

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 814**

51 Int. Cl.:

**C10N 30/06** (2006.01)

**C10N 80/00** (2006.01)

**C10N 40/24** (2006.01)

**C23C 22/46** (2006.01)

**C10M 173/02** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2014 PCT/EP2014/072191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055756**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014 E 14784475 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021 EP 3058116**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados metálicos para la conformación en frío**

30 Prioridad:

**17.10.2013 DE 102013221107**

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

**13.12.2021**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)  
Trahener Strasse 3  
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**GÜTTLER, BENJAMIN;  
SCHNEIDER, RALF;  
HOLLMANN, FRANK;  
DE LUIS GARCIA, GORKA;  
NIEVES QUINTANA, IÑAKI;  
ORBEN, MARTIN y  
SCHWINKE-KRUSE, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 884 814 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados metálicos para la conformación en frío

5 La invención se refiere a un procedimiento tal como se indica en la reivindicación 1 para el revestimiento de cuerpos moldeados metálicos en primer lugar con una solución de oxalación ácida acuosa y después con una composición de lubricante en forma de una solución o dispersión acuosa a base de polímero/copolímero orgánico para la preparación de los cuerpos moldeados metálicos para una conformación en frío.

10 Una conformación en frío puede realizarse habitualmente a temperaturas de superficie de hasta aproximadamente 450 °C sin alimentación de calor exterior. El calentamiento puede producirse a este respecto solo mediante las fuerzas de rozamiento que actúan durante la conformación entre la pieza en bruto del cuerpo moldeado metálico revestido y la herramienta y mediante fuerzas de rozamiento internas mediante flujo de material, dado el caso sin embargo también mediante calentamiento previo de los cuerpos moldeados que van a conformarse. Habitualmente se encuentra, sin embargo, la temperatura de los cuerpos moldeados que van a conformarse inicialmente con frecuencia a temperatura ambiente, por tanto a aprox. de 10 a 32 °C. Sin embargo, en el caso de que se calienten previamente los cuerpos  
15 moldeados que van a conformarse hasta temperaturas por ejemplo en el intervalo de 650 a 850 °C, de 850 a 1250 °C o de 650 a 1250 °C, se habla de conformación semicaliente o forjado. Además, durante la conformación en frío se producen habitualmente presiones de elevadas a altas, por ejemplo para acero en el intervalo de 200 MPa a 1 GPa y parcialmente incluso hasta 2 GPa.

20 Como cuerpos moldeados que van a conformarse se usan en la mayoría de los casos bandas, chapas, pedazos de metal, alambres, rollos de alambre, piezas moldeadas conformadas de manera complicada, manguitos, perfiles tal como perfiles huecos o macizos, tubos, chapas redondas, discos, barras, varillas o/y cilindros. Un pedazo de metal es un disco o una sección de un alambre, de un rollo de alambre o de una varilla.

25 Los cuerpos moldeados metálicos que van a conformarse en frío pueden estar constituidos básicamente por cualquier material metálico. Preferentemente están constituidos éstos esencialmente por acero, aluminio, aleación de aluminio, cobre, aleación de cobre, aleación de magnesio, titanio, aleación de titanio, en particular de acero de construcción, acero de alta resistencia, acero fino, material de hierro o acero con un contenido en cromo o/y acero revestido de manera metálica tal como acero aluminado o galvanizado. En la mayoría de los casos está constituido el cuerpo moldeado esencialmente por acero.

30 Mientras que para la conformación en frío de cuerpos moldeados metálicos con grados de conformación más bajos y fuerzas correspondientemente más bajas se usan habitualmente aceites de conformación, en el caso de grados de conformación mucho más altos se usan por regla general al menos un revestimiento como capa de separación entre el cuerpo moldeado y la herramienta, para evitar una soldadura en frío de cuerpos moldeados y la herramienta. Para esto último es habitual dotar los cuerpos moldeados de al menos un revestimiento de un lubricante o de una composición de lubricante, para reducir la resistencia al rozamiento entre la superficie del cuerpo moldeado y la herramienta de conformación.

35 La conformación en frío comprende sobre todo:

- 40 un estirado con deslizamiento (conformación plástica por tracción y compresión) por ejemplo de tubos soldados o sin costura, perfiles huecos, perfiles macizos, alambres o varillas tal como por ejemplo en el estirado de alambres o estirado de tubos,
- una formación por estiraje y compresión combinada, embutición y estiramiento simultáneo (conformación hasta tamaño deseado) o/y embutición profunda por ejemplo de bandas o chapas para dar cuerpos moldeados con embutición profunda especial o de cuerpos huecos para dar cuerpos huecos moldeados fuertemente,
- un roscado por laminación o/y batanado de rosca, por ejemplo en caso de piezas en bruto de tuercas o tornillos,
- un prensado, tal como por ejemplo extrusión en frío (conformación a presión) por ejemplo de cuerpos huecos o macizos o prensado por extrusión o/y
- 45 un recalado en frío, por ejemplo de secciones de alambre para dar elementos de unión, tal como por ejemplo piezas en bruto de tuercas o tornillos.

50 Anteriormente se preparaban los cuerpos moldeados metálicos para la conformación en frío casi solo o bien mediante aplicación de una grasa, de un aceite o de una emulsión de aceite para la conformación en frío. Desde hace tiempo sigue a una capa separadora habitualmente una capa de lubricante, para minimizar el rozamiento que se produce durante la conformación. En este sentido se revisten las piezas en bruto habitualmente en primer lugar con fosfato de cinc para la formación de una capa separadora y después o bien con un jabón en particular a base de estearato alcalino o/y alcalinotérreo o/y con un lubricante sólido en particular a base de sulfuro de molibdeno o/y carbono para la formación de un capa de lubricante, antes de que se conformen en frío las piezas en bruto revestidas de esta manera.

5 Los sistemas de lubricante mencionados anteriormente del estado de la técnica están constituidos principalmente por fosfato de cinc como capa separadora. En este sentido han de considerarse, sin embargo, actualmente aún mucho más fuertes que anteriormente las condiciones de la compatibilidad con el medioambiente y de la higiene en el trabajo así como los requerimientos de piezas de construcción relevantes para la seguridad de baños y revestimientos libres de fosfato y de baños y revestimientos con bajo contenido en metales pesados.

10 Los cuerpos moldeados metálicos que van a conformarse en frío se revisten previamente antes de la conformación en frío. En la preparación para una conformación en frío puede dotarse la superficie metálica del cuerpo moldeado o su recubrimiento revestido metálicamente de un revestimiento de conversión, en particular se oxalan o se fosfatan. El revestimiento de conversión puede realizarse preferentemente con una composición acuosa a base de oxalato, fosfato alcalino, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de manganeso, fosfato de cinc o correspondiente fosfato de cristal mixto tal como por ejemplo fosfato de ZnCa. Algunas veces se humedecen los cuerpos moldeados metálicos también en blanco, es decir sin un revestimiento de conversión previo, con una composición de lubricante. Esto último es sin embargo solo posible, cuando la superficie metálica del cuerpo moldeado que va a conformarse se limpia previamente de manera química o/y física.

15 Cada uno de los documentos US 3481762 A, DE 2125503 A1 y US 2850417 A divulga en cada caso un revestimiento de oxalato sobre una superficie de acero antes de la conformación.

20 A continuación se caracterizan los **aceros** que pueden usarse de acuerdo con la invención como aquellos que presentan un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y por tanto no pertenecen a los materiales de hierro, y como aquellos que presentan un contenido en cromo en el intervalo del 0 a < 10 % en peso y en particular en el intervalo del 0,01 al 9 % en peso, del 0,05 al 8 % en peso, del 0,1 al 7, del 0,2 al 5 % en peso, del 0,25 al 4 % en peso o del 0,3 al 2,5 % en peso. A esto pertenecen por su parte según la norma DIN EN 10025 los denominados aceros de construcción, aceros no aleados, aceros de calidad no aleados, aceros nobles no aleados, aceros microaleados, aceros de baja aleación y aceros altamente aleados y por otro lado también aceros cementados según la norma DIN EN 10084 y aceros para temple y revenido según la norma DIN EN 10083. Estos aceros se designan a  
25 continuación como "que puede usarse de acuerdo con la invención" o como "no estables frente a la corrosión", cuando presentan en el contexto de esta invención un contenido en cromo inferior al 10 % en peso. En comparación con estos aceros, que básicamente pueden conformarse en frío y pueden conformarse en frío de acuerdo con la invención, el hierro fundido no puede, sin embargo, conformarse en frío.

30 Los aceros presentan un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso. De los distintos contenidos de elementos de los aceros influye sobre todo el contenido en cromo del acero al ataque por decapado de una composición de oxalación acuosa ácida y también de una composición de fosfatación al cinc acuosa ácida, ya que cuando el contenido en cromo se encuentra claramente por encima del 10 % en peso, se forma sobre la superficie de acero una capa de pasivación, que protege al acero frente a la oxidación y el ataque químico. Entonces está, sin embargo, inhibido o completamente impedido el ataque por decapado sobre el sustrato, y no se produce la formación  
35 de una capa separadora, ya que no puede separarse por disolución hierro del sustrato.

40 Para formar capas separadoras sobre aceros con un contenido en cromo >10 % en peso es habitual revestir estas piezas de construcción con ayuda de una solución de oxalación acuosa que contiene halógeno y tiosulfato con una capa de oxalato. La solución de oxalación activada de esta manera dispone de un ataque por decapado drásticamente más alto que una solución de oxalación acuosa libre de halógeno y de tiosulfato. Tal como se ha encontrado ahora, hace falta a las soluciones de oxalación del estado de la técnica una posibilidad de reducir el ataque por decapado con al mismo tiempo formación suficiente de una capa de oxalato adherente. Por tanto hasta ahora no pudieron revestirse aceros con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 al <10 % en peso con capas de oxalato. Los aceros de este tipo se han cubierto por tanto con mayor esfuerzo y con capas de fosfato de cinc que cargan mucho más al medioambiente y en total más caras, en  
45 donde pueden fosfatarse al cinc sin embargo solo aceros con <5 % en peso de contenido en cromo.

50 Con el revestimiento de piezas en bruto de acero con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a <10 % en peso se obtiene con composiciones de oxalación acuosas con un contenido por ejemplo en tiosulfato o/y en compuesto de halógeno un ataque por decapado extremadamente más fuerte, de modo que no se formaron capas separadoras suficientes, concretamente demasiado delgadas y no cerradas o no se formaron capas separadoras en absoluto. Estas capas de oxalato eran totalmente inadecuadas para una conformación en frío.

55 Se encontró ahora sorprendentemente un procedimiento para la oxalación de estos denominados aceros no estables frente a la corrosión, en el que el ataque por decapado no es demasiado alto, que es ventajoso para la construcción de la capa de oxalato y en el que para la conformación en frío se aplicaron capas de oxalato muy adecuadas como capas separadoras para la conformación en frío.

Ya que se mostró ahora que con el revestimiento de piezas en bruto de acero con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a <10 % en peso con composiciones

de oxalación acuosas sin un contenido en compuesto de azufre, tal como por ejemplo tiosulfato y sin un contenido en compuesto de halógeno se obtiene como resultado un ataque por decapado ventajoso para la construcción de la capa de oxalato, de modo que para la conformación en frío se forman capas de oxalato muy adecuadas como capa separadora.

- 5 Con el revestimiento de piezas en bruto de acero con un contenido en cromo de claramente más del 10 % en peso se obtuvo como resultado con composiciones de oxalación acuosas con un contenido por ejemplo en tiosulfato o/y en compuesto de halógeno un ataque por decapado ventajoso, que ataca también la capa de pasivación formada con estos contenidos en cromo altos, de modo que debido al ataque por decapado muy fuerte se formaron buenas capas de oxalato. Estas capas de oxalato eran muy adecuadas igualmente para una conformación en frío.
- 10 Por el contrario se mostró ahora también sorprendentemente que con el revestimiento de piezas en bruto de acero con un contenido en cromo de claramente más del 10 % en peso con composiciones de oxalación acuosas sin un contenido en compuesto de azufre, tal como por ejemplo tiosulfato, y sin un contenido en compuesto de halógeno resulta un ataque por decapado demasiado bajo o incluso ninguno, de modo que no se forman capas de oxalato adecuadas para la conformación en frío como capa separadora.
- 15 Estas relaciones se ilustran a continuación a modo de ejemplo en la tabla 1, en donde el material de la chapa A es un acero laminado en frío CRS y en donde el material del pedazo de metal B está caracterizado con 1.0401 y el de la chapa C con 1.4571:

Contenidos en g/l	VB1	VB2	VB4	B5	B6	VB8
Pieza en bruto	Chapa A	Pedazo de metal B	Chapa C	Chapa A	Pedazo de metal B	Chapa C
Material de acero	CRS	C15	X6CrNiMoTi17-12-2	CRS	C15	X6CrNiMoTi17-12-2
Contenido en C en % en peso	0,039	0,12-0,18	0,08	0,039	0,12-0,18	0,08
Contenido en Cr en % en peso	0	0	17	0	0	17
Ácido oxálico	54,0	54,0	54,0	40,0	40,0	40,0
Nitroguanidina				0,4	0,4	0,4
Tiosulfato de sodio	1,6	1,6	1,6			
Cloruro de sodio	25,0	25,0	25,0			
Fluoruro de sodio	0,2	0,2	0,2			
Hidrogenofluoruro de sodio	10,0	10,0	10,0			
Agente espesante 1 PEG 400				10	10	10
Puntos de ácido total GS	70	70	70	60	60	60
Temperatura del baño °C / tiempo de contacto min	65/3	65/3	65/3	65/3	65/3	65/3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	2,3	2,5	4,3	2,1	2,1	0
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	1,6	1,4	7,6	5,3	4,9	0
Relación BA/SG %	143,8	178,6	56,6	39,6	42,9	-
Calidad de capa de oxalato	muy mala	muy mala	buena	muy buena	muy buena	Ninguna capa
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante g/m <sup>2</sup>	1,7	1,7	1,7	1,6	1,8	1,7
Calidad de capa de lubricante	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Conformación en frío	no posible	no posible	buena	muy buena	muy buena	no posible
¿Inconvenientes?	Ninguna capa de oxalato adherente y ninguna capa de oxalato cerrada, por tanto no es posible ninguna conformación en frío		Conformación en frío solo posible en aceros aleados con cromo >10 % de Cr	Ninguna		Falta capa de oxalato, por tanto no es posible ninguna conformación en frío

La tabla aclara la fuerte dependencia de la capacidad de conformación en frío y la calidad de la conformación en frío de la presencia y la calidad de la capa de oxalato. En este sentido se usó para la capa de lubricante Gardomer® a base de polímero/copolímero orgánico, que es excelentemente adecuado para la conformación en frío como capa de lubricante y presenta una eficacia muy amplia.

5 En los ejemplos de comparación VB1 y VB2, la relación de ataque por decapado con respecto al peso de capa es demasiado alta, de modo que se formaron capas de oxalato especialmente delgadas, que no dieron como resultado capas cerradas ni capas adherentes. En el ejemplo de comparación VB5 no se ataca la capa de pasivación sobre el acero con alto contenido en cromo, de modo que no se realiza ningún decapado, de modo que no se realiza ningún desgaste por decapado y no tiene lugar la formación de una capa de oxalato.

10 En el ejemplo de comparación VB3 es fuerte el ataque por decapado de modo que éste separa por disolución la capa de pasivación sobre el acero con alto contenido en cromo, de modo que el desgaste por decapado, el peso de capa y la relación BA con respecto a SG están en una magnitud adecuada; debido a ello se forma una buena capa de oxalato que permite una buena conformación en frío.

15 En los ejemplos B5 y B6 de acuerdo con la invención resultan, debido al ajuste del baño excelente, capas de oxalato muy buenas que son muy adecuadas para la conformación en frío.

20 En estos aceros que pueden usarse de acuerdo con la invención con menos del 10 % en peso de contenido en cromo es la fosfatación hasta ahora el tratamiento habitual para la formación de una capa separadora. La fosfatación tiene, sin embargo, para las propiedades del material de piezas de construcción críticas, en las que se ajustan por ejemplo propiedades de material exactas mediante tratamiento con calor, el inconveniente considerable de que contienen fosfato. Ya que el fósforo difunde durante un tratamiento con calor desde la superficie metálica hacia la estructura de acero y el contenido en fósforo perjudica a las propiedades de tales aceros, en particular mediante formación de delta-ferrita, sensibilidad frente a sollicitación al choque y fragilización. Mediante una fragilización inducida por fósforo se vuelven inservibles las piezas de construcción críticas, dado que se alteran la resistencia al choque, la fragilidad, etc. El fósforo eleva ya en contenidos mínimos la sensibilidad frente a la fragilización por revenido y conduce a la fragilidad en frío y a la tendencia de rotura frágil. Por tanto deben limpiarse las piezas de construcción críticas, tal como por ejemplo tornillos y otros elementos de unión muy cuidadosa y laboriosamente tras la fosfatación. Un contenido en fosfato residual casi no puede evitarse. Un contenido en fósforo detectable metalográficamente no está autorizado según la norma EN ISO 898. Por tanto sería favorable usar un procedimiento de tratamiento libre de fosfato para la preparación para la conformación en frío, que sin embargo no se conozca en el estado de la técnica con apreciación detallada. También un contacto de estos aceros con azufre altera considerablemente las propiedades del material.

30 Para estos aceros que pueden usarse de acuerdo con la invención, el solicitante experto no conoce ningún procedimiento con bajo contenido en metales pesados y al mismo tiempo en gran parte respetuoso con el medioambiente para la preparación para la conformación en frío. Más bien existe desde hace varias décadas para los aceros no estables frente a la corrosión una necesidad de procedimientos libres de fosfato y a ser posible también en gran parte respetuosos con el medioambiente para la preparación para la conformación en frío, tal como se indica en el manual de Kurt Lange: Umformtechnik, tomo 1 pág. 258, 2ª edición 1984 y tomo 2 pág. 661, 2ª edición 1988. La oxalación no ha dado buen resultado sin embargo al contrario que la fosfatación en los aceros que pueden usarse de acuerdo con la invención, dado que los revestimientos en comparación con la fosfatación no son suficientemente adherentes y por tanto no son adecuados para el fin de aplicación. Casi todas las soluciones de oxalación del estado de la técnica contienen además de agua, un contenido en bromuro, cloruro, clorato, fluoruro, nitrito o/y compuesto de azufre, para preparar revestimientos adherentes adecuados.

35 Se mostró sin embargo que las soluciones de oxalación y capas de oxalato del estado de la técnica son adecuadas solo para aceros estables frente a la corrosión incluyendo aceros inoxidables con un contenido en cromo de claramente más del 10 % en peso, dado que éstas forman capas adecuadas solo sobre estas clases de acero para la conformación en frío. Los compuestos de halógeno y azufre son en este sentido indeseables, ya que éstos no son respetuosos con el medioambiente y son también parcialmente tóxicos y ya que actúan dado el caso de manera que fomentan mucho la corrosión. Los contenidos en metales pesados a excepción de hierro y cinc debían evitarse en tanto que fuera posible, ya que son en la mayoría de los casos no respetuosos con el medioambiente, alteran la higiene en el trabajo, causan problemas de eliminación de residuos y altos costes adicionales. Éstos han de caracterizarse entonces según el reglamento de sustancias peligrosas.

40 El documento DE 976692 B enseña el uso de soluciones de oxalación con un contenido en de 1 a 200 g/l de ácido oxálico, en de 0,2 a 50 g/l de cloruros de hierro, en de 5 a 50 g/l de fosfato calculado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y dado el caso en sal de Cr o de Ni.

55 El documento US 2.550.660 describe la adición de compuestos de azufre que contienen oxígeno tal como tiosulfato de sodio y de compuestos de halógeno tal como cloruro de sodio y bifluoruro de amonio, que elevan el ataque de soluciones de ácido oxálico sobre aceros inoxidables y por tanto en caso de contenidos más bajos de activadores forman capas de oxalato.

5 La oxalación de superficies metálicas se conoce también para el fin de la protección frente a la corrosión y dado el caso también para la mejora de la adherencia de laca. Las capas de oxalato han resultado, sin embargo, en comparación con capas de fosfato de cinc debido a los contenidos en haluro, como de baja protección frente a la corrosión y como poco adherentes de modo que ya desde hace décadas no se oxala prácticamente más para el fin de la protección frente a la corrosión. La única excepción es para la formación de la capa separadora para la conformación en frío de aceros estables frente a la corrosión con claramente más del 10 % en peso de contenido en cromo.

10 La oxalación permite la formación de una capa separadora completamente libre de fosfato sin uso de metales pesados no respetuosos con el medioambiente. Hierro y cinc no se consideran, en el sentido de esta solicitud, como cationes o bien metales pesados no respetuosos con el medioambiente. Los compuestos de hierro o bien cinc no se consideran, en el sentido de esta solicitud, como compuestos de metales pesados no respetuosos con el medioambiente. Sin embargo, el uso de la oxalación de acuerdo con el estado de la técnica conduce, debido a los compuestos de halógeno o/y azufre usados sobre aceros no estables frente a la corrosión con un contenido en cromo inferior al 10 % en peso, a corrosión indeseada y a capas de muy mala adherencia, que no son adecuadas para la conformación en frío, ya que no presentan ninguna capa separadora que funcione de manera eficaz durante la conformación en frío.

15 Se encontró ahora sorprendentemente que las adiciones no respetuosas con el medioambiente y también desventajosas para los procedimientos de procesamiento, que se han usado y se usan cada vez más en las oxalaciones del estado de la técnica, no son necesarias en la preparación de aceros no estables frente a la corrosión para la conformación en frío.

20 Además se ha encontrado sorprendentemente que se mantiene el lodo que se producen inevitablemente en el baño en peso claramente más bajo, que el lodo puede mantenerse libre de metales pesados con excepción de hierro, cinc y mejoradores del acero que se desprenden por decapado del acero y por consiguiente puede reacondicionarse de manera más sencilla, más económica y más respetuosa con el medioambiente que en el caso de las fosfataciones por lo demás aplicadas. Ya que para el revestimiento de 50000 t de alambre de acero de 9 mm de diámetro se producen en el procedimiento de acuerdo con la invención aproximadamente 3 t de lodo seco, mientras que con los distintos tipos de la fosfatación al cinc dependiendo de la variante de procedimiento se producen por ejemplo de 14 a 25 48 t de lodo seco.

30 En los más diversos materiales metálicos, cuyos cuerpos moldeados deben conformarse de manera ventajosa con una conformación en frío, se muestra que en el caso de cuerpos moldeados de acero con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a menos del 10 % en peso existe una especial necesidad de una preparación adecuada para la conformación en frío, que pueda conseguirse con oxalaciones libres de fosfato.

35 El objetivo consistía en proponer un procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados con una superficie de hierro o acero con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a <10 % en peso con un tratamiento de conversión antes de una conformación en frío, en el que se trabaje de manera esencialmente libre de fosfato o completamente libre de fosfato y en el que pueda prescindirse de la adición de metales pesados no respetuosos con el medio ambiente.

El objetivo se soluciona con un procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados con una superficie de acero con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a <10 % en peso antes de una conformación en frío, que está caracterizado por

40 que al menos un cuerpo moldeado se pone en contacto con una composición ácida acuosa (= baño de la composición de conversión) para la formación de una capa de conversión como capa separadora, que la composición ácida acuosa se ha preparado/se prepara solo con una mezcla de reacción que contiene agua, de 2 a 500 g/l de ácido oxálico calculado como ácido oxálico libre de agua así como

- a) de 0,01 a 20 g/l de al menos un agente acelerador a base de guanidina calculado como nitroguanidina o/y
- b) de 0,01 a 20 g/l de al menos un nitrato calculado como nitrato de sodio y

45 que el desgaste por decapado de la composición ácida acuosa se encuentra en el intervalo de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, medido mediante determinación gravimétrica según la norma DIN EN ISO 3892, que el peso de capa de una capa de conversión secada se encuentra en el intervalo de 1,5 a 15 g/m<sup>2</sup>, medido mediante determinación gravimétrica según la norma DIN EN ISO 3892, que la relación del desgaste por decapado con respecto al peso de capa BA : SG de la capa de conversión secada se encuentra en el intervalo de (0,30 a 0,75): 1, que la capa de conversión secada forma un revestimiento muy adherente y que sobre la capa de conversión con una composición de lubricante se aplica una capa de lubricante, en donde la composición de lubricante presenta un contenido de al menos el 5 % en peso de polímeros o/y copolímeros orgánicos, y que la capa de lubricante se seca, en donde el al menos un cuerpo moldeado se pone en contacto con la composición acuosa mediante rociado, pulverizado o/e inmersión a una temperatura de 10 a 90 °C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferentemente piezas en bruto en forma de chapas, pedazos de metal, alambres, rollos de alambre, piezas moldeadas, perfiles, tubos, chapas redondas, varillas o/y cilindros de un material de acero con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 o del 0,001 a <10 % en peso. En este sentido es preferente que se haya oxalado/se oxale como sustrato una banda, chapa, pedazo de metal, alambre, rollo de alambre, pieza moldeada conformada de manera complicada, un manguito, un perfil, tubo, una chapa redonda, disco, barra, una varilla o/y cilindro de un material de acero antes de la conformación en frío. En este sentido puede presentar el sustrato dado el caso una capa de cinc o de aleación de cinc. Habitualmente están dotados solo los pedazos de metal de una galvanización o galvanización por aleación. Dado el caso se tratan con calor las piezas en bruto que van a conformarse en primer lugar para el ajuste de las propiedades de material, por ejemplo mediante recocido blando, para que lleguen a un estado que pueda conformarse bien en frío.

En caso necesario pueden limpiarse las superficies de las piezas en bruto que van a conformarse en frío o/y las superficies de sus cubiertas revestidas metálicamente antes de la humectación con la composición de oxalación acuosa en al menos un procedimiento de limpieza, en donde son adecuados para ello básicamente todos los procedimientos de limpieza. La limpieza química o/y física puede comprender sobre todo un descascarillamiento mecánico, recocido, exfoliación, limpieza por chorro, tal como por ejemplo limpieza por chorro de arena, en particular limpieza alcalina o/y decapado ácido. Preferentemente se realiza la limpieza química mediante desengrasado con disolventes orgánicos, mediante limpieza con agentes limpiadores alcalinos o/y ácidos, con agentes limpiadores neutros, con decapado ácido o/y mediante lavado con agua. Un decapado o/y una limpieza por chorro de arena se usan sobre todo para el descascarillamiento de las superficies metálicas. En este sentido, resulta preferente por ejemplo tan solo recocer un tubo soldado de banda laminada en frío tras la soldadura y raspado, por ejemplo decapar, lavar y neutralizar un tubo sin costura.

Como alternativa a ello o adicionalmente es posible que para la limpieza de las superficies metálicas se haya añadido/se añada también al menos un tensioactivo estable en ácido fuerte, tal como en particular al menos un tensioactivo catiónico, tal como por ejemplo un laurilaminopolietilenglicoléter tal como Marlazin® L 10 o/y un cloruro de benzalconio tal como Lutensit® TC-KLC 50 de la composición de oxalación de acuerdo con la invención, de modo que durante la oxalación se purifica también al menos aproximadamente o/y tiene lugar una purificación y oxalación en un procedimiento en un solo recipiente. Para piezas poco sucias puede suprimirse entonces la etapa de limpieza separada. La adición de tensioactivo en el baño de oxalación tiene también las ventajas de que en un único baño y en una única etapa de procedimiento puede limpiarse y oxalarse al mismo tiempo, que la superficie metálica se ataca de manera más uniforme por el ácido oxálico y puede revestirse con la capa de oxalato mejor y de manera más uniforme y que la adición de partículas de lodo sobre la capa de oxalato puede impedirse mucho más.

Todas las composiciones, que están constituidas "esencialmente por" determinados componentes, pueden "estar constituidas" también solo por estos componentes o pueden "contener" estos componentes.

La capa de conversión acuosa puede secarse dado el caso de manera separada o solo junto con la capa de lubricante aplicada a continuación, en donde la capa de conversión puede contener con la aplicación de la capa de lubricante en la última variante un contenido en agua residual, para evitar una etapa de secado o/y para aplicar la capa de lubricante sobre una capa de conversión suficientemente adherente y aún húmeda. En este sentido es especialmente preferente que los sustratos oxalados se revistan en el procedimiento húmedo en húmedo con una capa de lubricante.

En el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente no se añade intencionadamente ningún metal pesado con excepción de hierro y en particular no se añade intencionadamente ningún metal pesado no respetuoso con el medioambiente. Sin embargo, tal como muestra la práctica cada vez más, se arrastran en el baño para la formación de la capa separadora dado el caso contenidos de hierro, cinc, elementos mejoradores del acero o/y componentes de aleación y dado el caso también pequeñas cantidades de impurezas de compuestos de halógeno, compuestos de fósforo o/y compuestos de azufre de otros baños y partes de la instalación en el baño para la formación de la capa separadora al menos de vez en cuando en algunas instalaciones.

Como disolvente se usa agua, en particular como agua desionizada o como agua corriente. El contenido en agua de la composición de oxalación acuosa asciende preferentemente a del 40 al 99,75 % en peso de agua.

La composición ácida acuosa para la formación de una capa de conversión (= baño de la composición de conversión) se usa para formar sobre la superficie de la pieza en bruto metálica una capa separadora. Esta composición o/y el baño se preparan /están preparados solo con una mezcla de reacción que está constituida esencialmente por, contiene agua, de 2 a 500 g/l de ácido oxálico calculado como ácido oxálico libre de agua así como a) de 0,01 a 20 g/l de al menos un agente acelerador a base de guanidina calculado como nitroguanidina o/y b) de 0,01 a 20 g/l de al menos un nitrato calculado como nitrato de sodio y dado el caso al menos un agente espesante a base de al menos un compuesto de poli(acrilamida, polialilamina, polietilenglicol, polisacárido, polisiloxano, polivinilamida o/y polivinilamina en un contenido en el intervalo de 0,01 a 50 g/l, dado el caso por un pigmento para la capacidad de flujo del ácido oxálico en un contenido en el intervalo de 0,01 a 20 g/l y dado el caso por al menos un tensioactivo, que es estable en la composición ácida, en un contenido en el intervalo de 0,01 a 5 g/l. En otros trabajos con este baño, en el que se

consumen de manera distinta dado el caso determinados componentes del baño, se añade en caso necesario una adición que está constituida esencialmente solo o solo por al menos uno de los componentes de la mezcla de reacción. Habitualmente se consume lo más fuertemente en este sentido ácido oxálico y ha de complementarse por tanto habitualmente en primer lugar. En la complementación de ácido oxálico no debe añadirse forzosamente agua. El ácido oxálico se calcula en este sentido como ácido oxálico completamente disuelto, dado que como unidad se usa g/l. El ácido oxálico está contenido de manera estable habitualmente en agua y en el baño total hasta obtener el límite de solubilidad a la respectiva temperatura. El ácido oxálico que puede obtenerse comercialmente se encuentra con frecuencia en forma de polvo grueso y puede molerse entonces dado el caso de manera fina, antes de que se añada al baño. En este sentido puede ser ventajoso añadir al ácido oxálico que se encuentra en forma de polvo un polvo finamente dividido, tal como por ejemplo un polvo oxídico o silicático, en particular con un tamaño de grano de polvo promedio en el intervalo de 0,5 a 20 µm, para evitar una compactación del polvo ligeramente higroscópico y garantizar una capacidad de flujo. El ácido oxálico que puede fluir tiene las ventajas de que el ácido oxálico no se apelmaza y por consiguiente puede manipularse más fácilmente. La capacidad de flujo es de gran importancia para la capacidad de bombeo y dosificación del polvo. La capacidad de flujo se garantiza debido a que un pigmento en forma de grano fino adecuado envuelve las partes constituyentes y en particular el ácido oxálico e impide una concrecencia de partículas de polvo adyacentes. Mediante esto se reduce claramente o se impide totalmente un aglutinamiento de ácido oxálico. Los productos aglutinados no pueden dosificarse y no pueden usarse parcialmente con instalaciones de succión automáticas. Además son mucho mayores los tiempos de disolución de productos aglutinados.

En este sentido puede contener la composición acuosa de 0,001 a 20 g/l de al menos un pigmento inorgánico u orgánico, preferentemente pigmento a base de óxido, polímero orgánico o/y cera. En particular han dado buen resultado especialmente polvos de óxido de titanio.

Se ha mostrado que básicamente para la oxalación pueden usarse bien contenidos en ácido oxálico en el intervalo de 0,5 a 400 g/l. Sin embargo se encuentran disueltos en agua contenidos especialmente altos en ácido oxálico sólo a altas temperaturas. Con el uso de contenidos en el orden de magnitud de 1 g/l ha de complementarse sin embargo el contenido en ácido oxálico de la composición acuosa tras tiempo muy corto y con frecuencia. La composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y el baño presentan preferentemente un contenido en ácido oxálico en el intervalo de 5 a 400 g/l, de 10 a 300 g/l, de 15 a 200 g/l, de 20 a 120 g/l, de 25 a 90 g/l, de 30 a 60 g/l o de 35 a 40 g/l, calculado como ácido oxálico libre de agua  $C_2H_2O_4$ . El factor de dilución de un concentrado que contiene ácido oxálico con respecto al baño puede encontrarse preferentemente en el intervalo de 1 a 20, en donde se diluye con agua.

Durante la oxalación se forma a partir del ácido oxálico dependiendo de la composición de las superficies metálicas contactadas de las piezas en bruto, debido a los iones metálicos desprendidos por decapado, en particular oxalato de hierro, oxalato de hierro dihidratado, oxalato de cinc o/y oxalato de cinc dihidratado.

Como agente acelerador puede usarse al menos un agente acelerador a base de guanidina o/y al menos un nitrato incluyendo ácido nítrico, calculado como  $NO_3$ . Otros agentes aceleradores más allá de esto no son necesarios y con frecuencia tampoco prácticos. Nitrito como agente acelerador es inestable como agente acelerador en presencia de oxalato de hierro y forma gases nitrosos alterantes. Clorato es el contenido en halógeno como agente acelerador. Un m-nitrobencenosulfonato tal como la sal de sodio de SNBS es el contenido en azufre como agente acelerador. El peróxido de hidrógeno reacciona químicamente con ácido oxálico y no actúa como acelerador. Los compuestos de hidroxilamina como agente acelerador son sospechosos de formar nitrosaminas de acción carcinógena. Los tiosulfatos como agente acelerador originan un ataque por decapado demasiado fuerte, de modo que debido a ello no se forma ninguna capa de oxalato.

Como agente acelerador a) a base de guanidina pueden añadirse por ejemplo acetatoguanidina, aminoguanidina, carbonatoguanidina, iminoguanidina, melanilnoguanidina, nitroguanidina, nitratoguanidina o/y ureidoguanidina. En este sentido se prefieren especialmente aminoguanidina y nitroguanidina. En particular nitroguanidina puede contener preferentemente para la reducción de la sensibilidad al choque también un estabilizador, tal como por ejemplo un contenido como silicato. Debido a una baja concentración de nitroguanidina en la composición acuosa y dado el caso también de una adición de estabilizador se evita de manera segura una reacción excesivamente rápida de la nitroguanidina. Preferentemente actúa este estabilizador también como biozida o/y como agente espesante. Como agente acelerador a base de nitrato pueden usarse por ejemplo nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de amonio, ácido nítrico y muchos otros nitratos orgánicos o/e inorgánicos, tal como por ejemplo nitrato de hierro. Se prefieren especialmente sin embargo nitrato de sodio, nitrato de potasio y ácido nítrico.

Cuando se usa solo un compuesto de guanidina como agente acelerador, puede observarse con frecuencia un consumo ligeramente elevado de este agente acelerador. Cuando se usa solo nitrato como agente acelerador, entonces puede seleccionarse una concentración algo más alta de este agente acelerador. Cuando se usa al menos un compuesto de guanidina y al menos un nitrato como agente acelerador, entonces puede observarse con frecuencia un consumo claramente más bajo de compuesto de guanidina y al mismo tiempo un consumo algo más bajo de nitrato.

La composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y el baño

presentan preferentemente un contenido total en agentes aceleradores a) o/y b) en el intervalo de 0,05 a 30 g/l, de 0,1 a 20 g/l, de 0,2 a 12 g/l, de 0,25 a 10 g/l, de 0,3 a 8 g/l, de 0,35 a 6 g/l, de 0,4 a 4 g/l, de 0,45 a 3 g/l o de 0,5 a 2 g/l, calculado como suma de los contenidos calculados a base de nitroguanidina y nitrato de sodio.

5 La composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y el baño presentan preferentemente un contenido en agentes aceleradores que contienen guanidina a) en el intervalo de 0,05 a 18 g/l, de 0,1 a 15 g/l, de 0,2 a 12 g/l, de 0,3 a 10 g/l, de 0,4 a 8 g/l, de 0,5 a 6 g/l, de 0,6 a 5 g/l, de 0,7 a 4 g/l, de 0,8 a 3 g/l, de 0,9 a 2,5 g/l o de 1 a 2 g/l, calculado como nitroguanidina  $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$ .

10 La composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y el baño presentan preferentemente un contenido total en agentes aceleradores que contienen nitrato b) en el intervalo de 0,05 a 18 g/l, de 0,1 a 15 g/l, de 0,2 a 12 g/l, de 0,25 a 10 g/l, de 0,3 a 8 g/l, de 0,35 a 6 g/l, de 0,4 a 4 g/l, de 0,45 a 3 g/l o de 0,5 a 2 g/l, calculado como nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$ .

15 La relación de las concentraciones en g/l de ácido oxálico calculado como ácido oxálico libre de agua con respecto a la totalidad de los agentes aceleradores a) y b) calculados como nitroguanidina o/y nitrato de sodio, de los cuales está presente al menos un agente acelerador, en la composición ácida acuosa para la formación de una capa de conversión o/y el baño se encuentra preferentemente en el intervalo de 500 : 1 a 2 : 1, de 150 : 1 a 5 : 1, de 80 : 1 a 8 : 1, de 40 : 1 a 10 : 1 o de 20 : 1 a 12 : 1.

20 Cuando el contenido en el al menos un agente acelerador en el baño es demasiado bajo o incluso falta, pueden producirse alteraciones de la formación de capa o incluso puede llegarse a la omisión de la formación de capa. Cuando el contenido en el al menos un agente acelerador en el baño es demasiado alto, puede producirse un consumo innecesariamente alto de agente(s) acelerador(es).

25 Un agente espesante puede ayudar a ajustar la viscosidad del baño, a influir en la formación de la película húmeda y a reducir la corrosión de las superficies de las piezas en bruto. Cuando no se usa ningún agente espesante, puede ser la formación de la película húmeda claramente más baja que con un agente espesante y puede realizarse el secado de la película húmeda más rápidamente que con un agente espesante. Cuando el contenido en un agente espesante en el baño es demasiado alto, puede producirse que la película húmeda tan solo se seque muy lentamente. El agente espesante debía ser estable en el baño. El agente espesante puede añadirse tanto en la mezcla de reacción, como también en el funcionamiento del baño en curso.

30 Preferentemente, con el al menos un agente espesante se ajusta una viscosidad del baño aproximadamente en el intervalo de 0,2 a 5 mPa · s medida a 20 °C con un viscosímetro de rotación. El agente espesante de acuerdo con la invención es preferentemente un polisacárido tal como por ejemplo a base de celulosa o goma xantana o/y un polietilenglicol, en particular un polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 50 a 2000 o de 200 a 700.

35 Preferentemente se usa el al menos un agente espesante en un contenido de 0 o en el intervalo de 0,01 a 50 g/l en la composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y en el baño, de manera especialmente preferente en un contenido en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, de 1 a 45 g/l, de 2 a 40 g/l, de 3 a 30 g/l, de 4 a 25 g/l o de 5 a 20 g/l, calculado como principio activo completamente disuelto o bien como agente espesante completamente disuelto en el baño.

40 El baño de tratamiento puede prepararse con un concentrado acuoso líquido, que se prepara mediante disolución de una cantidad predeterminada de ácido oxálico y dado el caso también mediante adición de agente acelerador, pigmento, tensioactivo o/y agente espesante en agua completamente desalinizada. El factor de dilución para la dilución de un concentrado con respecto a la mezcla de reacción del baño puede mantenerse en el intervalo de 1 a 100.

45 Como alternativa a esto puede prepararse el baño de tratamiento con un concentrado en forma de polvo, que se prepara mediante amasado, frotamiento, mezclado o/y trituración de ácido oxálico en polvo y dado el caso con adición de nitrato disuelto en agua, pigmento para el aumento de la capacidad de flujo, tensioactivo o/y agente espesante por ejemplo en una amasadora o/y mezcladora. El factor para la disolución del concentrado en agua con respecto a la mezcla de reacción del baño puede mantenerse en el intervalo de 1 a 100.

50 En otra alternativa puede prepararse el baño de tratamiento con un concentrado pastoso, que se prepara mediante mezclado de ácido oxálico con agua y dado el caso con adición de al menos un agente acelerador disuelto en agua, pigmento para el aumento de la capacidad de flujo, tensioactivo o/y agente espesante por ejemplo en una amasadora o/y mezcladora. Puede presentar un contenido en agua de hasta aproximadamente el 10 % en peso. Este concentrado puede ajustarse para dar un producto pastoso que pueda dosificarse y que pueda disolverse fácilmente. El factor de dilución para la dilución de este concentrado con respecto a la mezcla de reacción del baño puede mantenerse en el intervalo de 1 a 100.

Todos los tipos de concentrados han dado buen resultado y han dado como resultado buenas mezclas de reacción de baño que pueden usarse. Los concentrados en polvo son especialmente ventajosos en la preparación y en el transporte. La pasta altamente concentrada tiene la ventaja de ser de un solo componente y ser fácil de manipular.

5 Sin embargo, en el caso de que a la composición de oxalación se añadiera un inhibidor de decapado, tal como por ejemplo un compuesto de tiourea o tribencilamina TBA, se reducirían claramente el ataque por decapado y la formación de capa o incluso se impediría totalmente. Por tanto no debía añadirse en el procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente tampoco ninguna pequeña adición de un inhibidor de decapado, sino que la solución de mezcla de reacción y la soluciones de complementación debían estar constituidas habitualmente solo por los componentes mencionados en la reivindicación principal.

10 El valor de pH de la composición ácida acuosa para la formación de la capa de conversión se encuentra habitualmente en el intervalo de 0 a 3 o de 0,2 a 2.

La composición del baño ácida acuosa para la formación de una capa de conversión como capa separadora, el baño de oxalato, presenta preferentemente un ácido total GS en el intervalo de 3 a 870 puntos. El ácido total se mide en este sentido de la siguiente manera:

15 El ácido total GS (=Total Acid TA) es la suma de los cationes contenidos así como ácidos libres y unidos. Los ácidos son ácido oxálico y dado el caso ácido nítrico. Éste se determina mediante el consumo de solución de hidróxido de sodio 0,1 molar usando el indicador fenolftaleína en 10 ml de composición de oxalación diluido con 50 ml de agua completamente desalinizada. Este consumo de NaOH 0,1 M en ml se corresponde con el índice puntal del ácido total. Cuando además de ácido oxálico en la composición de oxalación aparece otro ácido, puede determinarse por separado el contenido del otro ácido y puede deducirse del ácido total determinado, para obtener el valor GS solo con respecto al ácido oxálico.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede encontrarse el contenido en ácido total con respecto solo al ácido oxálico preferentemente en el intervalo de 3 a 900 puntos, de 8 a 800 puntos, de 12 a 600 puntos, de 20 a 400 puntos, de 30 a 200 puntos, de 40 a 100 puntos o de 50 a 70 puntos.

25 El tiempo de contacto de una superficie metálica de una pieza en bruto durante la inmersión se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,5 a 30 min, en particular en el intervalo de 1 a 20 min, de 1,5 a 15 min, de 2 a 10 min o de 3 a 5 min. El tiempo de contacto de una superficie metálica de una pieza en bruto durante la pulverización se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 90 s, en particular en el intervalo de 5 a 60 s o de 10 a 30 s.

30 La pieza en bruto se pone en contacto mediante rociado, pulverización o/e inmersión a una temperatura de 10 a 90 °C con la composición de oxalación. La temperatura de baño del baño de oxalato se encuentra en el intervalo de 10 a 90 °C, en particular en el intervalo de 25 a 80 °C, de 40 a 70 °C o de 50 a 65 °C.

35 Durante el contacto de la composición ácida acuosa para la formación de la capa de conversión se produce en la superficie metálica un efecto de decapado, desgastándose una parte de la superficie metálica. El desgaste por decapado BA se encuentra en este sentido en el intervalo de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, preferentemente en el intervalo de 1,3 a 4,5 g/m<sup>2</sup> o de 1,5 a 3 g/m<sup>2</sup>. Éste se determina pesando los sustratos revestidos secados antes y después del revestimiento. En este sentido puede ser deseable ajustar un desgaste por decapado lo más bajo posible, para generar también lodo lo menos posible en particular a base de oxalato de hierro, que ha de eliminarse. Por otro lado puede ser ventajoso ajustar el desgaste por decapado sobre el sustrato y las condiciones de instalación, de modo que entre otras cosas también se separen por decapado ligeros restos de cascarilla sobre el sustrato.

40 La solución o dispersión acuosa del baño, preparada con la mezcla de reacción y dado el caso también con al menos una complementación está preferentemente de los componentes añadidos en gran parte o completamente libre de metales pesados, en gran parte o completamente libre de halógeno, en gran parte o completamente libre de azufre y en gran parte o completamente libre de fosfato, sin embargo puede contener a veces hasta aproximadamente 0,001 g/l de PO<sub>4</sub>. En el trabajo en la práctica industrial se muestra sin embargo repetidamente una vez más que en algunos baños se arrastran al menos temporalmente también contenidos indeseables en pequeñas cantidades o trazas en particular de compuestos de halógeno, fósforo, azufre o/y en particular de metales pesados no respetuosos con el medioambiente sobre todo de baños previos, conducciones y otras partes de las instalación. No obstante se intenta preferentemente que estas impurezas sean lo más bajas posibles de modo que no alteren el procedimiento de oxalación en curso y debido a las pequeñas cantidades o trazas se diluyan posteriormente de manera rápida y a ser posible se eviten. Las adiciones e impurezas de la mezcla de reacción o baño se encuentran al menos parcialmente también en contenidos correspondientemente bajos en la capa de oxalato.

55 Durante el revestimiento de las superficies de acero, en particular de piezas en bruto con la composición de oxalación de acuerdo con la invención se separan por decapado los elementos químicos de la superficie de acero en parte y se suspenden en la solución o dispersión acuosa. Ésta puede enriquecerse por tanto con hierro y otros elementos, tal como por ejemplo los elementos mejoradores del acero y otros elementos de aleación, tal como por ejemplo cromo,

5 níquel, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, niobio, vanadio, wolframio y cinc o/y sus iones, con el tiempo en el baño. Estos elementos o bien iones no forman, sin embargo, productos de precipitación, que caigan y formen lodo, sino que precipitan como oxalatos. Los oxalatos y oxalatos dihidratados precipitados forman un lodo que puede separarse fácilmente y respetuoso con el medioambiente en comparación con fosfatos, en donde en comparación con la fosfatación, el lodo se produce en el caso de la oxalación en cantidades más bajas que en el caso de la fosfatación. Una parte de estos elementos o bien iones se incorpora como una parte de los aditivos e impurezas del baño en la capa de oxalato. Por tanto puede suspender el baño durante más tiempo un contenido en hierro de hasta 0,5 g/l o incluso de hasta aproximadamente 1 g/l.

10 Preferentemente está constituida/están constituidas la composición del baño para la oxalación o/y la capa de oxalato esencialmente solo por ácido oxálico, compuesto de guanidina, nitrato o/y sus derivados y dado el caso por pigmento, tensoactivo o/y agente espesante y está/están en gran parte o completamente libre de compuestos de halógeno, compuestos de fósforo, compuestos de azufre o/y metales pesados a excepción de hierro y cinc. Por tanto es preferente que a la solución de mezcla de reacción o/y a las soluciones de complementación no se haya añadido/se añada ningún compuesto a base de aluminio, boro, halógenos, cobre, manganeso, molibdeno, fósforo, azufre, wolframio, otros ácidos carboxílicos además de ácido oxálico, amina, nitrito o/y sus derivados - dado el caso con excepción de polialilaminas o/y polivinilaminas como agentes espesantes.

En un procedimiento de oxalación en curso durante más tiempo ha de prestarse atención a que se complementen las partes constituyentes del baño regularmente y a que el volumen del baño se mantenga aproximadamente constante.

20 La capa de oxalato generada con el procedimiento de acuerdo con la invención puede secarse en caso necesario, puede secarse inicialmente dado el caso ligeramente o puede revestirse también posteriormente en húmedo. En el caso del secado se recomienda, por ejemplo, un secado con aire caliente de una temperatura, por ejemplo, en el intervalo de 80 a 120 °C.

25 Los sustratos oxalados y dado el caso revestidos también con una capa de lubricante se conforman en frío en particular mediante estirado con deslizamiento, tal como por ejemplo en el estirado de alambres o estirado de tubos, mediante conformación compacta en frío, formación por estiraje y compresión combinada, embutición y estiramiento simultáneo, embutición profunda, extrusión en frío, roscado por laminación, batanado de rosca, prensado o/y recalado en frío.

30 Los cuerpos moldeados metálicos revestidos con una capa de oxalato de acuerdo con la invención se secan preferentemente antes del revestimiento con una composición de lubricante. Con composiciones de lubricantes a base de agua no es necesario un secado de la capa de oxalato, aunque se seca ésta no obstante en algunos desarrollos del procedimiento.

35 La capa de oxalato de acuerdo con la invención contiene predominantemente o está constituida preferentemente de manera esencial por oxalato de hierro(II), oxalato de hierro(II) dihidratado o/y otros oxalatos. Preferentemente, ésta no contiene compuestos de halógeno, compuestos de fósforo o/y compuestos de azufre. Preferentemente contiene ésta solo trazas de o no contiene en absoluto metales pesados no respetuosos con el medioambiente. Los oxalatos de hierro son habitualmente cristalinos. La figura 1 muestra un ejemplo típico de una capa de oxalato de hierro cristalino. Los cristales de oxalato tienen con frecuencia un tamaño de cristal promedio en el intervalo de 3 a 12 µm. La capa de oxalato parece habitualmente gris claro, amarillo verdoso o/y gris verdoso.

40 En este sentido es útil cuando la capa de conversión secada está cerrada en al menos el 90 por ciento de superficie o incluso en al menos el 95 por ciento de superficie y se apoya a ser posible de manera adherente sobre la superficie metálica. La capacidad de cerrado puede estimarse aproximadamente por medio de registros de microscopía electrónica de barrido, en donde debía usarse una alta resolución para identificar poros y vías de acceso a la superficie metálica.

El peso de capa de la capa de oxalato secada se encuentra en el intervalo de 1,5 a 15 g/m<sup>2</sup>, en particular en el intervalo de 3 a 12 g/m<sup>2</sup>, de 4 a 10 g/m<sup>2</sup> o de 5 a 7 g/m<sup>2</sup>.

45 La relación del desgaste por decapado con respecto al peso de capa BA : SG de la capa de conversión secada se encuentra en el intervalo de (0,35 a 0,70): 1, de (0,36 a 0,55): 1 o de (0,37 a 0,45): 1.

50 El espesor de capa de la capa de oxalato se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 6 µm y en particular en el intervalo de 0,5 a 4 µm, de 1 a 3 µm, de 1,5 a 2,5 µm o en aproximadamente 2 µm. El espesor de capa de oxalato preferente puede variar algo dependiendo del tipo de cuerpos moldeados: En el caso de cuerpos moldeados más exigentes o/y en el caso de grados de conformación más exigentes es éste preferentemente algo más grande, es decir por ejemplo aproximadamente 4 µm en lugar de aproximadamente 2 µm.

La composición de lubricante puede estar compuesta de distinta manera. Ésta puede estar compuesta por ejemplo en la siguiente base:

- 1.) Una composición de soporte de lubricante de sal con un contenido en aceite, tal como por ejemplo aceite mineral, aceite animal o/y vegetal, sus derivados o/y sus destilados así como con un contenido en cada caso en al menos un compuesto de boro, un metasilicato, un hidrogenofosfato o/y cal, en particular para alambres y rollos de alambre en el estirado de alambres;
- 5 2.) Una composición de soporte de lubricante de sal con un contenido en jabón (jabones) a base de metales alcalinos o/y alcalinotérreos y con un contenido en cada caso en al menos un compuesto de boro, un metasilicato, un hidrogenofosfato o/y cal, en particular para alambres y rollos de alambre en el estirado de alambres;
- 10 3.) Una composición de soporte de lubricante de sal con un contenido en polímero o/y copolímero orgánico y con un contenido en cada caso en al menos un compuesto de boro, un metasilicato, un hidrogenofosfato o/y cal así como con o sin un contenido en jabón (jabones) a base de metales alcalinos o/y alcalinotérreos, en particular para alambres y rollos de alambre en el estirado de alambres;
- 4.) Una composición de soporte de lubricante de sal con un contenido en jabón (jabones) a base de metales alcalinos o/y alcalinotérreos, en particular para alambres y rollos de alambre en el estirado de alambres;
- 15 5.) Una composición esencialmente a base de aceite tal como por ejemplo aceite mineral, aceite animal o/y vegetal, sus derivados o/y sus destilados así como dado el caso con en cada caso al menos un aditivo EP (extreme pressure), aditivo AW (anti-wear para la protección frente al desgaste) o/y aditivo VI (viscosity index), en particular para el estirado de alambres, conformación compacta en frío, estirado de tubos o/y embutición profunda;
- 20 6.) Una composición con un contenido en al menos un lubricante sólido, tal como por ejemplo grafito, disulfuro de molibdeno o/y disulfuro de wolframio y dado el caso un contenido en cada caso en al menos un polímero orgánico, copolímero orgánico o/y cera, en particular para una conformación compacta en frío;
- 7.) Una composición esencialmente a base de polímero/copolímero orgánico y dado el caso también cera tal como por ejemplo productos de Chemetall GmbH con el nombre comercial Gardomer®, para todos los tipos de conformación en frío; o
- 8.) Una composición esencialmente a base de al menos una cera, para todos los tipos de conformación en frío.

25 Las composiciones de lubricante 6.) a 8.) son adecuadas también para conformaciones en frío más difíciles.

La capa de lubricante se genera con una composición de lubricante que contiene un polímero o/y copolímero orgánico.

Los cuerpos moldeados metálicos se secan bien completamente tras el revestimiento con la composición de lubricante, en particular con aire caliente o/y calor radiante. Esto es con frecuencia necesario, ya que por regla general los contenidos en agua en cubiertas alteran durante la conformación en frío, ya que por lo demás puede formarse la cubierta de manera insuficiente o/y ya que puede formarse una cubierta de peor calidad. Puesto que por lo demás pueden producirse burbujas de vapor, alteraciones de superficie o alteraciones de conformación. En este sentido pueden producirse generalmente también una oxidación incipiente, que sin embargo puede impedirse o reducirse con capas de oxalato al menos en gran parte cerradas y tratamiento posterior rápido con una composición de lubricante. Se recomienda secar la capa de oxalato rápidamente, por ejemplo con aire caliente, cuando han de esperarse tiempos de permanencia más largos hasta el revestimiento con una composición de lubricante.

30

35

La capa de lubricante preparada de acuerdo con la invención presenta preferentemente tras el secado un espesor de capa en el intervalo de 0,01 a 40  $\mu\text{m}$ , que dependiendo de la composición de lubricante se configura preferentemente más delgado o más grueso. En particular está su espesor de capa seca promedio en el intervalo de 0,03 a 30  $\mu\text{m}$ , de 0,1 a 15  $\mu\text{m}$ , de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , de 1 a 5  $\mu\text{m}$  o de 1,5 a 4  $\mu\text{m}$ . En este sentido aumenta el espesor de capa seca promedio de la capa de lubricante dependiendo de qué composición base se seleccione, en donde las capas de lubricante de la composición de lubricante 5.) son habitualmente las más delgadas.

40

Se ha mostrado que durante la conformación en frío se consiguen los mejores resultados con composiciones de lubricante que, tal como por ejemplo los productos de Chemetall GmbH con el nombre comercial Gardomer®, presentan un contenido de al menos el 5 % en peso de polímeros o/y copolímeros orgánicos. Éstas muestran una compatibilidad óptima de las capas con la capa de oxalato, también ya que no atacan químicamente a la capa de oxalato, y en los ensayos en capas de oxalato muestran los mejores resultados de conformación. Ya que pueden usarse de manera excelente en todos los tipos de conformación en frío junto con una capa de oxalato de acuerdo con la invención. Además no deben cambiarse estos revestimientos, cuando se pasa a otros tipos de piezas en bruto o/y a otros tipos de conformación en frío.

45

50 En comparación con conformaciones en frío en aceros revestidos con una capa de fosfato de con del estado de la técnica y con una capa de lubricante se mostró que las capas de oxalato de acuerdo con la invención pudieran

5 mantenerse más delgadas que las capas de fosfato de cinc del estado de la técnica, de modo que a pesar de la igual eficacia en la conformación en frío se produce un consumo de productos químicos más bajo, que reduce claramente los costes de funcionamiento. Además, las capas de oxalato de acuerdo con la invención están libres de fosfato. Los lodos y aguas residuales del procedimiento de oxalación de acuerdo con la invención apenas están cargados o no están cargados con metales pesados no respetuosos con el medioambiente, fosfatos no respetuosos con el medioambiente o/y aditivos no respetuosos con el medioambiente, de modo que es posible un procesamiento y eliminación de los lodos y aguas residuales más sencillos y claramente más económicos en comparación con la fosfatación al cinc y también con la oxalación según el estado de la técnica.

10 En piezas en bruto moldeadas de manera complicada, tal como por ejemplo perfiles o elementos de unión como tornillos y pernos, que se han conformado en frío mediante embutición y estirado simultáneo o mediante estirado de perfiles o recalcado en una o varias etapas y estirado de alambres, se mostró que la capa de oxalato de acuerdo con la invención tiene una gran eficacia en la conformación en frío. Lo mismo se mostró también en operaciones de estiraje y en la extrusión en frío de pedazos de metal para dar piezas moldeadas de manera complicada, tal como por ejemplo clavijas o trípodes.

15 Las piezas en bruto oxaladas y también revestidas con una capa de lubricante pueden conformarse en frío en particular mediante embutición, conformación compacta en frío, prensado, batanado, recalcado, laminación o/y estiraje.

20 Los sustratos conformados en frío pueden usarse como elementos de construcción o de unión, como chapas, alambres, rollos de alambre, piezas moldeadas conformadas de manera complicada, manguitos, elementos de perfil, elementos tubulares por ejemplo como tubos sin costura soldados, cilindros o/y como componentes en particular en la tecnología energética, construcción de vehículos, construcción de aparatos o construcción de máquinas.

#### Efectos sorprendentes y ventajas:

25 Era muy sorprendente que con la oxalación de aceros con un contenido en cromo <10 % en peso en comparación con la oxalación de aceros con un contenido en cromo de claramente más del 10 % en peso se produjeron así fuertes diferencias en el ataque por decapado y en la formación o bien no formación de capas de oxalato, dependiendo de la presencia o bien ausencia de compuestos de halógeno y de azufre - tal como se muestra en la tabla 1.

Debido a la libertad de compuestos de halógeno y de azufre así como de fosfato es muy superior el procedimiento de oxalación de acuerdo con la invención en comparación con el procedimiento de oxalación y fosfatación al cinc del estado de la técnica.

30 Especialmente ventajosa en el procedimiento de acuerdo con la invención es la libertad completa o en gran parte de metales pesados no respetuosos con el medioambiente así como de compuestos de fósforo, de halógeno y de azufre. Especialmente ventajosos en el procedimiento de acuerdo con la invención son la conducción del baño sencilla y el control y la regulación mucho más sencillos de la calidad del baño y de la capa mediante comprobación de la temperatura, tiempo de tratamiento y acidez mediante puntos de GS. Por tanto es el procedimiento de acuerdo con la invención claramente más sencillo que por ejemplo la fosfatación al cinc. Tampoco es necesario un control y ajuste del ácido libre FS, del ácido total de Fischer GSF y del valor de S como relación de un ácido libre con respecto al respectivo ácido total. Ya que con la oxalación no puede medirse ningún ácido libre FS debido a la completa disociación del ácido oxálico. Es especialmente ventajoso en el procedimiento de acuerdo con la invención además también la producción de lodo claramente más baja en comparación con la fosfatación y su libertad completa o en gran parte de metales pesados no respetuosos con el medioambiente y otros compuestos respetuosos con el medioambiente. Por tanto, el gasto de eliminación de residuos para el lodo y aguas impurificadas es claramente más bajo y requiere claramente menor esfuerzo y claramente costes más bajos.

#### Ejemplos y ejemplos de comparación:

45 Antes del revestimiento de sustratos metálicos con la composición de oxalación de acuerdo con la invención se han realizado cuatro series de ensayo para la preparación de composiciones de oxalación como concentrados y como composiciones de baño.

50 En la serie de ensayo I. se preparó el baño de tratamiento con un concentrado acuoso líquido, que se preparó mediante disolución de una cantidad predeterminada de ácido oxálico y dado el caso también mediante adición de agente acelerador, pigmento, tensioactivo o/y agente espesante en agua completamente desalinizada. El factor de dilución para la dilución de un concentrado con respecto a la mezcla de reacción del baño se encontraba en el intervalo de 1 a 3.

En la serie de ensayo II. se preparó el baño de tratamiento con un concentrado en polvo, que se preparó mediante frotamiento, mezclado o/y trituración de ácido oxálico en polvo y dado el caso con adición de nitrato disuelto en agua, pigmento tal como por ejemplo polvo de dióxido de titanio de aproximadamente 2 µm de tamaño de partícula promedio

para el aumento de la capacidad de flujo, tensioactivo o/y agente espesante en una mezcladora de circulación forzada. El concentrado en polvo no debía secarse en este sentido y tenía alta capacidad de flujo. El factor para la disolución del concentrado en agua con respecto a la mezcla de reacción del baño se encontraba en aproximadamente de 1 a 3.

- 5 Como alternativa a esto se trituró en la serie de ensayo III. un polvo de ácido oxálico que puede fluir en una amasadora con el dióxido de titanio, para generar un producto que puede fluir de manera duradera.

10 Para la serie de ensayo IV. se generó un concentrado pastoso, preparándose ácido oxálico junto con agua, con agente acelerador disuelto en agua y dado el caso con pigmento tal como por ejemplo con una suspensión estabilizada con partículas con estructura de capa, tensioactivo o/y agente espesante en una mezcladora de circulación forzada. Esta mezcla pastosa de un componente altamente concentrada que puede dosificarse se diluyó en diluciones hasta obtener un factor de 20 con respecto a una mezcla de reacción del baño.

Las cuatro series de ensayo dieron como resultado concentrados y mezclas de reacción del baño que pueden usarse bien.

Como sustratos para la oxalación y para la conformación en frío se usaron:

- 15 1.) Chapa de acero CRS laminado en frío de 0,8 mm con un contenido en carbono del 0,039 % en peso y con un contenido en cromo del 0 % en peso para la embutición profunda,  
 2.) Pedazo de metal de 27 mm de diámetro y 13 mm de altura de acero para temple y revenido 1.0401 con un contenido en carbono del 0,12-0,18 % en peso y con un contenido en cromo del 0 % en peso para la extrusión en frío,  
 20 3.) Secciones de alambre de alambre laminado en caliente de acero C70W1 de 5,6 mm de diámetro con un contenido en carbono del 0,7 % en peso y con un contenido en cromo del  $\leq 0,3$  % en peso para el estirado de alambres y  
 4.) Secciones de rollo de alambre de acero C35BCr1 con 10,5 mm de diámetro con un contenido en carbono del 0,35 % en peso y un contenido en cromo del 0,1-0,3 % en peso para el estirado de alambres.

- 25 En las tablas resulta el material de acero también de los tipos de sustratos.

30 Estos sustratos se limpian en primer lugar en una solución de agente limpiador acuosa Gardoclean® 351, un agente limpiador muy alcalino libre de fosfato de Chemetall GmbH, de 50 g/l a 90 °C durante 10 min. Después se lavaron los sustratos limpiados con agua corriente fría durante un minuto, antes de que se oxalaran sin secado previo. Para ello se prepararon soluciones o dispersiones acuosas con las composiciones expuestas en las tablas con agua corriente, en donde se usaron concentrados de las distintas series de ensayo mencionadas anteriormente. En caso necesario se usó como agente espesante 1 un polietilenglicol con un peso molecular promedio de aproximadamente 400. Como alternativa se añadió como agente espesante 2 Rhodopol® 23, un polisacárido aniónico de alto peso molecular.

35 Tras la oxalación se lavaron los sustratos revestidos con agua completamente desalinizada fría y después se revistieron sin secado intermedio en el procedimiento húmedo en húmedo (wet-wet-process) con una composición de lubricante acuosa que contiene copolímero orgánico Gardomer® 6332 de Chemetall GmbH con aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de espesor o con jabón para estiraje a base de estearato tal como por ejemplo Lubrifil® VA 1520 de Lubrimental con aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  de espesor.

40 La conformación en frío de las chapas revestidas con la capa separadora o de las chapas revestidas con la capa separadora y con la capa de lubricante y secadas se realizó mediante embutición profunda en un dispositivo de laboratorio de estirado en copa con una máquina de prueba de chapas universal de Erichsen modelo 142-20 con una fuerza de estampado de hasta 200 kN en una etapa en piezas en bruto no calentadas previamente a temperatura ambiente.

45 La conformación en frío de los pedazos de metal revestidos con la capa separadora o de los pedazos de metal revestidos con la capa separadora y con la capa de lubricante y secados se realizó con una prensa de 300 t de la empresa May con 180 t durante 300 ms en una etapa en piezas en bruto no calentadas previamente a temperatura ambiente mediante extrusión completamente hacia delante y hacia atrás.

50 La conformación en frío de las secciones de alambre y secciones de rollo de alambre revestidas con la capa separadora o de las secciones de alambre y secciones de rollo de alambre revestidas con la capa separadora y con la capa de lubricante y secadas se realizó con un banco de estirar con hasta 3 t a temperatura ambiente durante 300 ms en piezas en bruto no calentadas previamente mediante estirado de alambres. En este sentido se estiraron las secciones de alambre en la entrada con 1-60 m/s en una etapa y se estiraron las secciones de rollo de alambre en la entrada con 0,1-5 m/s en varias etapas.

Como defectos resultaron en las piezas de trabajo conformadas con capas de oxalato demasiado delgadas, con capas de oxalato no suficientemente cerradas o/y con capas de oxalato no suficientemente adherentes o/y con capas de lubricantes demasiado delgadas sólo ligeras estrías, que sin embargo no son admisibles en la fabricación industrial.

- 5 En este sentido ha resultado muy buena la conformación en frío cuando la capa de oxalato presentó un peso de capa de aproximadamente 5 a 7 g/m<sup>2</sup> y la capa de lubricante a base de polímero orgánico presentó un peso de capa de aproximadamente 1,5 g/m<sup>2</sup> y cuando la capa de oxalato estaba en su mayor parte cerrada, estaba unida de manera uniforme y adherente con el sustrato. En este sentido ha resultado buena la conformación en frío cuando la capa de oxalato presentó un peso de capa de aproximadamente 3 a 4 g/m<sup>2</sup> y la capa de lubricante a base de polímero orgánico presentó un peso de capa de aproximadamente 2,5 g/m<sup>2</sup> y cuando la capa de oxalato estaba unida de manera adherente con el sustrato. En este sentido ha resultado satisfactoria la conformación en frío cuando la capa de oxalato presentó un peso de capa de apenas 3 g/m<sup>2</sup> y la capa de lubricante a base de polímero orgánico presentó un peso de capa de aproximadamente 2 g/m<sup>2</sup> y cuando la capa de oxalato muestra una fuerza adherente de moderada a buena. En este sentido ha resultado mal la conformación en frío cuando la capa de oxalato no estaba unida de manera adherente con el sustrato, ya que entonces no era posible una conformación.
- 10
- 15 En un ensayo de rendimiento se sometieron a prueba distintas composiciones de baño a 65 °C y tiempo de tratamiento de 3 minutos. Tal como puede deducirse de los ejemplos de ensayo VB10 a B16, se mostró una composición de baño sin agente acelerador como inadecuada para generar capas adherentes para la conformación en frío. La aceleración mediante un agente acelerador de nitro-guanidina se mostró como especialmente eficaz para generar buenas capas. El consumo de compuesto de guanidina es en este sentido elevado.
- 20 Sorprendentemente se determinó que una combinación de los agentes aceleradores discutidos, tal como puede observarse en B16, representa una relación óptima de fuerza adherente, calidad de la capa, capacidad de cerramiento, relación del desgaste por decapado con respecto al peso de capa, capacidad de absorción de lubricante y capacidad de conformación con al mismo tiempo consumo reducido de agente acelerador de guanidina. En los ensayos de rendimiento B17 a B21 puede observarse que el contenido en ácido oxálico a través de un intervalo muy amplio conduce a buenos resultados.
- 25

Tabla 2: Composiciones de baño dependiendo del tipo y la cantidad en g/l de agente acelerador así como propiedades de proceso y capa. El ejemplo 15 en la tabla 2 es no de acuerdo con la invención.

Contenidos en g/l	VB10	VB11	B12	B13	B14	B15	B16
Ácido oxálico	40	40	40	40	40	40	40
Nitroguanidina	0	0	0	0,33	10	40	0,4
NaNO <sub>3</sub>	0	2	5	0	0	0	2
Agente espesante 1	10	10	10	10	10	10	10
Puntos de ácido total GS	60	60	60	60	60	60	60
Temperatura de baño °C	65	65	65	65	65	65	65
Tiempo de contacto min	3	3	3	3	3	3	3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	2,5	2,9	3,9	2,0	2,2	1,9	2,5
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	1,9	2,9	8,6	2,8	5,4	5,1	6,8
Relación BA/SG %	132	100	45,3	71,4	40,7	37,3	36,8
Pieza en bruto de material de acero	Chapa de CRS	Chapa de CRS	Chapa de CRS	Chapa de CRS	Chapa de CRS	Chapa de CRS	Chapa de CRS
Calidad de capa de oxalato	muy mala	mala	buena	buena	muy buena	muy buena	muy buena
Capa de oxalato	no adherente	no cerrada					
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante g/m <sup>2</sup>	1,5	1,6	1,4	1,5	1,8	1,5	1,5
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	no posible	malo	bueno	bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno
Cuando la capa de oxalato estaba cerrada de manera insuficiente, cuando mostró sitios no revestidos claramente visibles incluso a simple vista o cuando no era muy homogénea, se evaluó ésta al menos como mala.							

## ES 2 884 814 T3

Tabla 3: Composición de baño dependiendo del contenido en ácido oxálico

Contenidos en g/l	B17	B18	B19	B20	B21
Ácido oxálico	5	40	80	150	500
Nitroguanidina	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
NaNO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2
Agente espesante 1	10	10	10	10	10
Puntos de ácido total GS	8	60	140	260	860
Temperatura de baño °C	65	65	65	65	65
Tiempo de contacto min	3	3	3	3	3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	3,3	2,5	3,1	4,1	4,4
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	8,2	6,8	5,0	6,0	6,2
Relación BA/SG %	40,2	36,8	62,0	68,3	70,9
Pieza en bruto	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal
Calidad de capa de oxalato	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante	1,3	1,4	1,6	1,4	1,5
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno

Tabla 4: Calidad de capa dependiendo de la temperatura de tratamiento durante la oxalación

Contenidos en g/l	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29
Ácido oxálico	40	40	40	40	40	40	40	40
Nitroguanidina	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
NaNO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2	2	2
Agente espesante 1	10	10	10	10	10	10	10	10
Puntos de ácido total GS	60	60	60	60	60	60	60	60
Temperatura de baño °C	25	35	45	55	65	75	85	90
Tiempo de contacto min	15	15	3	3	3	3	3	3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	2,4	2,8	1,7	1,7	2,5	3,1	4,3	4,5
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	4,6	7,3	3,2	4,3	6,8	7,5	10,3	10,8
Relación BA/SG %	52,2	38,4	53,1	39,5	36,8	41,3	41,7	41,7
Pieza en bruto	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal
Calidad de capa de oxalato	suficiente	buena	suficiente	muy buena	muy buena	muy buena	buena	buena
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante	1,4	1,8	2,0	2,1	1,8	1,6	1,5	1,8
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	bueno	muy bueno	bueno	muy bueno	muy bueno	bueno	bueno	bueno

Cuando la calidad de la capa de oxalato era solo suficiente, era la capa algo más gruesa o no estaba bien cerrada.

Tabla 5: Calidad de la capa dependiendo de agentes aceleradores distintos.

Contenidos en g/l	VB30	VB31	VB32	B33	VB34	VB35
Ácido oxálico	40	40	40	40	40	40
Nitroguanidina	-	-	-	-	-	-
SNBS	1	-	-	-	-	-
NaNO <sub>3</sub>	-	-	-	5	1	2
Clorato de sodio	-	1	4	-	-	-
Agente espesante 1	-	-	-	-	-	-
Puntos de ácido total GS	60	60	60	60	60	60
Temperatura de baño °C	65	65	65	65	65	65
Tiempo de contacto min	3	3	3	3	3	3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	2,2	2,1	2,6	3,9	1,2	0,9
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	2,7	4,1	2,1	8,6	1,2	1,5
Relación BA/SG %	81,5	51,2	124	45,3	100	60,0
Pieza en bruto	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal
Calidad de capa de oxalato	mala	suficiente	mala	bueno	mala	mala
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante	1,4	1,8	1,4	1,9	2,1	1,6
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	malo	suficiente	malo	bueno	malo	malo

Con agentes aceleradores de acuerdo con la invención se generaron buenas capas de oxalato, con otros agentes aceleradores más bien malas capas. Cuando la calidad de la capa de oxalato era solo suficiente, era la capa algo más gruesa o no estaba bien cerrada.

Tabla 6: Calidad de la capa dependiendo del tiempo de contacto

Contenidos en g/l	B36	B37	B38	B39	B40	B41
Ácido oxálico	40	40	40	40	40	40
Nitroguanidina	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Agente espesante 1	10	10	10	10	10	10
NaNO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2
Puntos de ácido total GS	60	60	60	60	60	60
Temperatura de baño °C	65	65	65	65	65	65
Tiempo de contacto min	1	2	3	5	10	20
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	1,2	2,1	2,2	4,0	5,0	4,8
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	2,6	4,9	6,0	9,6	11,1	10,8
Relación BA/SG %	46,2	42,9	36,7	41,7	45,0	44,4
Pieza en bruto	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal	Pedazo de metal

(continuación)

Contenidos en g/l	B36	B37	B38	B39	B40	B41
Calidad de capa de oxalato	suficiente	suficiente	muy buena	muy buena	buena	buena
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Espesor de capa de lubricante	1,6	1,8	1,7	1,8	1,6	1,4
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	suficiente	bueno	muy bueno	muy bueno	bueno	bueno
Cuando la calidad de la capa de oxalato era solo suficiente, estaba la capa no bien cerrada.						

Tabla 7: Ejemplos de piezas en bruto de distinto tipo, con distintos agentes espesantes y jabón de estirado en lugar de composición de lubricante a base de polímero

Contenidos en g/l	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Ácido oxálico	40	40	40	40	40	40
Nitroguanidina	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
N.º de agente espesante	2: 10 g/l	2: 10 g/l	1:10 g/l	1: 10 g/l	2: 10 g/l	1: 10 g/l
NaNO <sub>3</sub>	2	2	2	2	2	2
Puntos de ácido total GS	60	60	60	60	60	60
Temperatura de baño °C	65	65	65	65	65	65
Tiempo de contacto min	3	3	3	3	3	3
Desgaste por decapado BA g/m <sup>2</sup>	2,1	2,1	2,2	2,3	2,0	2,4
Peso de capa SG g/m <sup>2</sup>	5,3	4,9	6,0	5,1	5,4	6,3
Relación BA/SG %	39,6	42,9	36,7	45,1	37,0	38,1
Pieza en bruto	Pedazo de metal	Rollo de alambre	Pedazo de metal	Rollo de alambre	Alambre	Rollo de alambre
Material de acero	C15	C35BCr1	C15	C35BCr1	C70W1	C35BCr1
Calidad de capa de oxalato	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Capa de lubricante	Polímero	Polímero	Polímero	Polímero	Jabón de estirado	Jabón de estirado
Espesor de capa de lubricante	1,6	1,8	1,7	1,8	1,5	1,4
Calidad de capa de lubricante	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena	muy buena
Comportamiento de conformación en frío	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno	muy bueno

5 Los ejemplos B46 y B47 en la tabla 7 no son de acuerdo con la invención. Se encontró que las capas de oxalato de acuerdo con la invención presentan propiedades de superficie que son especialmente muy adecuadas para una aplicación de lubricante y para una conformación en frío.

10 Como una capa de oxalato muy buena ha resultado una capa que se encuentra de manera adherente sobre el sustrato y es suficientemente gruesa y tiene por regla general al menos 1 µm de espesor, en caso de que después se aplique aún una capa de lubricante antes de la conformación en frío, o bien tiene por regla general al menos 2 µm de espesor, en caso de que después no se aplique ninguna capa de lubricante antes de la conformación en frío. Como capa menos buena ha resultado una capa de oxalato que presenta una adherencia insuficiente o/y capa cerrada no de manera suficiente sobre el sustrato.

15 Estas propiedades pueden ser una consecuencia de aceleración insuficiente como consecuencia de un contenido insuficiente de al menos un agente acelerador o/y pueden ser una consecuencia de la conducción del baño inadecuada tal como por ejemplo tiempos de tratamiento demasiado bajos o/y temperatura del baño demasiado baja. Las capas de oxalato cerradas de manera insuficiente con un grado de capacidad de cerramiento de ≤ 90 % en superficie pueden conducir en la conformación en frío a soldaduras de pieza en bruto y herramienta, desgaste elevado, formación de

estrías y defectos similares en cuerpos conformados.

5 La capa de oxalato mostró, con espesor demasiado bajo y peso de capa demasiado bajo, una fuerza adherente más baja. Un espesor de la capa de oxalato medido como peso de capa de aproximadamente  $1 \text{ g/m}^2$  es suficiente en la mayoría de los casos, cuando la capa de oxalato está cerrada de manera suficiente y se apoya de manera suficientemente adherente sobre el sustrato metálico. Con grados de conformación en frío más altos es ventajoso cuando la capa de oxalato presenta un peso de capa de al menos  $2 \text{ g/m}^2$ . Por tanto, la eficacia de la capa de oxalato en la conformación en frío es más importante que el espesor de la capa de oxalato. Su eficacia se vuelve distinguible solo durante la conformación.

10 Los ensayos muestran muy claramente que la calidad de la conformación en frío depende sobre todo de la calidad de la capa de oxalato y por consiguiente de la capacidad de cerramiento suficiente, adherencia y espesor de la capa de oxalato. La capa de lubricante a base de polímero o/y copolímero orgánico es de gran eficacia y robustez durante la conformación en frío. La capa de lubricante a base de jabón de estirado mostró también en otros ensayos no representados en detalle en este caso una eficacia muy buena durante la conformación en frío.

15 También en el caso de la capa de lubricante es suficiente en la mayoría de los casos un peso de capa de aproximadamente  $1 \text{ g/m}^2$ . Cuando se trabaja con una capa de oxalato y sin una capa de lubricante, desempeñan los valores de rozamiento elevados un papel decisivo. En algunos casos, una conformación en frío es entonces ya muy posible, en particular con grados de conformación bajos o/y con capas cerradas suficientemente, finamente cristalinas.

20 En total mostraron los ensayos que el uso de nitrato y un agente acelerador a base de guanidina en combinación han conducido a una reducción del consumo y son ideales para la formación de capas de conversión libres de fosfato para la conformación en frío a temperaturas de  $60$  a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos de contacto de  $3$  a  $5$  minutos. A este respecto se mostró que es especialmente adecuado el uso de composiciones de lubricante a base de polímero debido a sus propiedades de deslizamiento excelentes.

25 Resultó que la adición de nitroguanidina como agente acelerador no actúa sin embargo como inhibidor del decapado. Éste ha manifestado - al contrario que en el caso de la fosfatación alcalina, de manganeso y en el caso de la fosfatación al cinc, una acción oxidante y acelera la construcción de la capa de oxalato. Sin embargo se comporta durante la oxalación de manera distinta a la fosfatación y se consume durante la oxalación de manera inusualmente fuerte, mientras que en la fosfatación no se detectó ningún consumo de este agente acelerador. En este sentido, éste no tiene la acción de un inhibidor de decapado, ya que la adición de grandes cantidades de nitroguanidina no conduce a una inhibición de ácido, sino a una construcción acelerada de capa de oxalato, la adición de cantidades adecuadas de nitroguanidina reduce el tiempo de contacto que es necesario para formar una capa de oxalato completamente cerrada y finamente cristalina. Con la inmersión de cuerpos metálicos en la composición de oxalación de acuerdo con la invención eran visibles perlas de gas ascendentes con frecuencia durante aproximadamente de  $5$  a  $10$  minutos, de modo que puede determinarse el tiempo de gasificación a través de los gases. Se mostró en este sentido que al final del tiempo de gasificación, o sea el tiempo de contacto de las superficies metálicas con la composición de oxalación 35 ácida en la oxalación, la capa de oxalato está esencialmente cerrada y está bien configurada. Por tanto existe con el desarrollo de gases durante la oxalación, una señal bien visible desde fuera cuando la oxalación ha conducido a una capa de oxalato bien configurada. Se mostró además que la relación de desgaste por decapado con respecto al peso de capa al final del tiempo de gasificación llega muy próxima al máximo teórico, sin reducir drásticamente el desgaste por decapado. Esto significa que en el caso ideal casi el  $100 \%$  en peso del hierro separado por disolución se deposita estequiométricamente de nuevo como oxalato de hierro sobre a superficie de sustrato. 40

Con respecto al contenido en ácido oxálico resultó en los ensayos que por un intervalo de concentración muy amplio de ácido oxálico de aproximadamente  $1$  a aproximadamente  $500 \text{ g/l}$  se configura una capa de oxalato.

45 Con respecto a la adición de nitroguanidina resultó en los ensayos que este agente acelerador es útil por un intervalo de concentración muy amplio aproximadamente de  $0,08$  a  $20 \text{ g/l}$  con la formación de capa, realizándose la construcción de la capa más rápidamente con concentraciones de nitroguanidina más altas. En este sentido se mostró también que nitroguanidina no actúa como inhibidor de decapado, sino como agente acelerador y que la adición de un inhibidor de decapado a la composición acuosa de acuerdo con la invención no es necesaria.

50 Con respecto a la adición de nitrato resultó en los ensayos que este agente acelerador con nitroguanidina permite una co-aceleración. Este sistema es de más bajo consumo, sin embargo ofrece ventajas totales. Con respecto al contenido de nitrato se mostró además en los ensayos que el uso de altos contenidos en nitrato solo conduce a capas algo más gruesas y fuerza adherente ligeramente más baja. Las calidades de capa adecuadas resultaron solo mediante combinación con nitroguanidina.

55 Con respecto a la combinación de nitrato y nitroguanidina resultó que una relación aproximadamente de  $0,4 \text{ g/l}$  de nitroguanidina con respecto a  $2 \text{ g/l}$  de nitrato permite capas de oxalato especialmente buenas y al mismo tiempo con bajo consumo.

Con respecto al desgaste por decapado resultó en los ensayos que con temperatura creciente o/y con concentración de ácido oxálico creciente aumenta también el desgaste por decapado. Se mostró que el desgaste por decapado en un sistema suficientemente acelerado se encuentra por regla general en una determinada relación con respecto al peso de capa.

5 Con respecto a la formación de capa resultó en los ensayos que es posible una formación de capa con la composición acuosa de acuerdo con la invención en el intervalo de temperatura total de 10 a 90 °C, que sin embargo a temperatura más alta en condiciones por lo demás iguales, tal como igual concentración e igual tiempo de contacto se forma un espesor de capa más grande.

10 Con respecto al peso de capa resultó en los ensayos que el peso de capa aumenta con la temperatura del baño y también puede depender de que esté presente agente acelerador de manera suficiente.

15 Con respecto a la relación de desgaste por decapado BA con respecto a peso de capa SG resultó en los ensayos que ésta debía encontrarse aproximadamente en el intervalo del 30 al 75 %. Con respecto a la fuerza adherente de las capas de oxalato sobre el sustrato metálico resultó en los ensayos que la fuerza adherente se influye positivamente por una relación adecuada de descarga por decapado con respecto a la estructura de capa y en caso de agentes aceleradores no adecuados o su concentración demasiado baja o demasiado alta puede influirse también negativamente.

Con respecto a la formación de lodo resultó en los ensayos que se forma claramente menos lodo que con una fosfatación comparable con esto. La formación de lodo depende mucho del ataque por decapado.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados con una superficie de hierro o acero con un contenido en carbono en el intervalo del 0 al 2,06 % en peso y con un contenido en cromo en el intervalo del 0 a <10 % en peso antes de una conformación en frío, **caracterizado por**

5 **que** al menos un cuerpo moldeado se pone en contacto con una composición ácida acuosa para la formación de una capa de conversión como capa separadora,  
**que** la composición ácida acuosa se ha preparado/se prepara solo con una mezcla de reacción que contiene agua, de 2 a 500 g/l de ácido oxálico calculado como ácido oxálico libre de agua así como

10 a) de 0,01 a 20 g/l de al menos un agente acelerador a base de guanidina calculado como nitroguanidina o/y  
 b) de 0,01 a 20 g/l de al menos un nitrato calculado como nitrato de sodio y

15 **que** el desgaste por decapado de la composición ácida acuosa se encuentra en el intervalo de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, medido mediante determinación gravimétrica según la norma DIN EN ISO 3892,  
**que** el peso de capa de una capa de conversión secada se encuentra en el intervalo de 1,5 a 15 g/m<sup>2</sup>, medido mediante determinación gravimétrica según la norma DIN EN ISO 3892,  
 15 **que** la relación del desgaste por decapado con respecto al peso de capa BA : SG de la capa de conversión secada se encuentra en el intervalo de (0,30 a 0,75): 1,  
**que** la capa de conversión secada forma un revestimiento muy adherente y  
**que** sobre la capa de conversión con una composición de lubricante se aplica una capa de lubricante, en donde la composición de lubricante presenta un contenido de al menos el 5 % en peso de polímeros o/y  
 20 copolímeros orgánicos,  
 y **que** la capa de lubricante se seca,

en donde el al menos un cuerpo moldeado se pone en contacto con la composición ácida acuosa mediante rociado, pulverizado o/e inmersión a una temperatura de 10 a 90 °C.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la superficie de acero está galvanizada o galvanizada con aleación.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la relación de las concentraciones en g/l de ácido oxálico calculado como ácido oxálico libre de agua con respecto a la totalidad de los agentes aceleradores a) y b) calculados como nitroguanidina o/y nitrato de sodio NaNO<sub>3</sub>, de los cuales está presente al menos un agente acelerador, en la composición ácida acuosa para la formación de una capa de conversión o/y el baño se encuentra en el intervalo de 500 : 1 a 2 : 1.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa contiene de 0,001 a 20 g/l de al menos un pigmento inorgánico u orgánico, preferentemente pigmento a base de óxido, polímero orgánico o/y cera.

35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** también se ha añadido/se añade al menos un tensioactivo estable en ácido fuerte a la composición de oxalación, de modo que durante la oxalación se purifica también o/y tiene lugar una purificación y oxalación en un procedimiento en un solo recipiente.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se usa al menos un agente espesante en un contenido en el intervalo de 0,01 a 50 g/l en la composición ácida acuosa de acuerdo con la invención para la formación de una capa de conversión o/y en el baño, calculado como principio activo completamente disuelto o bien como agente espesante completamente disuelto en el baño.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el baño de tratamiento se prepara con un concentrado acuoso líquido, que se prepara/se ha preparado mediante disolución de una cantidad predeterminada de ácido oxálico y dado el caso también mediante adición de agente acelerador, pigmento, tensioactivo o/y agente espesante en agua completamente desalinizada.

45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el baño de tratamiento se prepara con un concentrado en polvo que se prepara mediante frotamiento, mezclado o/y trituración de ácido oxálico en polvo y dado el caso con adición de nitrato disuelto en agua, pigmento para el aumento de la capacidad de flujo, tensioactivo o/y agente espesante.

50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el baño de tratamiento se prepara con un concentrado pastoso que se prepara mediante mezclado de ácido oxálico con agua y dado el caso con adición

de al menos un agente acelerador disuelto en agua, pigmento para el aumento de la capacidad de flujo, tensioactivo o/y agente espesante.

- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como sustrato se oxala una banda, chapa, pedazo de metal, alambre, rollo de alambre, pieza moldeada conformada de manera complicada, un manguito, un perfil, tubo, una chapa redonda, disco, barra, una varilla o/y cilindro de un material de acero antes de la conformación en frío, en donde el sustrato presenta dado el caso una capa de cinc o de aleación de cinc.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los sustratos oxalados se revisten en el procedimiento húmedo en húmedo con una capa de lubricante.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los sustratos oxalados y también revestidos con una capa de lubricante se conforman en frío mediante formación por estiraje y compresión combinada, embutición y estiramiento simultáneo, roscado por laminación, batanado de rosca, estirado con deslizamiento, extrusión en frío, conformación compacta en frío, recalcado en frío, prensado o/y embutición profunda.

Figura 1:

