida por análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) en las chapas, que % Para estas combinaciones de las concentraciones de fluoruro libre y de circonio, el valor λ se sitúa en ZPh = capa de fosfato de cinc

15 P = capa de pasivado
n.i.O. = incorrecto / i.O. = correcto, después de la evaluación visual del grado de recubrimiento

El peso de la capa se determina por pesada diferencial del sustrato tratado por conversión según la tabla 1 con respecto al sustrato después de disolver la capa de conversión en una solución acuosa de HNO₃ del 65 % en peso a 25°C durante 15 min.

20 Los estudios del tratamiento de conversión de la invención realizado sobre acero laminado en frío (tabla 4) indican que, para contenidos de fluoruro libre superiores a 55 ppm, los contenidos de circonio de hasta 50 ppm no repercuten negativamente en el fosfatado de cinc. Al revés, en base a los pesos de capa y de la inspección visual de la calidad de la capa se advierte que para concentraciones bajas de fluoruro se reprime el proceso de fosfatado y se forma una capa de pasivado basada en circonio sobre la superficie del acero. De modo sorprendente se ha puesto de manifiesto que tal es el caso en especial cuando el cociente λ se sitúa por debajo de un valor de 4.

25 Tabla 4: peso de la capa en g/m² sobre el CRS ST 1405 (acero de Sidca) en función de la concentración de circonio y de fluoruro libre de una composición acuosa destinada al tratamiento de conversión

30	concentración de circonio Zr / ppm	concentración de fluoruro libre F / ppm			
		30	55	80	100
0	ZPh.i.O.	2,6	-	-	-
10	ZPh.i.O.	3,8	-	-	-
20	P n.i.O.	0,1%	3,2	2,6	2,6
30	P n.i.O.	0,1%	3,3	2,4	2,4
40	P n.i.O.	0,2%	3,1	2,5	2,4
50	P n.i.O.	0,2%	ZPh.i.O.	ZPh.i.O.	ZPh.i.O.

35 % Para estas combinaciones de las concentraciones de fluoruro libre y de circonio, el valor λ se sitúa en ZPh = capa de fosfato de cinc

P = capa de pasivado
n.i.O. = incorrecto / i.O. = correcto, después de la evaluación visual del grado de recubrimiento

El peso de la capa se determina por pesada diferencial del sustrato tratado por conversión según la tabla 1 con respecto al sustrato después de disolver la capa de conversión en una solución acuosa de CrO₃ del 5 % en peso a 70°C durante 15 min.

- 5 Se obtienen resultados similares para el tratamiento de conversión de superficies de acero cincado por inmersión en cinc fundido (tabla 5). También en este caso se sustituye sucesivamente el fosfato de cinc elevando la concentración de circonio y manteniendo constante el contenido de fluoruro libre por un pasivado basado en circonio, en tal caso sobre este sustrato es característico que el parámetro crítico del baño para este cambio en el sentido del pasivado sea un valor λ inferior a 4. Los pesos de la capa de fosfato de cinc que exceden de > 4,5 g/m² indican un escaso efecto barrera de la capa de fosfato, que caracteriza la transición de un fosfato de cinc con la cristalinidad deseada a un pasivado basado en Zr puro cuando el valor λ disminuye.
- 10 15

Tabla 5: peso de la capa en g/m² sobre HDG (Thyssen) en función de la concentración de circonio y fluoruro libre en una composición acuosa para el tratamiento de conversión

concentración de circonio Zr / ppm	concentración de fluoruro libre F / ppm			
	30	55	80	100
0	2,2 ZPh i.O.	-	-	
10	3,2 ZPh i.O.	-	-	
20	4,8% ZPh n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,1 ZPh i.O.
30	1,0% P n.i.O.	4,0 ZPh i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,0 ZPh i.O.
40	0,9% P n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,3 ZPh i.O.
50	0,8% P n.i.O.	-	-	2,5 ZPh i.O.

% Para estas combinaciones de las concentraciones de fluoruro libre y de circonio, el valor λ se sitúa en

20 ZPh = capa de fosfato de cinc

P = capa de pasivado

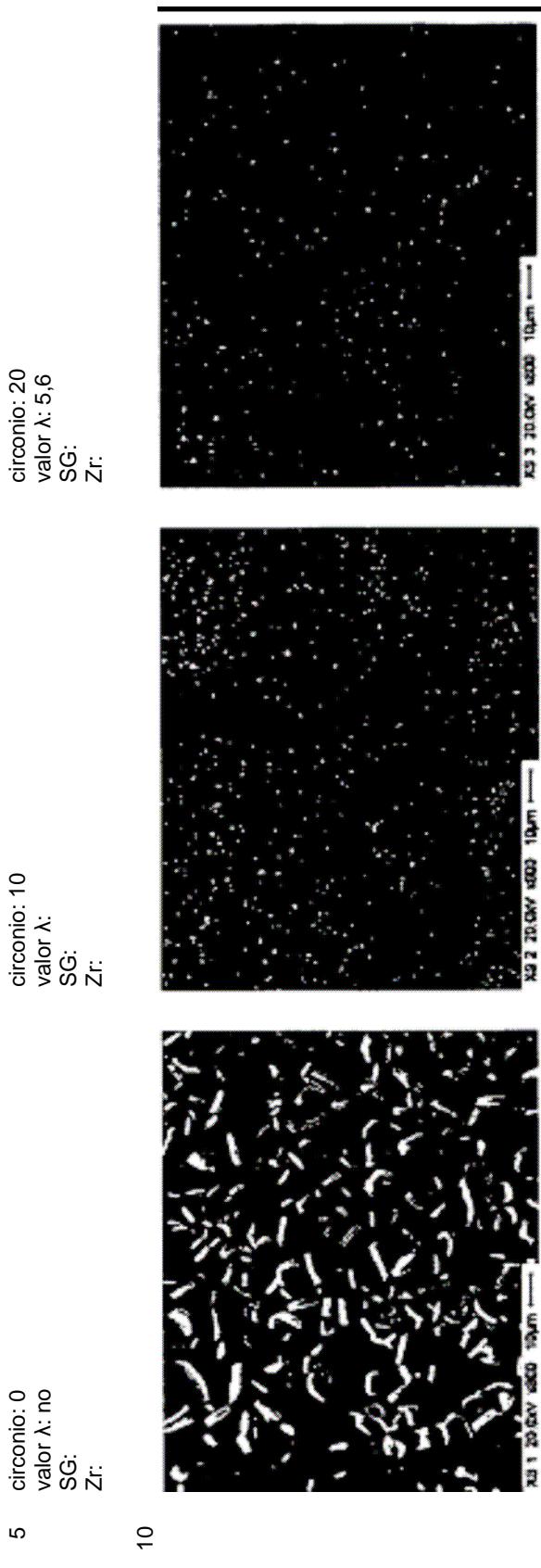
n.i.O. = incorrecto / i.O. = correcto, después de la evaluación visual del grado de recubrimiento

- 25 El peso de la capa se determina por pesada diferencial del sustrato tratado por conversión según la tabla 1 con respecto al sustrato después de disolver la capa de conversión en una solución acuosa de CrO₃ del 5 % en peso a 25°C durante 5 min.

30 El hecho de que por adición de compuestos de circonio se impide el fosfatado de las superficies de aluminio puede demostrarse también por tomas fotográficas realizadas con el microscopio electrónico de la superficie de aluminio después de haberse efectuado el tratamiento de conversión con arreglo a la presente invención (ver la tabla 1). En la tabla 6 se observa por ejemplo que para un contenido constante de fluoruro libre se va alterando la morfología de la superficie de aluminio a medida que aumenta la concentración de circonio. Sin circonio en la solución del baño puede reconocerse la formación de cristales de fosfato en forma de plaquitas de elevada relación de aspecto, pero dicha capa de fosfato cristalino no es cerrada. Semejante recubrimiento como producto final de un tratamiento de 35 conversión de un paso es totalmente inapropiado para dar una protección anticorrosiva duradera y la pieza tratada de este modo deberá someterse a un pasivado posterior. Pero basta con la adición de 10 ppm de circonio para reprimir el fosfatado. Sobre la superficie no se observan cristales de fosfato ni "racimos cristalinos" aislados, de modo que, en caso de pasivado suficiente mediante la formación de una capa de conversión amorfá basada en el circonio, se cumple plenamente el cometido planteado por la presente invención. Pero esto solamente se realiza 40 cuando se cumple el requisito de que existan las condiciones que permitan el fosfatado simultáneo de las superficies de acero y/o de acero cincado.

ES 2 398 594 T3

Tabla 6: tomas fotográficas en microscopio electrónico de barrido (REM) de chapas de aluminio (AC 120) tratadas por conversión con un contenido de fluoruro libre de 55 ppm en la composición acuosa de la invención



SG: peso de capa en g/m² se determina por pesada diferencial del sustrato tratado por conversión según la tabla 1 con respecto al sustrato después de disolver la capa de conversión en una solución acuosa de HNO₃ del 65 % en peso a 25°C durante 15 min
Zr: capa de circonio depositada en mg/m² determinada por análisis de fluorescencia de rayos X (RFA)

A continuación se representa la influencia de una variación sistemática de la concentración de circonio y/o de titanio con la concentración de fluoruro libre de la solución acuosa de tratamiento en la formación de la capa de conversión para diversos sustratos: aluminio (AC 120), acero CRS ST1405 (Sidca) y acero HDG (Thyssen).

- 5 Para el tratamiento de conversión en pasos de procedimiento idénticos a los de la tabla 1 se purifica la chapa en cuestión, se enjuaga, se activa y después se pone en contacto con las soluciones acuosas de tratamiento equivalentes a las de la tabla 1, que de todos modos contienen
- 10 a) 0-70 ppm de circonio en forma de H_2ZrF_6 o
 b) 0-70 ppm de titanio en forma de K_2TiF_6 o
 c) en cada caso 0-30 ppm de circonio y titanio en forma de H_2ZrF_6 o K_2TiF_6 .
- 15 En las tablas 8-10 se recogen las evaluaciones visuales del fosfato sobre acero laminado en frío en función de las soluciones de tratamiento a)-c) utilizadas en cada caso, porque en especial sobre este sustrato es crítica la formación de una capa de fosfato de cinc cerrada y homogénea. Para la evaluación visual (óptica) se divide la chapa de prueba en una retícula, de manera que pueda realizarse una evaluación visual de las casillas cuadradas individuales, cuya superficie es aprox. de 1 cm^2 . El valor promedio de todos los grados de recubrimiento sumados de todas las casillas individuales proporciona una indicación semicuantitativa del recubrimiento total de la capa de fosfato sobre la chapa en cuestión, en forma de porcentaje de la superficie estudiada de la chapa, que constará por lo menos de 64 casillas individuales. Los expertos podrán distinguir las zonas recubiertas y las no recubiertas en fase a sus diferentes reflectividades y/o coloraciones (coloridos). Las zonas fosfatadas aparecen sobre todos los sustratos metálicos con un color gris mate, mientras que las zonas no recubiertas tienen un brillo metálico y las zonas pasivadas tienen un color violeta-azulado irisado.
- 20 25 Tabla 8: pesos de capa y evaluación óptica (visual) de la capa de fosfato sobre acero CRS ST1405 (Sidca) después del tratamiento de conversión del ejemplo 2a

nº	Zr en ppm	fluoruro libre [#] en ppm	valor λ	evaluación óptica*	SG en g/m ²
1	0	23	-	V: 10 / R: 10	3,6
2	5	23	5,1	V: 10 / R: 10	3,3
3	10	22	3,5	V: 1 / R: 1	---
4	6	22	4,5	V: 10 / R: 10	3,7
5	10	22	3,5	V: 0 / R: 0	---
6	10	30	4,7	V: 10 / R: 9	3,7
7	10	45	7,1	V: 10 / R: 10	3,4
8	15	45	5,8	V: 10 / R: 10	3,6
9	30	43	3,9	V: 1 / R: 1	---
10	30	76	6,9	V: 10 / R: 10	3,2
11	50	75	5,3	V: 10 / R: 10	2,8
12	70	77	4,6	V: 10 / R: 9	2,9
13	70	90	5,4	V: 10 / R: 10	3,1

[#] medido con un electrodo de vidrio sensible al fluoruro sumergido en la solución de baño enfriada

* evaluación visual (óptica) en una escala de 0-10

- 30 10 corresponde una capa de fosfato cristalina 100% cerrada
 1 corresponde una capa de fosfato cristalina cerrada en un 10%
 0 corresponde a una capa de pasivado puro / ausencia de fosfatado
- V / R: anverso / reverso; se entiende por anverso la cara de la chapa más próxima al agitador, bañada con un gran movimiento de la solución
- 35 SG: peso de capa en g/m² determinado por pesada diferencial después de disolver la capa de conversión con una solución acuosa de CrO_3 del 5 % a 70°C durante 15 min

$$\text{valor } \lambda: \lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM}$$

- 40 Tabla 9: pesos de capa y evaluación óptica (visual) de la capa de fosfato sobre acero CRS ST1405 (Sidca) después del tratamiento de conversión del ejemplo 2b

nº	Ti en ppm	fluoruro libre [#] en ppm	valor λ	evaluación óptica*	SG en g/m ²
1	0	25	-	V: 10 / R: 10	4,1
2	3	24	5,0	V: 9 / R: 8	-
3	3	28	5,8	V: 10 / R: 9	4,9

ES 2 398 594 T3

4	4	30	5,4	V: 10 / R: 9	4,7
5	4	42	7,6	V: 10 / R: 10	4,1
6	6	43	6,3	V: 10 / R: 8	4,6
7	6	74	10,9	V: 10 / R: 10	3,9
8	12	74	7,7	V: 10 / R: 10	4,0
9	14	100	9,6	V: 10 / R: 10	4,2
10	20	100	8,0	V: 10 / R: 10	3,8
11	30	102	6,7	V: 9 / R: 9	-
12	30	138	9,1	V: 10 / R: 10	3,7
13	60	138	6,4	V: 10 / R: 9	4,1
14	70	138	5,9	V: 9 / R: 9	4,2

medido con un electrodo de vidrio sensible al fluoruro sumergido en la solución de baño enfriada

* evaluación visual (óptica) en una escala de 0-10

10 corresponde una capa de fosfato cristalina 100% cerrada

1 corresponde una capa de fosfato cristalina cerrada en un 10%

5 0 corresponde a una capa de pasivado puro / ausencia de fosfatado

V / R: anverso / reverso; se entiende por anverso la cara de la chapa más próxima al agitador, bañada con un gran movimiento de la solución

SG: peso de capa en g/m² determinado por pesada diferencial después de disolver la capa de conversión con una solución acuosa de CrO₃ del 5 % a 70°C durante 15 min

10 valor λ: $\lambda = F/mM / \sqrt{Ti/mM}$

Tabla 10: pesos de capa y evaluación óptica (visual) de la capa de fosfato sobre acero CRS ST1405 (Sidca) después del tratamiento de conversión del ejemplo 2c

nº	Zr en ppm	Ti en ppm	fluoruro libre [#] en ppm	valor λ	evaluación óptica*	SG en g/m ²
1	0	0	20	-	V: 10 / R: 10	3,7
2	4	4	20	2,9	V: 0 / R: 0	-
3	4	4	30	4,4	V: 9 / R: 9	4,5
4	4	4	38	5,5	V: 10 / R: 10	4,1
5	8	8	40	4,1	V: 0 / R: 0	-
6	8	8	78	8,0	V: 10 / R: 10	4,0
7	12	12	78	6,5	V: 10 / R: 10	3,8
8	30	30	71	3,8	V: 0 / R: 0	-
9	30	30	95	5,0	V: 10 / R: 10	4,0
10	30	30	114	6,0	V: 10 / R: 10	3,9

15 # medido con un electrodo de vidrio sensible al fluoruro sumergido en la solución de baño enfriada

* evaluación visual (óptica) en una escala de 0-10

10 corresponde una capa de fosfato cristalina 100% cerrada

1 corresponde una capa de fosfato cristalina cerrada en un 10%

0 corresponde a una capa de pasivado puro / ausencia de fosfatado

20 V / R: anverso / reverso; se entiende por anverso la cara de la chapa más próxima al agitador, bañada con un gran movimiento de la solución

SG: peso de capa en g/m² determinado por pesada diferencial después de disolver la capa de conversión con una solución acuosa de CrO₃ del 5 % a 70°C durante 15 min

valor λ: $\lambda = F/mM / \sqrt{Zr/mM + Ti/mM}$

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de conversión anticorrosiva de estructuras mixtas integradas por materiales metálicos, que abarcan no solo superficies de acero y/o acero cincado y/o acero de aleación cincado sino también superficies de aluminio, caracterizado porque las superficies metálicas limpiadas y desengrasadas se ponen en contacto con una composición acuosa que contiene:
- (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
 (b) 0,3-3 g/l de iones cinc (II),
 (c) en total 1-200 ppm de uno o varios compuestos solubles en agua de circonio o de circonio y titanio, cantidad referida al elemento circonio o a los elementos circonio y titanio,
 (d) una cantidad de fluoruro libre de 1-400 ppm, medida con un electrodo sensible al fluoruro,

15 caracterizado porque el cociente λ de la fórmula (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (\text{I})$$

20 en la que F / mM y Me / mM indican la concentración de fluoruro (F) libre reducida en la unidad de concentración en mM y la concentración de circonio y/o titanio (Me) reducida en la unidad de concentración en mM, es igual por lo menos a

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 6 ,$$

25 pero no es superior a

$$\frac{Zr / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 10 + \frac{Ti / \text{mM}}{Zr / \text{mM} + Ti / \text{mM}} \cdot 14 .$$

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cociente λ definido en la fórmula (I) para composiciones acuosas, que como componente (c) contienen exclusivamente compuestos de circonio solubles en agua, tiene un valor de por lo menos de 4,5, con preferencia por lo menos de 5, pero no superior a 8.

35 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la composición acuosa contiene además por lo menos una de las cantidades siguientes de los acelerantes mencionados a continuación:

- 0,3-4 g/l de iones clorato,
 0,01-0,2 g/l de iones nitrito,
 0,05-4 g/l de nitroguanidina,
 0,05-4 g/l de N-óxido de N-metilmorfolina,
 0,2-2 g/l de iones m-nitrobencenosulfonato,
 40 0,05-2 g/l de iones m-nitrobenzoato,
 0,05-2 g/l de p-nitrofenol,
 1-150 mg/l de peróxido de hidrógeno en forma libre o ligada,
 0,1-10 g/l de hidroxilamina en forma libre o ligada,
 0,1-10 g/l de un azúcar reductor.

45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la composición acuosa contiene además una o varias de las cantidades de cationes que se mencionan a continuación:

- 0,001-4 g/l de manganeso (II),
 50 0,001-4 g/l de níquel (III),
 0,001-4 g/l de cobalto (II)
 0,002-0,2 g/l de cobre (II),
 0,2-2,5 g/l de magnesio (II),
 0,2-2,5 g/l de calcio (II),
 55 0,01-0,5 g/l de hierro (II),
 0,2-1,5 g/l de litio (I),
 0,02-0,8 g/l de volframio (VI).

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la composición acuosa tiene un contenido de ácido libre de 0 puntos, con preferencia por lo menos de 0,5 puntos, con preferencia especial por lo menos de 1 punto, pero no superior a 3 puntos, con preferencia no superior a 2 puntos y con preferencia especial no superior a 1,5 puntos; el contenido total de ácido se sitúa por lo menos en 20 puntos, con preferencia por lo menos en 22 puntos, pero en un valor no superior a 26 puntos, con preferencia no superior a 24 puntos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la composición acuosa tiene un pH no inferior a 2,2, con preferencia no inferior a 2,4 y con preferencia especial no inferior a 2,6, pero no superior a 3,8, con preferencia no superior a 3,6 y con preferencia especial no superior a 3,2, manteniéndose la temperatura en el intervalo de 20 a 65°C.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las superficies metálicas tratadas de este modo, en las que la capa de fosfato cristalina que cubre toda la superficie tiene un peso de capa de 0,5-4,5 g/m² sobre las superficies de acero, acero cincado y acero de aleación cincado y una capa de conversión no cristalina cubre las superficies de aluminio, se recubren en un paso posterior del procedimiento con una pintura electroforética, con o sin operación intercalada de enjuague con agua.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la puesta en contacto de las superficies metálicas con la composición acuosa se omite el enjuague pasivante posterior.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque después de la puesta en contacto de las superficies metálicas con la composición acuosa se realiza un enjuague pasivante posterior, con o sin una operación intercalada de enjuague con agua.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el enjuague pasivante posterior se realiza en un intervalo de pH comprendido entre 3,5 y 5,5 y contiene en total 200-1500 ppm de complejos fluorados de circonio y/o titanio, cantidad referida a los elementos circonio y/o titanio, y eventualmente 10-100 ppm de iones de cobre (II).
11. Una pieza metálica que contiene superficies de acero y/o de acero cincado y/o de acero de aleación cincado y por lo menos una superficie de aluminio, en la que suponiendo que existan, se recubren las superficies de acero cincado o de acero de aleación cincado con una capa de fosfato cristalina que cubre toda la superficie y tiene un peso de 0,5-4,5 g/m², mientras que sobre la superficie de aluminio se forma una capa de conversión no cristalina, caracterizada porque la pieza metálica se ha tratado previamente según una de las reivindicaciones 1-10.
12. Uso de una pieza metálica según la reivindicación 11 para la fabricación de carrocerías de automóvil, para la fabricación de barcos, para la construcción de edificios y para la fabricación de electrodomésticos de la llamada línea blanca.
13. Composición acuosa de tratamiento de conversión anticorrosiva de superficies metálicas, que comprenden superficies de acero o acero cincado o acero de aleación cincado o de aluminio y cualquier combinación de las mismas, que contiene:
- (a) 5-50 g/l de iones fosfato,
 - (b) 0,3-3 g/l de iones cinc (II),
 - (c) en total 1-200 ppm de uno o varios compuestos solubles en agua de circonio o de circonio y titanio, cantidad referida al elemento circonio o a los elementos circonio y titanio,
 - (d) una cantidad de fluoruro libre de 1-400 ppm, medida con un electrodo sensible al fluoruro,
- caracterizada porque el cociente λ de la fórmula (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{Me / \text{mM}}} , \quad (\text{I})$$

en la que F / mM y Me / mM indican la concentración de fluoruro (F) libre reducida en la unidad de concentración en mM y la concentración de circonio y/o titanio (Me) reducida en la unidad de concentración en mM, es igual por lo menos a 4, pero no es superior a 10.