



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0518423-1 B1

(22) Data do Depósito: 02/12/2005

(45) Data de Concessão: 23/01/2018



(54) Título: MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE PARA METAIS CONTENDO FERRO E/OU ZINCO

(51) Int.Cl.: C23C 22/06; B32B 15/08; C23C 22/50; C23C 22/53

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2004 JP 2004-356059

(73) Titular(es): HENKEL AG & CO. KGAA

(72) Inventor(es): MASAYUKI YOSHIDA; KATSUYUKI KAWAKAMI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE PARA METAIS
CONTENDO FERRO E/OU ZINCO"**.

CAMPO TÉCNICO

[0001] A presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de superfície, líquido de tratamento para tratamento de superfície, método de tratamento de superfície, e materiais metálicos com superfícies tratadas obtidos pelo referido método de tratamento. A composição permitirá deposição de um filme de revestimento de superfície com excelente resistência a corrosão ou resistência de corrosão sem pintura (bare corrosion resistance) após revestimento da superfície do material metálico como em materiais de construção e eletrodomésticos .

FUNDAMENTOS DA TECNOLOGIA

[0002] O método de tratamento com ácido fosfórico - zinco ou método de tratamento com cromato é comumente usado para deposição de um filme de revestimento de superfície com excelente resistência a corrosão na superfície de materiais metálicos após revestimento. Com o método de tratamento de ácido fosfórico zinco, um filme com excelente resistência a corrosão pode ser depositado em uma chapa de aço ou chapa de aço zincada, como uma chapa de aço laminada a quente ou chapa de aço laminada a frio.

[0003] Entretanto, a formação de lama como subproduto durante o tratamento de ácido fosfórico zinco não pode ser evitada. Com o método de tratamento com cromato, embora desempenho suficiente possa ser assegurado após o revestimento, há uma tendência a evitar o uso deste método do ponto de vista de regulações ambientais correntes porque o líquido de tratamento contém cromo hexavalente prejudicial.

[0004] Assim, foram desenvolvidas técnicas nos últimos anos para

prover a resistência necessária a corrosão usando um líquido de tratamento que não contém componentes prejudiciais e nos quais não se forma lama. Tais técnicas envolvem revestimento da superfície do material base com um filme fino de um metal como zircônio. Foram propostos métodos de tratamento de superfície do tipo descrito acima.

[0005] Por exemplo, no método descrito na Referência de Patente 1, é usado um revestimento não-crômico para tratamento de superfície metálica que contém um composto tendo átomo de nitrogênio com somente um par de elétrons ou que contém o composto acima mencionado e um composto de zircônio. A finalidade deste método é obter um filme de revestimento de superfície com excelente resistência à corrosão e aderência com o uso das composições acima mencionadas que não contêm cromo hexavalente prejudicial.

[0006] Entretanto, o uso deste método é limitado a materiais metálicos básicos como ligas de alumínio. Além disso, é difícil usar este método para revestir um material com uma estrutura complexa porque é necessário um processo de secagem do revestimento para formação do filme de revestimento de superfície.

[0007] No método descrito na Referência de Patente 2, um agente de tratamento de superfície e um banho de tratamento contendo selênio, zircônio, ácido fosfórico, e compostos de flúor são usados para a deposição de um filme de revestimento de superfície com excelente adesão e resistência à corrosão após revestimento por meio de uma reação de formação.

[0008] O uso deste método, como no caso do método descrito na Referência de Patente 1, é limitado a alumínio ou ligas de alumínio, que são materiais metálicos básicos já tendo excelente resistência a corrosão. Este método não pode ser usado para a deposição de um filme de revestimento de superfície na superfície de material baseado em ferro nem de material baseado em zinco.

[0009] No método descrito na Referência de Patente 3, uma composição de tratamento de superfície metálica consistindo em um acetilacetato metálico e um composto inorgânico de titânio solúvel em água ou composto inorgânico de zircônio solúvel em água é usado para deposição de um filme de revestimento de superfície com excelente resistência à corrosão e aderência após revestimento. Este método pode ser usado para tratar materiais metálicos diferentes de ligas de alumínio, como magnésio, ligas de magnésio, zinco, e ligas revestidas com zinco.

[0010] Entretanto, este método não pode ser usado para deposição de um filme de revestimento de superfície na superfície de materiais metálicos baseados em ferro como chapa de aço laminada a quente ou chapa de aço laminada a frio.

[0011] Além disso, um tratamento de superfície metálica usando uma composição ácida de revestimento do tipo isento de cromo foi descrita na Referência de Patente 4. Neste método de tratamento de superfície metálica, uma solução aquosa de componentes capaz de formar um filme com excelente resistência à corrosão é revestido em uma superfície metálica, sendo então realizado um processo de aquecimento/secagem para fixação do filme formado sem um processo de lavagem com água. Assim, nenhuma reação química é envolvida na formação do filme, sendo possível usar este método para deposição de um filme na superfície de metais como chapa de aço laminada a quente, chapa de aço laminada a frio, chapa de aço revestida com zinco, e ligas de alumínio.

[0012] Entretanto, com este método, o filme é formado por revestimento e secagem como no caso do método descrito na Referência de Patente 1 sendo difícil obter um filme de revestimento uniforme em um material com uma estrutura complexa.

[0013] Na Referência de Patente 5, é descrito um método de con-

versão química de metal usando um banho de tratamento contendo íon zircônio e/ou íon titânio e íon flúor. Este método é aplicável a materiais metálicos baseados em ferro, bem como a alumínio e zinco.

[0014] Entretanto, este método exige o uso de um agente oxidante para controlar a concentração de íon ferro no agente de conversão química durante o processo de conversão.

[0015] Assim, este método não pode ser usado para realizar um tratamento de superfície altamente viável, capaz de depositar um filme com excelente resistência à corrosão e aderência em materiais metálicos, como materiais metálicos baseados em ferro, materiais metálicos baseados em zinco, etc., usando um líquido de tratamento sem conter nenhum dos componentes prejudiciais ao ambiente usados na técnica convencional.

[0016] Referência de Patente 1: Pedido de Patente Japonesa Nº 2000-204 485.

[0017] Referência de Patente 2: Pedido de Patente Japonesa Nº 2[1990]-25 579.

[0018] Referência de Patente 3: Pedido de Patente Japonesa Nº 2000-199 077.

[0019] Referência de Patente 4: Pedido de Patente Japonesa Nº 5[1993]-195 244.

[0020] Referência de Patente 5: Pedido de Patente Japonesa Nº 2004-43913.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Problemas a Serem Resolvidos pela Invenção

[0021] A finalidade da presente invenção é fornecer uma composição para tratamento de superfície, líquido de tratamento para tratamento de superfície, método de tratamento de superfície, e material metálico com superfícies tratadas obtidas pelo referido método de tratamento. A referida composição permitirá deposição de um filme de

revestimento de superfície tendo excelente resistência à corrosão ou resistência à corrosão sem cobertura após revestimento na superfície de materiais metálicos, por exemplo, materiais metálicos baseados em ferro como chapa de aço laminada a quente, chapa de aço laminada a frio usadas em materiais de construção e eletrodomésticos, materiais metálicos baseados em zinco como chapa de aço revestida com zinco, etc. Além disso, o referido método de tratamento de superfície usa um líquido de tratamento que não contém nenhum dos componentes prejudiciais ao ambiente usados na técnica convencional.

Uma Abordagem para Resolução dos Problemas

[0022] Foram realizados estudos extensivos de métodos para resolução dos problemas descritos acima e foram capazes de desenvolver uma composição para tratamento de superfície, líquido de tratamento para tratamento de superfície, método de tratamento de superfície, e material metálico com superfícies tratadas obtidas pelo referido método de tratamento, diferentes dos da técnica convencional.

[0023] Os problemas acima mencionados podem ser resolvidos pelas presentes invenções como descrito nas seções (1)-(17) fornecidas abaixo.

(1) Uma composição para o tratamento de superfície de metais que contém ferro e/ou zinco que inclui um componente (A), componente (B), e componente (C) como descrito abaixo.

(A) Um composto contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, e Si.

(B) Um composto contendo Y e/ou um elemento lantanídeo.

(C) Ácido nítrico e/ou composto de ácido nítrico.

Na composição acima mencionada, a razão da concentração mássica total B de Y e/ou elemento lantanídeo acima mencionado(s) contido(s) no componente acima mencionado (B) para a concen-

tração mássica total A dos elementos acima mencionados contidos no componente acima mencionado (A), isto é, $K1 = B/A$, fica na faixa de $0,05 \leq K1 \leq 50$ e a razão da concentração mássica total C dos átomos de nitrogênio contidos no componente acima mencionado (C) em termos da concentração de NO_3 para a concentração mássica total A acima mencionada, isto é, $K2 = C/A$, fica na faixa de $0,01 \leq K2 \leq 200$.

(2) Uma composição para tratamento de superfície como descrito no item (1) acima mencionado que contém um componente (D) como descrito abaixo:

(D) Pelo menos um composto contendo flúor.

(3) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície de metais contendo ferro e/ou zinco que inclui um componente (A), componente (B), e componente (C) descrito abaixo.

(A) Um composto contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, e Si.

(B) Um composto contendo Y e/ou um elemento lantanídeo.

(C) Ácido nítrico e/ou um composto de ácido nítrico.

Na composição acima mencionada, a razão da concentração mássica total B de Y e/ou elemento lantanídeo acima mencionado(s) contido(s) no componente acima mencionado (B) para a concentração mássica total A dos elementos acima mencionados contidos no componente acima mencionado (A), isto é, $K1 = B/A$, fica na faixa de $0,05 \leq K1 \leq 50$, a razão da concentração mássica total C dos átomos de nitrogênio contidos no componente acima mencionado (C) em termos da concentração de NO_3 para a concentração mássica total A acima mencionada, isto é, $K2 = C/A$, fica na faixa de $0,01 \leq K2 \leq 200$ e a concentração mássica total A acima mencionada fica na faixa de $10 \text{ ppm} \leq A \leq 10\,000 \text{ ppm}$.

(4) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície

como descrito no item (3) acima mencionado que contém um componente (D) como descrito abaixo:

(D) Pelo menos um composto contendo flúor, ficando a concentração de íon flúor livre na faixa de $0,001 \text{ ppm} \leq D \leq 300 \text{ ppm}$.

(5) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície como descrito no item (3) ou (4) acima mencionado tendo um valor de pH não superior a 6,0.

(6) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície como descrito em quaisquer dos itens acima mencionados (3)-(5) que contém pelo menos um composto selecionado no grupo que consiste em HCl, H₂SO₄, HClO₃, HBrO₃, HNO₂, HMnO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, H₂MoO₄ e seus sais em uma concentração na faixa de 10-20 000 ppm.

(7) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície como descrito em quaisquer dos itens acima mencionados (3)-(6) que contém pelo menos um composto selecionado no grupo que consiste em ácido etilenodiamina tetraacético, ácido glicônico, ácido heptoglicônico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido aspártico, ácido tartárico, ácido malônico, ácido málico, ácido salicílico, e seus sais em uma concentração na faixa de 1-10 000 ppm.

(8) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície como descrito em quaisquer dos itens acima mencionados (3)-(7) que contém um composto polimérico solúvel em água e/ou um composto polimérico dispersível em água.

(9) Um líquido de tratamento para tratamento de superfície como descrito em quaisquer dos itens acima mencionados (3)-(8) que contém pelo menos um tensoativo selecionado no grupo que consiste em tensoativos não iônicos, tensoativos aniônicos, e tensoativos catiônicos.

(10) Um método de tratamento de superfície para metais contendo ferro e/ou zinco que inclui um processo de contato com líqui-

do de tratamento em que um material metálico contendo ferro e/ou zinco é posto em contato com o líquido de tratamento para tratamento de superfície descrito em qualquer um dos itens acima mencionados (3)-(8).

(11) Um método de tratamento de superfície para metais contendo ferro e/ou zinco que inclui um processo de contato com líquido de tratamento em que um material metálico contendo ferro e/ou zinco é posto em contato com o líquido de tratamento para o tratamento de superfície como descrito no item (9) acima mencionado para realizar um tratamento de desengraxe e um tratamento de formação de filme no material metálico acima mencionado.

(12) Um método de tratamento de superfície como descrito no item (10) ou (11) acima mencionado em que o material metálico acima mencionado que contém ferro e/ou zinco é um material metálico que foi limpo por um tratamento de desengraxe.

(13) Um método de tratamento de superfície como descrito em qualquer um dos itens acima mencionados (10)-(12) em que o processo de contato com líquido de tratamento acima mencionado envolve um tratamento eletrolítico usando o material metálico acima mencionado que contém ferro e /ou zinco como catodo.

(14) Um método de tratamento de superfície como descrito em qualquer um dos itens acima mencionados (10)-(13) que inclui um processo em que o material metálico acima mencionado que contém ferro e/ou zinco é posto em contato com uma solução aquosa contendo pelo menos um dos elementos selecionados no grupo que consiste em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio, e zircônio após o processo de contato com líquido de tratamento acima mencionado.

(15) Um método de tratamento de superfície descrito em qualquer um dos itens (10)-(13) acima mencionado que inclui um processo no qual o material metálico acima mencionado que contém ferro

e/ou zinco é posto em contato com uma solução aquosa contendo um composto polimérico solúvel em água ou um composto polimérico dispersível em água após o processo de contato com líquido de tratamento acima mencionado.

(16) Um material metálico contendo ferro tendo uma camada tipo filme de revestimento de superfície que é formada em sua superfície pelo método de tratamento de superfície descrito em quaisquer dos itens mencionados (10)-(15), que contém os elementos acima mencionados do componente (A) acima mencionado e que tem uma adesão em termos dos elementos acima mencionados superior a 20 mg/cm^2 .

(17) Um material metálico contendo zinco tendo uma camada tipo filme de tratamento de superfície que é formada na superfície do material metálico contendo ferro [sic] pelo método de tratamento de superfície descrito em quaisquer dos itens mencionados (10)-(15), que contém os elementos acima mencionados do componente (A) acima mencionado e que tem uma adesão em termos dos elementos acima mencionados superior a 15 mg/cm^2 .

EFEITOS DA INVENÇÃO

[0024] Uma composição para tratamento de superfície de um metal, líquido de tratamento para tratamento de superfície, método de tratamento de superfície, e materiais metálicos com superfícies tratadas obtidos pelo referido método de tratamento da presente invenção são técnicas de marcante importância capazes de depositar um filme de revestimento de superfície com excelente resistência à corrosão após revestimento na superfície do material metálico usando um banho de tratamento que não contém componentes prejudiciais ao ambiente usados na técnica convencional.

Melhor Modalidade para Implementação da Invenção

[0025] Uma composição para tratamento de superfície de um me-

tal da presente invenção (que também pode ser denominada simplesmente "a composição da presente invenção" no texto a seguir), um líquido de tratamento para tratamento de superfície metálica da presente invenção (que também pode ser denominado simplesmente "o método de tratamento da presente invenção" no texto a seguir), e um material metálico contendo ferro e/ou zinco da presente invenção (que também pode ser denominado simplesmente "o material metálico da presente invenção" no texto a seguir) serão agora descritos em maior detalhes. A composição e o líquido de tratamento da presente invenção serão explicados em primeiro lugar.

[0026] A composição da presente invenção é diluída com água ou dissolvida em água na ocasião de seu uso para formar o líquido de tratamento da presente invenção.

[0027] Os materiais que devem ter a superfície tratada com o líquido de tratamento da presente invenção são materiais metálicos baseados em ferro ou materiais metálicos baseados em zinco.

[0028] Não há limitações particulares com relação ao tipo de materiais metálicos baseados em ferro que podem ser usados desde que contenham ferro. Materiais adequados incluiriam, por exemplo, chapa de aço como chapa de aço laminada a frio, chapa de aço laminada a quente, etc., ferro fundido, e materiais sinterizados.

[0029] Não há limitações particulares com relação ao tipo de materiais metálicos baseados em zinco que podem ser usados desde que contenham zinco. Materiais adequados incluiriam, por exemplo, ligas de zinco fundidas em moldes metálicos e materiais revestidos contendo zinco. Os materiais revestidos contendo zinco consistem em zinco ou ligas de zinco e pelo menos um outro elemento selecionado entre, por exemplo, níquel, ferro, alumínio, manganês, cromo, magnésio, cobalto, chumbo, e antimônio, e impurezas inevitáveis. Não há limitações particulares com relação aos métodos de revestimento que podem ser

usados. Métodos adequados incluiriam, por exemplo, métodos de eletrodeposição, métodos de revestimento por fusão, métodos de revestimento com deposição por vapor, etc.

[0030] A presente invenção refere-se a tratamento de superfície de materiais metálicos. Os materiais metálicos podem ter sua superfície tratada individualmente ou combinações de duas ou mais delas podem ser tratadas simultaneamente. Quando dois ou mais materiais metálicos são tratados simultaneamente e quando pelo menos um dos materiais metálicos é baseado em ferro ou zinco, o outro pode ser alumínio, magnésio, níquel ou suas ligas. Além disso, os diferentes metais podem não estar em contato um com o outro ou serem juntados por um método de soldagem, adesão ou rebitagem.

[0031] As funções da presente invenção serão agora descritas em detalhes.

[0032] A composição da presente invenção contém o componente (A), componente (B), e componente (C) como descrito abaixo.

[0033] O componente A é um composto contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em Ti, Zr, Hf, e Si. Compostos adequados incluem, por exemplo, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiOSO_4 , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{TiO}_2\text{OC}_2\text{O}_4$, H_2TiF_6 , sais de H_2TiF_6 , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , TiF_4 , ZrCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZrO-SO_4 , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, H_2ZrF_6 , sais de H_2ZrF_6 , $\text{H}_2(\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$, sais de $\text{H}_2(\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$, $\text{H}_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$, sais de $\text{H}_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$, ZrO_2 , ZrOBr_2 , ZrF_4 , HfCl_4 , $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, H_2HfF_6 , sais de H_2HfF_6 , HfO_2 , HfF_4 , H_2SiF_6 , sais de H_2SiF_6 e $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3$. Dois ou mais destes compostos podem também ser usados concomitantemente.

[0034] O componente (B) é um composto contendo Y e/ou um elemento lantanídeo; isto é, um composto contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em Y, La, Ce, Pr, Nd,

Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu. Compostos adequados incluem, por exemplo, óxidos, sulfatos, nitratos, e cloretos destes elementos. Mais especificamente, por exemplo, incluem cloreto de ítrio, cloreto de lantanídeo, cloreto de cério, cloreto de praseodímio, cloreto de neodímio, cloreto de promécio, cloreto de samário, cloreto de európio, cloreto de gadolínio, cloreto de térbio, cloreto de disprósio, cloreto de hólmio, cloreto de érbio, cloreto de túlio, cloreto de itérbio, cloreto de lutécio, sulfato de ítrio, sulfato de lantanídeo, sulfato de cério, sulfato de praseodímio, sulfato de neodímio, sulfato de promécio, sulfato de samário, sulfato de európio, sulfato de gadolínio, sulfato de térbio, sulfato de disprósio, sulfato de hólmio, sulfato de érbio, sulfato de túlio, sulfato de itérbio, sulfato de lutécio, nitrato de ítrio, nitrato de lantanídeo, nitrato de cério, nitrato de praseodímio, nitrato de neodímio, nitrato de promécio, nitrato de samário, nitrato de európio, nitrato de gadolínio, nitrato de térbio, nitrato de disprósio, nitrato de hólmio, nitrato de érbio, nitrato de túlio, nitrato de itérbio, nitrato de lutécio, óxido de ítrio, óxido de lantanídeo, óxido de cério, óxido de praseodímio, óxido de neodímio, óxido de promécio, óxido de samário, óxido de európio, óxido de gadolínio, óxido de térbio, óxido de disprósio, óxido de hólmio, óxido de érbio, óxido de túlio, óxido de itérbio e óxido de lutécio. Dois ou mais destes compostos podem também ser usados concomitantemente.

[0035] O componente (C) é ácido nítrico e/ou um composto de ácido nítrico. Compostos adequados incluem, por exemplo, ácido nítrico, nitratos metálicos, etc. Nitratos metálicos incluiriam, por exemplo, nitrato férrico, nitrato de manganês, nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de prata, nitrato de sódio, nitrato de potássio, nitrato de magnésio, e nitrato de cálcio. Dois ou mais destes compostos podem também ser usados concomitantemente.

[0036] A composição da presente invenção é diluída com água ou

dissolvida em água na ocasião de seu uso para o tratamento de superfície de um metal. A saber, o líquido de tratamento para tratamento de superfície metálica é preparado e usado. Na preparação do líquido de tratamento para superfície metálica, água é acrescentada à composição para levar a concentração mássica total dos elementos acima mencionados (Ti, Zr, Hf, e Si) do componente acima mencionado (A) para a faixa de 10 ppm a 10 000 ppm.

[0037] O termo "concentração mássica total A dos elementos acima mencionados contidos no componente acima mencionado (A)" indica "a concentração dos elementos acima mencionados contidos no componente(A) acima mencionado contido na composição (em alguns casos, o líquido de tratamento) da presente invenção".

[0038] O mesmo é verdade para os termos " concentração mássica total B" e " concentração mássica total C".

[0039] Na composição para tratamento de superfície e no líquido de tratamento para tratamento de superfície da presente invenção, a razão da concentração mássica total B de Y e/ou elemento lantanídeo acima mencionado contido no componente (B) acima mencionado para a concentração mássica total A dos elementos acima mencionados contidos no componente (A) acima mencionado, isto é, $K1 = B/A$, fica na faixa de $0,05 \leq K1 \leq 50$ e a razão da concentração mássica total C dos átomos de nitrogênio contidos no componente acima mencionado (C) em termos da concentração de NO_3 para a concentração mássica total A acima mencionada, isto é, $K2 = C/A$, fica na faixa de $0,01 \leq K2 \leq 200$.

[0040] Aqui, o componente A é uma substância tendo excelentes propriedades antiácidas e antiaalcalinas e é o principal componente do filme de revestimento de superfície da presente invenção.

[0041] O componente (B) pode promover a deposição do filme do componente (A). Além disso, o componente (B) pode estar contido no

filme de revestimento de superfície de modo que pode-se esperar que a resistência à corrosão e resistência à corrosão sem cobertura do filme após o revestimento tenha ainda uma melhoria.

[0042] O componente (C) no líquido de tratamento para tratamento de superfície serve para manter a estabilidade do líquido de tratamento por aumento da solubilidade do componente (A) e do componente (B). Além disso, o componente (C) também pode auxiliar a deposição de filme do componente (A), embora não tão efetivamente como o componente (B).

[0043] Quando o $K1 = B/A$ acima mencionado é pequeno demais, não se pode esperar que o componente (B) promova a deposição de filme do componente (A) por causa da proporção reduzida do componente (B). Conseqüentemente, a montante de adesão de filme do componente (A) será reduzida comparada a obtida quando a razão de concentração mássica total do componente (A) para o componente (B), isto é, $K1$, fica na faixa de $0,05 \leq K1 \leq 50$ e a resistência à corrosão do material metálico tratado pode diminuir.

[0044] Quando o $K1$ acima mencionado é grande demais, o próprio ponto de iniciação da reação do componente (A) na superfície do material metálico tratado pode ser reduzido e a quantidade de adesão de filme ao componente (A), que é o principal componente do filme e o componente que fornece a resistência à corrosão ao filme, diminuirá mesmo que o efeito de promoção de deposição de filme do componente (B) esteja presente. Assim, excelente resistência à corrosão não pode ser obtida e a aderência pode também ser adversamente afetada em alguns casos.

[0045] Quando o $K2 = C/A$ acima mencionado é pequeno demais, resistência adequada a corrosão do material metálico tratado não pode ser obtida e a estabilidade do líquido de tratamento para tratamento de superfície pode ser adversamente afetada. Conseqüentemente pode

ser impedida a operação contínua. Além disso, por causa da pequena proporção do componente (C) no líquido de tratamento, o efeito de ajuda do componente (C) na deposição do filme do componente (A) não pode ser esperado.

[0046] Quando $K2 = C/A$ fica na faixa de $0,01 \leq K2 \leq 200$, será suficiente manter a estabilidade do líquido de tratamento da presente invenção. Valores maiores de $K2$ não aumentarão a resistência à corrosão e, portanto, são economicamente desvantajosos.

[0047] A concentração mássica total A acima mencionada do componente (A) acima mencionado usada no líquido de tratamento da presente invenção é, preferivelmente, ajustada para a faixa de 10 ppm a 10 000 ppm, e mais preferivelmente para a faixa de 50 ppm a 5 000 ppm. Quando a concentração mássica total A acima mencionada é pequena demais, ficará difícil obter uma quantidade de adesão suficiente para adquirir a desejada resistência à corrosão num tempo de tratamento prático devido a baixa concentração do componente principal do filme embora $K1$ e $K2$, acima mencionados, estejam nas faixas especificadas. Quando a concentração mássica total A acima mencionada é grande demais, embora uma quantidade suficiente de adesão possa ser obtida, a resistência à corrosão não pode ser melhorada adicionalmente e assim uma concentração mássica total A excessivamente alta não é economicamente desejável.

[0048] É desejável que a composição e líquido de tratamento da presente invenção contenham adicionalmente pelo menos um composto contendo flúor como componente (D). Compostos adequados incluem, por exemplo, ácido fluorídrico, H_2TiF_6 , sais de H_2TiF_6 , TiF_4 , H_2ZrF_6 , sais de H_2ZrF_6 , ZrF_4 , H_2HfF_6 , sais de H_2HfF_6 , HfF_4 , H_2SiF_6 , HBF_4 , sais de HBF_4 , $NaHF_2$, KHF_2 , NH_4HF_2 , NaF , KF , e NH_4H . Dois ou mais destes compostos contendo flúor podem também ser usados concomitantemente.

[0049] Quando o componente (D) for adicionado ao líquido de tratamento da presente invenção, a concentração de pelo menos um dos compostos contendo flúor do componente (D) será preferivelmente ajustada de modo que a concentração de íon flúor livre D fique na faixa de 0,001 ppm a 300 ppm, e mais preferivelmente na faixa de 0,1 ppm a 100 ppm. Neste contexto, o termo "concentração de íon flúor livre D" significa a concentração de íon flúor determinada com o uso de um eletrodo iônico comercialmente disponível. Quando a concentração de íon flúor livre D é alta demais, a reação de ataque ácido na superfície da matéria-prima por HF será excessiva e será difícil alcançar uma quantidade de deposição de filme suficiente para obtenção da resistência à corrosão da superfície do material metálico tratado. A resistência à corrosão da superfície do material metálico tratado pode ser atingida mesmo quando a concentração de íons flúor livres D produzida pelo composto contendo flúor do componente (D) é pequena demais, mas a estabilidade do líquido de tratamento para o tratamento de superfície pode ser adversamente afetada sendo dificultada a operação contínua.

[0050] Deposição de filme pelo líquido de tratamento da presente invenção é preferivelmente pela reação de formação que acompanha o ataque ácido do material metálico de base. Assim, o tratamento é preferivelmente realizado em uma faixa de pH em que uma reação de ataque ácido ocorrerá normalmente, isto é, um valor de pH abaixo de 6,0, preferivelmente abaixo de 5,0, e mais preferivelmente abaixo de 4,0.

[0051] Não há limitações particulares com relação ao tipo de reagente usado para ajustar o pH do líquido de tratamento da presente invenção quando necessário. Por exemplo, ácidos como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido bórico e ácidos orgânicos, álcalis como hidróxido de lítio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, hidróxido de

cálcio, hidróxido de magnésio, hidróxido de bário, sais de metais alcalinos, amônia, sais de amônio, e aminas podem ser usados.

[0052] Um líquido de tratamento da presente invenção pode ser contaminado pelos metais contidos no material base que são eluídos pela reação de ataque ácido do material base, ou pelos metais ou compostos contidos na água de torneira e água industrial porque o componente (B) pode promover a deposição do filme do componente (A) sem que esta deposição do filme do componente (A) seja afetada por outros elementos metálicos.

[0053] Um componente aniônico é preferivelmente adicionado ao líquido de tratamento da presente invenção para promover adicionalmente a reação de formação de filme. Componentes aniônicos adequados que podem ser adicionados ao líquido de tratamento para tratamento de superfície da presente invenção incluem, por exemplo, HCl, H₂SO₄, HClO₃, HBrO₃, HNO₂, HMnO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, H₂MoO₄, etc. Não há limitações particulares com relação à concentração do componente aniônico adicionado; a concentração na faixa de cerca de 10 ppm a 20 000 ppm é suficiente para fornecer o efeito desejado.

[0054] Quando a carga de tratamento do material metálico a ser tratado é alta para o líquido de tratamento da presente invenção, um agente quelante capaz de quelar íons metálicos dissolvidos pela reação de ataque ácido é preferivelmente acrescentado. Agentes quelantes adequados, que podem ser usados no líquido de tratamento da presente invenção, incluem, por exemplo, ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido glicônico, ácido heptoglicônico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido aspártico, ácido tartárico, ácido malônico, ácido málico, ácido salicílico, e seus sais. Não há limitações particulares com relação ao teor destes agente quelantes. Por exemplo uma concentração na faixa de 1-10 000 ppm é

suficiente para prover o efeito desejado.

[0055] Um composto polimérico solúvel em água e/ou um composto polimérico dispersível em água tendo um grupo iônico reativo na molécula são preferivelmente adicionados ao líquido de tratamento da presente invenção. Compostos adequados incluem, por exemplo, copolímeros de álcool polivinílico, poli ácido (met)acrílico ou ácido acrílico, e ácido metacrílico, copolímeros de etileno e monômeros tipo acrílico como ácido (met)acrílico, (met)acrilato, etc., copolímeros de etileno e acetato de vinila, poliuretano, resinas fenólicas modificadas por amina, resinas poliéster, resinas epóxi, poliamidaaminas, poliaminas, derivados de poliamina, polialil aminas, derivados de polialil amina, derivados de poliamidamina, polivinil amina, derivados de polivinil amina, tanino, ácido tânico e seus sais, e ácido fítico. Não há limitações particulares com relação a uma concentração dos compostos acima mencionados, mas a concentração na faixa de 1 ppm a 10 000 ppm é preferível. Esta quantidade de adição deve fornecer um efeito suficiente.

[0056] Pelo menos um tensoativo selecionado no grupo que consiste em tensoativos não-iônicos, aniônicos, e catiônicos é preferivelmente adicionado ao líquido de tratamento da presente invenção. Quando um líquido de tratamento para tratamento de superfície deste tipo é usado para o tratamento de superfície do material metálico de base, como será mencionado mais tarde, um bom filme pode ser formado sem um tratamento preliminar de desengraxe ou tratamento de limpeza do material metálico a ser tratado. A saber, o líquido de tratamento para tratamento de superfície da presente invenção pode ser usado como um agente de tratamento de desengraxe de superfície bem como um agente de tratamento de formação de superfície.

[0057] O método de tratamento da presente invenção é um método de tratamento de superfície para metais contendo ferro e/ou zinco que inclui um processo de contato com líquido de tratamento em que o

material metálico contendo ferro e/ou zinco é posto em contato com o líquido de tratamento da presente invenção.

[0058] A única exigência do método de tratamento de superfície da presente invenção é pôr o material metálico contendo ferro e/ou zinco acima mencionado em contato com o líquido de tratamento da presente invenção acima mencionado. Deste modo, um filme feito de óxidos e/ou hidróxidos dos elementos acima mencionados do componente (A) acima mencionado será depositado na superfície do material metálico de base podendo ser formada uma camada de filme de revestimento de superfície com excelente aderência e resistência à corrosão.

[0059] Qualquer método como tratamento por spray, tratamento de imersão, ou tratamento com líquido fundido pode ser usado para o tratamento de contato mencionado acima; o método de contato usado não afetará o desempenho do filme formado.

[0060] É quimicamente difícil obter os hidróxidos de metais contidos no filme do componente (A) acima mencionado na forma de hidróxido puro. Assim, em geral, óxidos dos metais acima mencionados com água de hidratação adicionada são também incluídos nesse grupo de óxidos. Portanto, os hidróxidos de metais acima mencionados eventualmente se tornarão óxidos por aquecimento. Quanto à estrutura do filme de revestimento de superfície da presente invenção, acredita-se que o filme seja constituído por uma mistura de óxidos e hidróxidos quando é seco em temperatura normal ou em baixa temperatura após o tratamento de superfície, e de somente óxidos ou óxidos como a maior parte da composição quando é seco em alta temperatura após o tratamento de superfície.

[0061] O material metálico acima mencionado contendo ferro e/ou zinco é preferivelmente submetido a um processo de limpeza, como um tratamento de desengraxe. Não existem limitações particulares com relação ao método usado para o desengraxe, isto é qualquer mé-

todo convencional pode ser usado.

[0062] Como mencionado acima, quando o líquido de tratamento da presente invenção contém o tensoativo acima mencionado, um bom filme pode ser formado mesmo sem a pré-limpeza do material metálico acima mencionado contendo ferro e/ou zinco por um tratamento de desengraxe. Neste caso, o tratamento de desengraxe e o tratamento de formação de filme do material metálico acima mencionado contendo ferro e/ou zinco são realizados ao mesmo tempo.

[0063] Não existem limitações particulares com relação à condição de uso do líquido de tratamento da presente invenção.

[0064] A reatividade do líquido de tratamento da presente invenção pode ser controlada livremente alterando a relação da concentração mássica total B acima mencionada para a concentração mássica total A acima mencionada, isto é, $K1 = B/A$, e a razão da concentração mássica total C acima mencionada para a concentração mássica total A acima mencionada, isto é, $K2 = C/A$.

[0065] Além disso, mesmo quando pelo menos um dos compostos contendo flúor do componente (D) é usado, a reatividade ainda pode ser controlada por alteração da concentração de íon flúor livre D. A temperatura do tratamento e o tempo do tratamento podem ser alterados livremente de acordo com a reatividade do banho de tratamento.

[0066] No método de tratamento da presente invenção, um tratamento eletrolítico com o material metálico acima mencionado contendo ferro e/ou zinco como catodo pode ser realizado enquanto o material metálico está no estado de contato com o líquido de tratamento da presente invenção.

[0067] Neste caso, uma reação de redução por hidrogênio ocorrerá na interface do material metálico contendo ferro e/ou zinco acima mencionado servindo como catodo e o pH aumentará. Com o aumento de pH, a estabilidade do composto contendo os elementos do compo-

nente (A) na interface do catodo diminuirá e o filme de tratamento de superfície será depositado como um óxido ou como um hidróxido contendo água.

[0068] Após o material metálico contendo ferro e/ou zinco acima mencionado ter entrado em contato com o líquido de tratamento da presente invenção ou ter sido submetido a um tratamento eletrolítico após esse contato, este pode ser posto em contato com uma solução aquosa ácida contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio, e zircônio ou com uma solução de tratamento contendo pelo menos um composto polimérico solúvel em água e/ou um composto polimérico dispersível em água. Deste modo, o efeito da presente invenção pode ser adicionalmente melhorado.

[0069] Um filme de revestimento de superfície obtido pela presente invenção é um filme fino com excelente desempenho de revestimento. Quando a condição da superfície do material metálico a ser tratado mostra a presença de uma anormalidade, a camada de filme de tratamento de superfície pode terminar com uma porção muito pequena defeituosa. Assim, o material metálico é posto em contato com a solução aquosa ácida contendo pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio, e zircônio ou com uma solução de tratamento contendo pelo menos um composto polimérico solúvel em água e/ou um composto polimérico dispersível em água. Deste modo, qualquer porção defeituosa pode ser coberta e a resistência à corrosão pode ser adicionalmente melhorada.

[0070] Não há limitações particulares com relação à fonte de suprimento do pelo menos um elemento acima mencionado selecionado em um grupo que consiste em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio, e zircônio. Podem ser usados óxidos, hidróxidos, fluoretos, fluoretos complexos, cloretos, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxissulfatos, carbo-

atos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos, e compostos organometálicos prontamente disponíveis dos elementos metálicos acima mencionados. A solução aquosa ácida contendo os elementos metálicos acima mencionados, preferivelmente tem um valor de pH na faixa de 2-6. Ácidos como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido clorídrico, e ácidos orgânicos, e álcalis como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, sais de metais alcalinos, amônia, sais de amônio, e aminas podem ser usados para ajuste de pH.

[0071] O pelo menos um composto polimérico acima mencionado selecionado entre compostos poliméricos solúveis em água e compostos poliméricos dispersíveis em água podem ser, por exemplo, um copolímero de álcool polivinílico, poli ácido (met)acrílico ou ácido acrílico, e ácido metacrílico, copolímeros de etileno e monômeros tipo acrílico como ácido (met)acrílico, (met)acrilato, etc., copolímeros de etileno e acetato de vinila, poliuretano, resinas fenólicas modificadas por amino, resinas poliéster, resinas epóxi, poliamidaaminas, poliaminas, derivados de poliamina, polialil aminas, derivados de polialil amina, derivados de poliamidaamina, polivinil amina, derivados de polivinil amina, tanino, ácido tânico e seus sais, e ácido fítico.

[0072] Como foi descrito em detalhes acima, com a presente invenção, a resistência à corrosão do material metálico pode ser marcadamente melhorada pela formação de uma camada de filme constituída de óxidos e/ou hidróxidos do componente (A) acima mencionado ou de uma camada de filme constituída de uma mistura de camadas de filme consistindo na camada de filme do componente (A) acima mencionados e de uma camada de filme feita dos óxidos e/ou hidróxidos dos elementos metálicos do componente (B) acima mencionado. Aqui, quaisquer filmes feitos dos óxidos e/ou hidróxidos do componente (A) acima mencionado são resistentes a ácido e a álcali e são química-

mente estáveis.

[0073] Aqui, no ambiente de corrosão real do revestimento de filme de um metal, o pH diminuirá na parte do anodo onde ocorre a eluição dos metais e o pH aumentará na parte do catodo onde ocorre uma reação de redução. Assim, um filme de revestimento de superfície com pequena resistência a ácido e álcali será dissolvido em um ambiente corrosivo e perderá sua eficácia. Um filme feito de óxidos e/ou hidróxidos do componente (A) acima mencionado usado na presente invenção é resistente tanto a ácidos como a álcalis. Além disso, com a presente invenção, um filme de revestimento de superfície fino e uniforme pode ser formado na superfície do metal a ser tratado e assim o efeito superior da presente invenção pode ser mantido mesmo em um ambiente corrosivo.

[0074] Como os óxidos e hidróxidos dos elementos metálicos contidos no filme podem formar uma estrutura em rede através de metais e oxigênio, o filme formado é um excelente filme barreira. A corrosão do material metálico variará dependendo do ambiente no qual o material metálico é usado. Em geral, entretanto, corrosão ocorrerá na condição em que água e oxigênio estão presentes e, é, portanto, do tipo que exige oxigênio. Assim, a velocidade de corrosão será aumentada na presença de componentes como cloretos, etc. Como a camada de filme da presente invenção tem um efeito barreira em água, oxigênio e componentes promotores de corrosão, ela oferece uma excelente propriedade anticorrosão.

[0075] Além do componente (A) acima mencionado e do componente (B) acima mencionado, a composição e o líquido de tratamento da presente invenção podem também conter o componente (C) acima mencionado, as proporções dos quais são fixadas de modo a ficarem nas faixas especificadas. Assim, na ocasião da deposição do filme de revestimento de superfície, uma reação de formação também ocorrerá.

A reação de formação concomitante pode aumentar marcadamente a propriedade de aderência do filme.

[0076] Aqui, para utilizar o efeito barreira acima mencionado para aumentar a resistência à corrosão de materiais metálicos baseados em ferro como chapa de aço laminada a frio, chapa de aço laminada a quente, ferro fundido, materiais sinterizados, etc., a quantidade de aderência do filme de revestimento de superfície em termos do componente (A) é preferivelmente superior a 20 mg/m^2 , mais preferivelmente superior a 30 mg/m^2 , e especialmente superior a 40 mg/m^2 .

[0077] Além disso, para aumentar a resistência à corrosão de materiais metálicos baseados em zinco como zinco ou chapa de aço revestida com zinco, chapa de aço com eletrodeposição de zinco, etc., a quantidade de aderência do filme de revestimento de superfície em termos do componente (A) é preferivelmente superior a 15 mg/m^2 , e mais preferivelmente superior a 20 mg/m^2 .

[0078] Quando a quantidade de aderência é pequena demais, o efeito de barreira acima mencionado não será suficiente e será difícil obter excelente resistência à corrosão.

[0079] Não há limitações particulares com relação ao limite superior da quantidade de aderência ao material metálico baseado em ferro e ao material metálico baseado em zinco. Entretanto, quando a quantidade de adesão é grande demais, fissuras se formarão prontamente no filme de revestimento de superfície e será difícil a obtenção de um filme uniforme. Portanto, a quantidade de aderência em termos do componente (A) tanto para materiais baseados em ferro como para materiais baseados em zinco é preferivelmente não mais de 1 g/m^2 , e especialmente não mais de 800 mg/m^2 .

EXEMPLOS REAIS

[0080] O efeito do líquido de tratamento de superfície e o método de tratamento de superfície da presente invenção serão agora explica-

dos em detalhe com o uso de exemplos reais e exemplos de comparação. O material a ser tratado, o agente de desengraxe, e o material de revestimento usados foram selecionados arbitrariamente entre produtos comercialmente disponíveis e não devem restringir de modo algum o uso do líquido de tratamento de superfície e o método de tratamento de superfície.

Chapas Usadas para o Estudo

[0081] As designações e descrição das chapas usadas nos exemplos reais e exemplos de comparação são mostradas abaixo.

- SPC (chapa de aço laminada a frio; JIS-G-3141)
- EG (chapa de aço eletrozincada; revestimento de 20 g/m²)

Processo de Tratamento

[0082] O tratamento de superfície, nos Exemplos reais 1-5 e Exemplos de comparação 1-3, foi executado de acordo com o seguinte processo de tratamento:

Desengraxe alcalino → lavagem com água → tratamento para formação de filme → lavagem com água → lavagem com água desionizada → secagem.

[0083] No Exemplo Real 6, o tratamento de superfície foi executado de acordo com o seguinte processo de tratamento:

Desengraxe alcalino → lavagem com água → tratamento para formação de filme → lavagem com água → pós-tratamento → lavagem com água desionizada → secagem.

[0084] No Exemplo Real 7, o tratamento de superfície foi executado de acordo com o seguinte processo de tratamento:

Desengraxe alcalino → lavagem com água → tratamento de eletroformação → lavagem com água → lavagem com água desionizada → secagem.

[0085] No Exemplo de comparação 4, o tratamento de superfície foi executado de acordo com o seguinte processo de tratamento:

Desengraxe alcalino → lavagem com água → preparação da superfície → lavagem com água → lavagem com água desionizada → secagem.

[0086] No tratamento de desengraxe alcalino empregado nos exemplos reais e exemplos de comparação, Fine Cleaner L4460A (nome comercial registrado, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) e Fine Cleaner L4460B (nome comercial registrado, fabricado por the Nihon Parkerizing Co., Ltd.) diluídos com água de torneira até 2% e 1,4%, respectivamente, foram pulverizados sobre a chapa a ser tratada a 40°C durante 120 segundos.

[0087] Para a lavagem com água e lavagem com água desionizada nos exemplos reais e exemplos de comparação, água e água desionizada, respectivamente, foram pulverizadas sobre a chapa a ser tratada em temperatura ambiente durante 30 segundos.

[0088] A chapa foi então seca por permanência em uma sala em temperatura ambiente.

Exemplo Real 1

[0089] Uma solução aquosa de sulfato de zircônio, sulfato de lantanídeo, e ácido nítrico foi usadas para preparar uma composição de tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 0,1$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 0,01$. A supracitada composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 8 000 ppm. Hidróxido de sódio foi então usado para obtenção de um líquido de tratamento de superfície com um pH de 3,2. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no líquido de tratamento de superfície acima mencionado a 50°C durante 180 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo Real 2

[0090] Uma solução aquosa de hexaflúor de zircônio, nitrato de samário, e ácido nítrico foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 2,0$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 50$. A supracitada composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 100 ppm. Ácido fluorídrico e amônia foram então usados para obtenção de um líquido para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 25 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 3,6. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no líquido de tratamento de superfície acima mencionado a 45(C durante 150 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo Real 3

[0091] Uma solução aquosa de nitrato de zircônio, óxido de háfnio, óxido de gadolínio, e nitrato de potássio foram usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 5,0$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 20$. A composição para tratamento de superfície acima mencioanda foi diluída com água desionizada para ajustar as concentrações em massa dos elementos zircônio háfnio a uma concentração em massa combinada de 50 ppm. 100 ppm de ácido succínico foram adicionados ao líquido assim obtido e então fluoreto de potássio e hidróxido de lítio foram usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 20 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 4,0. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no supracitado lí-

quido de tratamento de superfície acima mencionado a 60°C durante 120 segundos para o tratamento de superfície.

Exemplo Real 4

[0092] Uma solução aquosa de nitrato de zircônio, uma solução aquosa de cloreto de lantânio, óxido de érbio, nitrato de sódio, e ácido nítrico-soda foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 35$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 100$. A composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 20 ppm. Ácido fluorídrico e hidróxido de cálcio foram então usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 15 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 3,0. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi pulverizada com o supracitado líquido de tratamento de superfície acima mencionado a 55°C durante 120 segundos para o tratamento de superfície.

Exemplo Real 5

[0093] Uma solução aquosa de nitrato de titânio, uma solução aquosa de hexaflúor silicato, óxido de praseodímio, e nitrato de potássio foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 0,4$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 8,0$. A composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio e a concentração em massa do elemento silício a uma concentração em massa combinada de 2 500 ppm. Fluoreto de amônio e amônia foram então usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre

de 100 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 2,9. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi pulverizada com o supracitado líquido de tratamento de superfície acima mencionado a 65°C durante 300 segundos para o tratamento de superfície.

Exemplo Real 6

[0094] Uma solução aquosa de nitrato de zircônio, solução aquosa de hexaflúor de titânio, cloreto de lantânio, e nitrato de ferro foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 1,0$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 0,5$. A composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio e a concentração em massa do elemento titânio a uma concentração em massa combinada de 200 ppm. Fluoreto de amônio e hidróxido de potássio foram então usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 50 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 4,2. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no líquido de tratamento de superfície a 60°C durante 200 segundos para o tratamento de superfície. Após lavagem com água, a chapa foi submetida a um pós-tratamento. Para preparo do líquido de pós-tratamento uma solução aquosa de hexaflúor de titânio e nitrato de níquel foram usados para obtenção de uma solução aquosa com uma concentração em massa do elemento titânio de 200 ppm e uma concentração em massa do elemento níquel de 50 ppm. Esta solução aquosa foi aquecida a 45°C e então o hidróxido de sódio foi usado para ajustar seu pH a 4,5. A solução assim obtida foi usada no pós-tratamento.

Exemplo Real 7

[0095] Uma solução aquosa de hexaflúor de zircônio, sulfato de ítrio, e ácido nítrico foram usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 3,0$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 3,0$. A supracitada composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 200 ppm. 50 ppm de EDTA foram adicionados ao líquido e então ácido fluorídrico e hidróxido de sódio foram usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 80 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 2,8. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi usada como catodo e um eletrodo de carbono foi usado como anodo para realização de eletrólise com uma condição de eletrólise [= *densidade de corrente* -- *Tr. Ed.*] de $5A/dm^2$ no líquido de tratamento de superfície acima mencionado, em temperatura ambiente, durante 10 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo de Comparação 1

[0096] Uma solução aquosa de nitrato de zircônio e ácido nítrico foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 0,01$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 10$. A composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 100 ppm. Hidróxido de sódio foi então usado para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com um pH de 3,0. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no líquido de tratamento de superfície acima mencionada a $55^{\circ}C$ por 180 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo de Comparação 2

[0097] Uma solução aquosa de hexaflúor de zircônio, óxido de európio, e nitrato de sódio foi usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 5,0$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 200$. A supracitada composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento zircônio a 4 ppm. Fluoreto de potássio e hidróxido de potássio foram então usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 20 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 3,8. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi imersa no líquido de tratamento de superfície acima mencionada a 60°C durante 120 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo de Comparação 3

[0098] Solução aquosa de hexaflúor de titânio, sulfato de gálio, nitrato de potássio, e nitrato de amônio foram usadas para preparar uma composição para tratamento de superfície com uma razão de concentração mássica total $K1 = B/A = 70$ e uma razão de concentração mássica total $K2 = C/A = 50$. A composição para tratamento de superfície acima mencionada foi diluída com água desionizada para ajustar a concentração em massa do elemento titânio a 50 ppm. Fluoreto de amônio e amônia foram então usados para obtenção de um líquido de tratamento para tratamento de superfície com uma concentração de flúor livre de 400 ppm (medidor de íon flúor: IM-55G, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co., Ltd.) e com um pH de 2,8. Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi pulverizada com o líquido de tratamento de superfície acima mencionada a 50°C por 150 segundos para tratamento de superfície.

Exemplo de Comparação 4

[0099] Uma chapa de teste desengraxada e lavada com água foi pulverizada em temperatura ambiente durante 30 segundos com um líquido obtido por diluição de Preparen ZN (nome comercial registrado, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) (um agente de preparação de superfície) a 0,1% com água de torneira. A chapa de teste foi então imersa a 43°C em um líquido de tratamento adequado para deposição de um filme de fosfato de zinco. O líquido para formação de fosfato de zinco acima mencionado foi preparado da seguinte forma: Parbond L3020 (nome comercial registrado, fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) foi diluído com água de torneira até 4,8%. Hidrofluoreto de sódio em quantidade equivalente a 200 ppm de flúor foi então adicionado a 43°C e os valores de acidez total e acidez livre foram ajustados para os valores centrais do catálogo provido.

Avaliação de Filme de Revestimento de Superfície e Medição de Quantidade de Aderência

[00100] As aparências externas das chapas de teste obtidas de acordo com os exemplos reais e exemplos de comparação após o tratamento de superfície foram avaliadas visualmente a olho nu e a quantidade de aderência da camada de filme de revestimento superficial foi determinada com o uso de um analisador de fluorescência de raio X (System 3270, fabricado por Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd.).

Preparação de Chapa para Avaliação de Desempenho de Revestimento

[00101] A fim de avaliar o desempenho em revestimento das chapas com tratamento de superfície obtidas dos exemplos reais e exemplos de comparação, o revestimento foi executado de acordo com o seguinte processo: eletrodeposição de cátion → lavagem com água desionizada → aquecimento → aplicação de camada intermediária → aquecimento → aplicação de camada final → aquecimento.

[00102] Eletrodeposição de cátion: material de revestimento por eletrodeposição de cátion baseado em epóxi (Elecron 9400, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), voltagem 200 V, espessura de filme 20 μm , aquecimento a 175°C durante 20 minutos.

[00103] Aplicação de Camada Intermediária: material de revestimento aminoalquídico (Amilac TP-37 White, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), revestimento por spray, espessura de filme 35 μm , aquecimento a 140°C durante 20 minutos.

[00104] Aplicação de Camada Final: material de revestimento baseado em aminoalquida (Amilac TM-13 Gray, fabricado por Kansai Paint Co., Ltd.), revestimento por spray, espessura de filme 35 μm , aquecimento a 140°C durante 20 minutos.

Avaliação de Desempenho de Revestimento

[00105] O desempenho em revestimento dos exemplos reais e exemplos de comparação foram avaliados de acordo com a norma JIS. Os itens de avaliação estão descritos abaixo. O revestimento obtido quando completada a eletrodeposição foi chamado de revestimento de camada de eletrodeposição e o revestimento obtido quando completada a aplicação de camada final foi chamado revestimento de 3 camadas.

(i) Teste de Névoa Salina: revestimento de camada de eletrodeposição

(ii) Teste de Aderência: revestimento de 3 camadas

Teste de Névoa Salina (Salt spray test (SST))

[00106] Foi feito um corte transversal com um cortador afiado na chapa com revestimento de camada de eletrodeposição e a chapa foi pulverizada com água contendo 5% de sal durante 720 horas (de acordo com JIS-Z-2371). Após a pulverização as larguras do inchamento máximo de ambos os lados do corte transversal foram medidas e avaliadas de acordo com o seguinte padrão:

Largura de Inchamento Máximo

não mais que 5 mm	:
mais que 5 mm mas não mais que 7 mm	: O
mais que 8 mm mas não mais que 9 mm	: Δ
mais que 9 mm	: X

Teste de Aderência (Método de corte em cruz)

[00107] Um cortador afiado foi usado para fazer 6 cortes em cada direção vertical e horizontal com 2 mm de intervalo no revestimento de 3 camadas para obtenção de 25 quadrados (de acordo com JIS-K-5600-5-6). Os quadrados foram descascados (peeled) com uma fita e avaliados pelo método de avaliação de acordo com a supracitada norma JIS acima mencionada.

[00108] Os resultados de avaliação das aparências externas de chapas de teste obtidas dos exemplos reais e exemplos de comparação e a quantidade de aderência do filme de revestimento superficial estão sumariados na Tabela 1 e na Tabela 2. Os materiais SPC e EG obtidos dos exemplos reais apresentaram todos filmes uniformes e a quantidade de aderência visada pôde ser atingida. Em contraste, a deposição de um filme de revestimento superficial não pôde ser realizado tanto com os materiais SPC como com os materiais EG do Exemplo de comparação 1 por causa do valor baixo da razão de concentração mássica total K1. A deposição de um filme de revestimento superficial não foi também possível tanto com os materiais SPC como com os materiais EG do Exemplo de comparação 2 por causa do baixo teor do componente (A). A deposição de um filme de revestimento superficial não foi também possível tanto com os materiais SPC como com os materiais EG do Exemplo de comparação 3 por causa do alto valor da razão de concentração mássica total K1 e da alta concentração de íon flúor livre D. A formação de um filme de revestimento superficial foi possível com materiais SPC e EG obtidos no Exemplo de

comparação 4 porque um tratamento convencional de fosfato de zinco foi usado neste exemplo.

[00109] A Tabela 3 mostra os resultados da avaliação de desempenho de revestimento do filme aplicado por eletrodeposição. Todos os materiais SPC e EG obtidos dos exemplos reais apresentaram excelente resistência à corrosão. Em contraste, o efeito intensificador do componente (B) sobre o componente de formação de filme (A) não foi suficiente no Exemplo de comparação 1 por causa do valor baixo da razão de concentração mássica total K1. Assim, a deposição do filme de revestimento superficial foi inadequada tanto com os materiais SPC como com os materiais EG e a resistência à corrosão do filme depositado foi insuficiente. Para os materiais SPC e EG obtidos do Exemplo de comparação 2, a quantidade de aderência visada não pôde ser atingida e a resistência à corrosão foi insuficiente porque o teor do componente (A) era baixo demais. Para os materiais SPC e EG obtidos do Exemplo de comparação 3, a quantidade de aderência visada não pôde ser atingida e a resistência à corrosão foi insuficiente porque a razão de concentração mássica total K1 era grande demais e a concentração de íon flúor D era alta demais. No Exemplo de comparação 4, um tratamento com fosfato de zinco comumente usado para revestimento por eletrodeposição de cátion foi empregado. Os desempenhos em revestimento obtidos dos exemplos reais foram todos superiores aos do Exemplo de comparação 4 em todos os níveis.

[00110] Tabela 4 mostra os resultados da avaliação da propriedade de aderência das chapas com revestimento de 3 camadas. A propriedade de aderência para todas as chapas de teste usadas nos exemplos reais foi excelente. Para os exemplos de comparação, com exceção do Exemplo de comparação 4, como no caso da resistência à corrosão da chapa com revestimento de camada de eletrodeposição, a propriedade de aderência não foi tão boa como a obtida com os

exemplos reais.

[00111] Pode ser visto a partir dos resultados mencionados acima que, com o uso da composição para tratamento de superfície, do líquido para tratamento de superfície, do método para tratamento de superfície e do material metálico tratado superficialmente da presente invenção, torna-se possível a deposição de um revestimento superficial com excelente aderência e excelente resistência à corrosão.

[Tabela 1]

	Aparência Externa do Filme	
	SPC	EG
Exemplo Real 1	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 2	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 3	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 4	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 5	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 6	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo Real 7	Cor de Interferência Uniforme	Cor de Interferência Uniforme
Exemplo de Comparação 1	Sem Deposição	Sem Deposição
Exemplo de Comparação 2	Sem Deposição	Sem Deposição
Exemplo de Comparação 3	Sem Deposição	Sem Deposição
Exemplo de Comparação 4	Cor Cinzenta Uniforme	Cor Cinzenta Uniforme

[Tabela 2]

	Quantidade de Adesão Total do Componente (A)	
	SPC	EG
Exemplo Real 1	60	41
Exemplo Real 2	100	78
Exemplo Real 3	65	41
Exemplo Real 4	20	16
Exemplo Real 5	45	32

Exemplo Real 6	90	75
Exemplo Real 7	50	42
Exemplo de Comparação 1	6	3
Exemplo de Comparação 2	4	2
Exemplo de Comparação 3	5	3
Exemplo de Comparação 4	2,0 g/m ²	4,2 g/m ²

. quantidade de aderência de fosfato de zinco

[Tabela 3]

	Chapa de Eletrodeposição, Resultados SST	
	SPC	EG
Exemplo Real 1		O
Exemplo Real 2		O
Exemplo Real 3		O
Exemplo Real 4		O
Exemplo Real 5		O
Exemplo Real 6		O
Exemplo Real 7		O
Exemplo de Comparação 1	X	X
Exemplo de Comparação 2	X	X
Exemplo de Comparação 3	X	X
Exemplo de Comparação 4		O

[Tabela 4]

	Propriedade de Aderência (Método de Corte Transversal) Avaliação de acordo com JIS K-5600-5-6	
	SPC	EG
Exemplo Real 1	0	0
Exemplo Real 2	0	0
Exemplo Real 3	0	0
Exemplo Real 4	0	0
Exemplo Real 5	0	0
Exemplo Real 6	0	0
Exemplo Real 7	0	0

Exemplo de Comparação 1	2	1
Exemplo de Comparação 2	2	2
Exemplo de Comparação 3	2	2
Exemplo de Comparação 4	0	0

REIVINDICAÇÕES

1. Método de tratamento de superfície para metais contendo ferro e/ou zinco, caracterizado pelo fato de que inclui um processo de contato com líquido de tratamento em que um material metálico contendo ferro e/ou zinco é posto em contato com um líquido de tratamento que compreende um componente (A), componente (B), componente (C) e componente (D) como descrito abaixo:

(A) um composto contendo pelo menos um elemento dentre Zr e/ou Ti com uma concentração de massa total A dos elementos acima mencionados na faixa de $10 \text{ ppm} \leq A \leq 10.000 \text{ ppm}$;

(B) um composto contendo Y e/ou um elemento lantanídeo;

(C) ácido nítrico e/ou composto de ácido nítrico;

(D) pelo menos um composto contendo flúor;

em que a razão da concentração de massa total B do Y e/ou elemento lantanídeo acima mencionado(s) contido(s) no componente (B) acima mencionado para a concentração de massa total A dos elementos acima mencionados contidos no componente acima mencionado (A), isto é, $K1 = B/A$, está na faixa de $0,05 \leq K1 \leq 50$, e a razão da concentração de massa total C dos átomos de nitrogênio contidos no componente acima mencionado (C) em termos da concentração de NO_3 para a concentração de massa total A acima mencionada, isto é, $K2 = C/A$, está na faixa de $0,01 \leq K2 \leq 200$; e

em que a concentração de íon flúor livre D está na faixa de $0,001 \text{ ppm} \leq D \leq 300 \text{ ppm}$.

2. Método de tratamento de superfície, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tratamento líquido tem um valor de pH não superior a 6,0.

3. Método de tratamento de superfície, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o líquido de tratamento contém pelo menos um composto selecionado dentre o grupo

que consiste em HCl, H₂SO₄, HClO₃, HBrO₃, HNO₂, HMnO₄, HVO₃, H₂O₂, H₂WO₄, H₂MoO₄ e seus sais em uma concentração na faixa de 10-20 000 ppm.

4. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o líquido de tratamento contém pelo menos um composto selecionado dentre o grupo que consiste em ácido etilenodiamina tetraacético, ácido glicônico, ácido heptoglicônico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido aspártico, ácido tartárico, ácido malônico, ácido málico, ácido salicílico, e seus sais em uma concentração na faixa de 1-10 000 ppm.

5. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o líquido de tratamento contém um composto polimérico solúvel em água e/ou um composto polimérico dispersível em água.

6. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o líquido de tratamento contém pelo menos um tensoativo selecionado dentre o grupo que consiste em tensoativos não-iônicos, tensoativos aniônicos, e tensoativos catiônicos.

7. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o material metálico que contém ferro e/ou zinco é um material metálico que foi limpo por um tratamento de desengraxe.

8. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o processo de contato com líquido de tratamento envolve um tratamento eletrolítico usando o material metálico acima mencionado que contém ferro e /ou zinco como catodo.

9. Método de tratamento de superfície, de acordo com

qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que inclui um processo em que o material metálico acima mencionado que contém ferro e/ou zinco é posto em contato com uma solução aquosa contendo pelo menos um elemento selecionado dentre o grupo que consiste em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio, e zircônio após o processo de contato com líquido de tratamento acima mencionado.

10. Método de tratamento de superfície, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que inclui um processo no qual o material metálico acima mencionado que contém ferro e/ou zinco é posto em contato com uma solução aquosa contendo um composto polimérico solúvel em água ou um composto polimérico dispersível em água após o processo de contato com líquido de tratamento acima mencionado.