



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

(21) PI 0718578-2 A2



(22) Data de Depósito: 13/09/2007
(43) Data da Publicação: 11/03/2014
(RPI 2253)

(51) Int.Cl.:
C23C 22/36

(54) Título: SOLUÇÃO DE FOSFATAÇÃO CONTENDO ZR/TI PARA PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE COMPOSTO METÁLICO **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 08/11/2006 DE 10 2006 052 919.7

(73) Titular(es): Henkel Ag & Co. Kgaa

(72) Inventor(es): Frank-Oliver Pilarek, Jan-Willem Brouwer, Jens Krömer, Marc Balzer, Matthias Hamacher, Stephan Winkels

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059628 de 13/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/055726de 15/05/2008

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas, que apresentam superfícies de aço ou aço galvanizado ou aço de liga galvanizada ou alumínio, bem como todas as suas combinações, que abrangem
- 5
- (a) 5-50 g/l de íons fosfato,
 - (b) 0,3 – 3 g/l de íons de zinco (II),
 - (c) no total 1-200 ppm escolhidos a partir de compostos solúveis em água de zircônio e titânio relativo ao elemento zircônio e titânio, em que es-
 - 10 tão presentes exclusivamente um ou mais compostos de zircônio solúveis em água,
 - (d) quantidade de fluoreto livre de 1-400 ppm, medido com um eletrodo sensível a fluoreto,
- caracterizado pelo fato de que o quociente λ correspondente à fórmula (I)

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

- 15 em que F/mM e Me/mM apresentam uma concentração de fluoreto livre (F) ou concentração de zircônio (Me) reduzida à unidade na concentração em mM de pelo menos 4, mas não maior do que 10.

2. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição aquosa apresenta um teor de ácido livre não maior do que 3 pontos e um teor de ácido total não maior do que 26 pontos.
- 20

3. Composição aquosa para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas, cujas superfícies abrangem aço ou aço galvanizado ou aço de liga galvanizada ou alumínio assim como todas as demais combinações desses, que contém
- 25
- (a) 5-50 g/l de íons fosfato,
 - (b) 0,3 – 3 g/l de íons de zinco (II),

(c) no total 1-200 ppm escolhidos a partir de compostos solúveis em água de zircônio e titânio relativo ao elemento zircônio e titânio, em que estão presentes exclusivamente um ou mais compostos de zircônio solúveis em água, (d) quantidade de fluoreto livre de 1-400 ppm, medido com um eletrodo sensível a fluoreto,

caracterizada pelo fato de que

o quociente λ que corresponde à fórmula (I)

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

em que F/mM e Me/mM representam uma concentração reduzida à unidade de fluoreto livre (F) ou concentração de zircônio e/ou concentração de titânio (Me), e correspondem a pelo menos

$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 6, \quad \text{mas não maios do que}$$

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

em que a composição apresenta um teor de ácido livre não maior do que 3 pontos e um teor total de ácido não maior do que 26 pontos.

4. Composição aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o quociente λ correspondente à fórmula (I) para composições que como componente (c) contêm exclusivamente compostos solúveis em água de

(i) zircônio, pelo menos 4,5, de preferência pelo menos 5, mas não mais do que 8;

(ii) titânio, pelo menos 6,5, de preferência pelo menos 7, mas não mais do que 12.

5. Composição aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que ela adicionalmente contém pelo menos uma das seguintes quantidades do mencionado acelerador que se segue:

	0,3 até 4 g/l	íons cloro,
	0,01 até 0,2 g/l	íons nitrito,
	0,05 até 4 g/l	nitroguanidina,
	0,05 até 4 g/l	N-óxido de N-metilmorfolina,
5	0,2 até 2 g/l	íons m-nitrobenzenossulfonato,
	0,05 até 2 g/l	íons m-nitrobenzoato,
	0,05 até 2 g/l	p-nitrofenol,
	1 até 150 mg/l	peróxido de hidrogênio na forma livre ou ligada,
	0,1 até 10 g/l	hidroxilamina na forma livre ou ligada,
10	0,1 até 10 g/l	de um açúcar redutor.

6. Composição aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que essa adicionalmente contém um ou mais das quantidades mencionadas de cátions que se segue:

	0,001 até 4 g/l	manganês (I),
15	0,001 até 4 g/l	níquel (II),
	0,001 até 4 g/l	cobalto (II),
	0,002 até 0,2 g/l	cobre (II),
	0,2 até 2,5 g/l	magnésio (II),
	0,2 até 2,5 g/l	cálcio (II),
20	0,01 até 0,5 g/l	ferro (II),
	0,2 até 1,5 g/l	lítio (I),
	0,02 até 0,8 g/l	tungstênio (VI).

7. Composição aquosa de acordo com uma das reivindicações 2 a 6, caracterizada pelo fato de que a composição aquosa apresenta um teor de ácido livre de 0 pontos, de preferência pelo menos 0,5 pontos, particularmente preferido pelo menos 1 ponto, mas não mais do que 2 pontos, de preferência não mais do que 1,5 pontos, em que o teor total de ácido é de pelo menos 20 pontos, de preferência pelo menos 22, mas não mais do que 24 pontos.

8. Composição aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a composição aquosa apresenta um valor de pH não menor do que 2,2, de preferência não menor do que 2,4, e parti-

cularmente preferido não maior do que 3,6 e particularmente preferido não maior do que 3,2.

9. Processo para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas, que além das superfícies de aço e/ou de aço galvanizado e/ou aço de liga galvanizada também abrangem superfícies de alumínio, caracterizado pelo fato de que as superfícies metálicas limpas e desengorduradas são colocadas em contato com uma composição aquosa como definida em uma das reivindicações 1 a 8.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que as superfícies metálicas tratadas desta forma, onde está presente uma camada de fosfato cristalina com um revestimento de camada de 0,5 – 4,5 g/m² em superfícies de aço, de aço galvanizado, e de aço de liga galvanizada e uma camada de conversão não cristalina nas superfícies de alumínio, são revestidas com uma laca de eletro imersão em uma outra etapa de processo, com ou sem uma etapa de enxágüe com água entre elas.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações de 9 a 10, caracterizado pelo fato de que após a colocação em contato das superfícies metálicas com uma composição aquosa como definida em uma das reivindicações 1 a 8, torna-se desnecessário um pós enxágüe passivador.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 10, caracterizado pelo fato de que, após a colocação em contato das superfícies metálicas com uma composição aquosa como definida em uma das reivindicações 1 a 8, ocorre um pós enxágüe passivador com ou sem uma etapa intermediária de enxágüe com água.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o enxágüe posterior passivador apresenta um valor de pH na faixa de 3,5 até 5,5 e esse contem no total 200 até 1500 ppm de complexo de flúor de zircônio e/ou titânio relativo ao elemento zircônio e/ou titânio, e opcionalmente 10 até 100 ppm de íons cobre (II).

14. Processo para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas, que abrangem além de superfícies de aço, e/ou aço gal-

vanizado, e/ou ligas de aço galvanizada também abrangem superfícies de alumínio, caracterizado pelo fato de que

(A) as superfícies metálicas limpas e desengorduradas são colocadas em contato com uma composição aquosa contendo

- 5 (a) 5-50 g/l de íons fosfato,
 (b) 0,3-3 g/l de íons de zinco (II)
 (c) no total 1-200 ppm de um ou mais compostos solúveis em água de zircônio e/ou titânio relativo ao elemento zircônio e/ou titânio,
 (d) uma quantidade de fluoreto livre de 1-400 ppm medido com um
 10 eletrodo sensível a fluoreto,
 em que o quociente λ relativo à fórmula (I)

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

em que F/mM e Me/mM representam, respectivamente, a unidade de concentração em mM de fluoreto livre reduzido (F), respectivamente concentração de zircônio reduzido e/ou titânio reduzido (Me), pelo menos

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

- 15 É pelo menos

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

mas não mais do que

- (B) são submetidas, com ou sem uma etapa intermediária de enxágue com água, a um pós-enxágue passivador contendo no total 200 até
 20 1500 ppm de complexo de flúor de zircônio e/ou titânio, relativo ao elemento zircônio e/ou titânio e, opcionalmente, 10 até 100 ppm de íons de cobre (II), em que o pós enxágüe passivador apresenta um valor de pH na faixa de 3,5 até 5,5, e

(C) são revestidas com uma tinta de eletroimersão, com ou sem uma etapa intermediária de enxágüe de água

15. Processo para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas, que além de superfícies de aço e/ou aço galvanizado, e/ou aço de liga galvanizada também abrange superfícies de alumínio, caracterizado pelo fato de que são colocadas em contato:

(A) as superfícies metálicas limpas e desengorduradas com uma composição aquosa contendo

- (a) 5-50 g/l de íons fosfato,
- 10 (b) 0,3-3 g/l de íons de zinco (II)
- (c) no total 1-200 ppm de um ou mais compostos solúveis em água de zircônio e/ou titânio relativo ao elemento zircônio e/ou titânio,
- (d) uma quantidade de fluoreto livre de 1-400 ppm medido com um eletrodo sensível a fluoreto,
- 15 em que o quociente λ relativo à fórmula (I)

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

em que F/mM e Me/mM apresentam a unidade da concentração em mM de fluoreto livre (F) reduzida, ou concentração de zircônio e/ou concentração de titânio (Me) reduzidas,

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

mas não maior do que
$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 14$$

(B) e com ou sem uma etapa de enxágüe intermediária, mas sem um enxágüe passivador subsequente à etapa (A), o revestimento da superfície metálica tratada de acordo com a etapa (A) ocorre com uma pintura de eletroimersão.

20

16. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 e 15, caracterizado pelo fato do quociente λ relativo à fórmula (I) para a composição aquosa na etapa (A), que como componente (c) contém exclusivamente compostos aquosos de

- 5 (i) zircônio, é de pelo menos 4,5, de preferência pelo menos 5, mas não mais do que 8;
 (ii) titânio, é de pelo menos 6,5, de preferência pelo menos 7, mas não mais do que 12.

10 17. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que a composição aquosa na etapa (A) adicionalmente contém pelo menos uma das seguintes quantidades do acelerador denominado a seguir:

- | | | |
|----|------------------|--|
| | 0,3 até 4 g/l | íons cloro, |
| | 0,01 até 0,2 g/l | íons nitrito, |
| 15 | 0,05 até 4 g/l | nitroguanidina, |
| | 0,05 até 4 g/l | N-óxido de N-metilmorfolina, |
| | 0,2 até 2 g/l | íons m-nitrobenzenossulfonato, |
| | 0,05 até 2 g/l | íons m-nitrobenzoato, |
| | 0,05 até 2 g/l | p-nitrofenol, |
| 20 | 1 até 150 mg/l | peróxido de hidrogênio na forma livre ou ligada, |
| | 0,1 até 10 g/l | hidroxilamina na forma livre ou ligada, |
| | 0,1 até 10 g/l | de um açúcar redutor. |

25 18. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 a 17, caracterizado pelo fato de que a composição aquosa na etapa (A) adicionalmente contém uma ou mais das quantidades de cátions a seguir mencionadas:

- | | | |
|----|-------------------|----------------|
| | 0,001 até 4 g/l | manganês (I), |
| | 0,001 até 4 g/l | níquel (II), |
| | 0,001 até 4 g/l | cobalto (II), |
| 30 | 0,002 até 0,2 g/l | cobre (II), |
| | 0,2 até 2,5 g/l | magnésio (II), |
| | 0,2 até 2,5 g/l | cálcio (II), |

0,01 até 0,5 g/l ferro (II),
0,2 até 1,5 g/l lítio (I),
0,02 até 0,8 g/l tungstênio (VI).

19. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 a 18,
5 caracterizado pelo fato de que a composição aquosa na etapa (A) apresenta um teor de ácido livre de 0 pontos, de preferência pelo menos 0,5 pontos, particularmente preferido pelo menos 1 ponto, mas não mais do que 3 pontos, de preferência não mais do que 2 pontos e particularmente preferido não mais do que 1,5 pontos, e um teor ácido total de pelo menos 20 pontos, de
10 preferência pelo menos 22 pontos, mas não mais do que 26 pontos, e de preferência não mais do que 24 pontos, em que é mantida uma temperatura da composição aquosa na faixa de 20 até 65°C.

20. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 a 19,
caracterizado pelo fato de que a composição aquosa na etapa (A) apresenta
15 um valor de pH não menor do que 2,2, de preferência não menor do que 2,4, e particularmente preferido não menor do que 2,6, mas não maior do que 3,8, de preferência não maior do que 3,6 e particularmente preferido não maior do que 3,2, em que é mantida uma temperatura na faixa de 20 até 65°C.

21. Processo de acordo com uma das reivindicações 14 a 20,
caracterizado pelo fato de que este tipo de superfície metálica tratada se-
gundo a etapa (A) apresenta uma camada de fosfato cristalina que cobre a
superfície com um revestimento de camada de 0,5 – 4,5 g/m² na superfície
de aço, aço galvanizado e aço de liga galvanizada e uma camada de con-
25 versão não cristalina nas superfícies de alumínio.

22. Peça metálica contendo superfícies de aço e/ou aço galvani-
zado e/ou ligas de aço galvanizado, onde desde que esteja disponível tanto
as superfícies de aço como também as superfícies de aço galvanizadas e
superfícies de aço de ligas galvanizadas são revestidas com uma camada
30 de fosfato cristalina que cobre a superfície e com um peso de camada de 0,5
até 4,5 g/m², enquanto na superfície de alumínio é formada uma camada de
conversão não cristalina, caracterizada pelo fato de que a peça metálica foi

previamente tratada por um processo como definido em uma das reivindicações 9 a 21.

23. Emprego de uma peça metálica como definida na reivindicação 22, na indústria de carrocerias na produção de automóveis, na indústria naval, na indústria de construção civil, assim como para a preparação de
5 aparelhos eletro-domésticos da linha branca.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"SOLUÇÃO DE FOSFATAÇÃO CONTENDO ZR/Ti PARA PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE COMPOSTO METÁLICO"**.

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa e a um
5 processo para tratamento de conversão anti-corrosão de superfícies metálicas. A composição aquosa é particularmente apropriada para o tratamento de diferentes materiais metálicos, que são adicionados às estruturas do composto, entre outros de aço, ou de aço galvanizado, ou suas ligas, bem como as demais combinações desses materiais, em que a estrutura do
10 composto é composta pelo menos parcialmente de alumínio ou suas ligas. Quando no decorrer do texto, fala-se posteriormente de "alumínio", estão incluídas aí sempre ligas que consistem de mais de 50 % de átomo de alumínio. Dependendo da condução do processo, as superfícies metálicas da estrutura do composto, tratadas de acordo com a invenção, podem ser re-
15 vestidas homogeneamente com excelentes propriedades de adesão em um laqueamento por imersão que se segue, de modo que pode-se prescindir de uma passivação posterior das superfícies metálicas tratadas por conversão. A clara vantagem da composição aquosa de acordo com a invenção para tratamento de superfícies metálicas consiste no revestimento seletivo de di-
20 ferentes superfícies metálicas com uma camada de fosfato cristalina, no caso de superfícies de aço ou aço galvanizado ou suas ligas, e uma camada de conversão não cristalina neste tipo de superfícies de alumínio, que resultam em uma excelente passivação das superfícies metálicas e uma suficiente adesão da tinta para um laqueamento aplicado a seguir. O emprego da
25 composição aquosa de acordo com a invenção possibilita assim um processo de etapa única para pré-tratamento de proteção anticorrosivo de superfícies metálicas adicionadas à estrutura do composto.

No campo particularmente relevante para a presente invenção da produção de automóveis são empregados crescentemente diversos materi-
30 ais metálicos e adicionados nas estruturas do composto. Na indústria de carrocerias são empregados, assim como antes, principalmente os mais diferentes aços devido às propriedades específicas de seus materiais metálicos

também crescentemente mais leves, e que são particularmente importantes para uma grande redução do peso da carroceria como um todo. O teor médio de alumínio na carroceria dos automóveis subiu nos últimos anos de 6 kg no ano de 1998 para 26 kg no ano de 2002, e um outro aumento para
5 cerca de 50 kg é prognosticado para o ano de 2008, o que correspondeu a uma fração em peso bruto de cerca de 10% na carroceria de um automóvel típico da classe média. Levando em conta essa evolução, vale desenvolver novos conceitos para proteção de carrocerias ou desenvolver ainda mais processos e composições para tratamento de proteção anticorrosivo da car-
10 roceria bruta.

Em banhos de fosfatação convencionais o enriquecimento de íons de alumínio na solução de banho leva a uma grande piora do processo de fosfatação, particularmente da qualidade da camada de conversão. A formação de uma camada de fosfato cristalina homogênea em superfícies de
15 aço é inibida na presença de cátions de alumínio trivalentes. Íons de alumínio atuam, portanto, como venenos de banho na fosfatação e devem ser eficazmente mascarados em um tratamento padrão de carrocerias que apresentam superfícies parciais de alumínio, através de aditivos apropriados. Um mascaramento apropriado dos íons de alumínio pode ser obtido através da
20 adição de íons fluoreto ou complexos de flúor, por exemplo SiF_6^{-2} , como divulgado na US 5. 683. 357. Dependendo da força do ataque da decapagem através da introdução adicional de íons fluoreto, aluminatos de hexaflúor podem ser precipitados da solução de banho, por exemplo, na forma de criolita, o que contribui em grande escala para formação de lama no banho de fosfa-
25 tação, dificultando assim visivelmente a processabilidade da fosfatação. Além disso, a formação de uma camada de fosfato na superfície de alumínio ocorre apenas a elevadas taxas de decapagem, portanto, em uma concentração relativamente elevada de íons fluoreto livres. O controle de parâmetros de banho definidos, em particular do teor de fluoreto livre, é assim de
30 grande significado para uma proteção suficiente contra corrosão e uma boa adesão de tinta. Uma fosfatação insuficiente das superfícies de alumínio exige sempre uma pós-passivação em uma etapa de processo subsequente.

Ao contrário, locais de perturbação ótica, após uma camada de base de tinta bem sucedida, são causados por uma camada de fosfato não homogênea-mente precipitada e basicamente não são corrigíveis.

5 A fosfatação conjunta de peças de aço e/ou aço galvanizado com peças de alumínio na estrutura do composto também é visível, e é somente executável em outras etapas de processo com o controle exato dos parâmetros do banho, bem como na respectiva pós-passivação. O conseqüente esforço técnico de controle associado a isto pode tornar necessário que solu-
10 ções contendo fluoreto sejam dosadas e armazenadas em de instalação se- parados da própria fosfatização. Adicionalmente os elevados custos de ma- nutenção e de tratamento dos efluentes para os sais de aluminato de hexa- fluor precipitados reduzem a eficiência e pioram a produção total de uma tal instalação.

Assim há uma necessidade de um processo mais aperfeiçoado
15 de pré tratamento de peças constituintes mais complexas, como por exem- plo carrocerias de automóveis, que além de peças de alumínio contêm pe- ças de aço e opcionalmente aço galvanizado. Como resultado do pré- tratamento total deve ser preparada, em todas as superfícies metálicas pre- sentes, uma camada de conversão ou uma camada de passivação, que é
20 apropriada como uma camada de base de tinta anticorrosiva, particularmen- te para um eletrolaqueamento catódico por imersão.

No estado da técnica são conhecidos diversos processos de pré- tratamento em duas etapas, que como conceito geral opcionalmente consis- tem da precipitação de uma camada de fosfato cristalino nas superfícies de
25 aço e superfícies de aço galvanizado ou ligas galvanizadas na primeira eta- pa, e passivação das superfícies de alumínio em uma segunda etapa subse- quente. Esses processos são divulgados nos pedidos de patente WO 99/12661 e WO 02/066702. Basicamente o processo é de tal modo disposto, que em uma primeira etapa ocorre uma fosfatização seletiva das superfícies
30 de aço ou de aço galvanizado, que também permanecem na pós-passivação em uma segunda etapa de processo, enquanto nas superfícies de alumínio não são formados cristais de fosfato, que no laqueamento por imersão sub-

sequente podem se ressaltar na tinta (laca). Estes tipos de "ninhos de cristal" nas superfícies de alumínio, que são incluídos em uma base de laca subsequente, apresentam uma falta de homogeneidade no revestimento, que não só perturbam a impressão visual das superfícies laqueadas como também podem provocar danos pontuais na laca e, como tal, devem ser in-

5 condicionalmente evitadas.

O estado da técnica, sobre o qual este ensinamento está estruturado, refere-se a um processo que é descrito no pedido de patente alemão aberto à inspeção pública DE 10322446 e, como anteriormente discutido, atinge uma seletividade suficiente no revestimento das diversas superfícies de material. A DE 10322446 refere-se a uma fosfatação convencional e a complementa com compostos de zircônio e de titânio solúveis em água, em que está presente uma determinada quantidade de fluoreto livre, porém não maior do que 5000 ppm. Do ensinamento da DE 10322446 pode-se deduzir que é empregada uma solução de fosfatização deste tipo contendo zircônio e/ou titânio no tratamento de conversão de superfícies metálicas, que pelo menos consistem parcialmente de alumínio, o que possibilita apenas a precipitação de uma camada de passivação não cristalina nas superfícies de alumínio, em que a massa por superfície de cristais de fosfato individualmente precipitados não é maior do que $0,5 \text{ g/m}^2$.

Além disso, a DE 10322446 ensina que no caso de emprego de solução de fosfatização, nas quais o teor total de zircônio e/ou titânio está em uma faixa de 10 até 1000 ppm, de preferência de 50 até 250 ppm, pode se prescindir de uma pós-passivação tanto das superfícies metálicas fosfatadas como também das superfícies de alumínio.

No caso de se seguir o ensinamento da DE 10322446 e os exemplos de execução lá indicados, então o processo de etapa única de um tratamento de conversão de superfícies metálicas, que pelo menos parcialmente apresentam superfícies de alumínio, é realizado com teores elevados constantes de fluoreto, o que ocasiona uma elevada taxa de decapagem e assim uma introdução maciça de íons alumínio na solução do banho. O dis-

toriamente por uma formação elevada de lama no banho de fosfatação, tem que ser superado. Além disso, neste tipo de peças tratadas por conversão podem permanecer partículas de aluminato sedimentadas, que após precipitação da laca de base causam uma impressão ótica negativa dos constituintes pintados ou também prejudicam a aderência da tinta e capacidade de resistência mecânica da tinta.

É tarefa da presente invenção, portanto, identificar aquelas condições, entre elas uma solução de banho à base do ensinamento da DE 10322446 para tratamento de conversão de superfícies metálicas acrescentadas na estrutura do composto que, além das superfícies de aço e das superfícies de aço galvanizadas apresentam pelo menos parcialmente superfícies de alumínio, é apropriada para preparar uma camada de conversão homogênea fechada em todas as superfícies, que permite um revestimento imediatamente subsequente sem uma pós-passivação intermediária com uma tinta de imersão orgânica e elimina os problemas técnicos anteriormente mencionados com uma taxa de decapagem super elevada.

A presente invenção refere-se, portanto, a uma composição aquosa para tratamento de conversão protetor contra corrosão de superfícies metálicas, que abrange superfícies de aço ou aço galvanizado, ou aço de liga galvanizada ou de alumínio, assim como as demais combinações que apresentam

- (a) 5-50 g/l de íons fosfato,
- (b) 0,3 – 3 g/l de íons de zinco (II),
- (c) no total 1-200 ppm de um ou mais compostos de zircônio e/ou titânio solúveis em água relativo ao elemento zircônio e/ou titânio, caracterizado pelo fato de que na composição aquosa adicionalmente se apresenta uma quantidade de fluoreto livre de 1-400 ppm, medido com um eletrodo sensível a fluoreto.

Para assegurar com essa composição de banho uma taxa de decapagem mínima, que é determinada pelo teor de íons fluoreto livres, e concomitantemente uma fosfatação seletiva do aço e/ou superfícies de aço galvanizadas e/ou com ligas galvanizadas, em que as superfícies de alumínio

obtêm apenas uma camada não cristalina de zircônio e/ou uma camada passiva à base de titânio, a concentração dos íons fluoreto não independente da concentração dos compostos de zircônio e/ou de titânio deveria ser otimizada.

- 5 De acordo com a invenção pode ser identificado um quociente λ característico para as propriedades de passivação da composição aquosa relativo à seguinte fórmula (I):

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

- 10 em que R/mM e Me/mM representam a concentração de fluoreto livre (F) reduzida ou a concentração de zircônio e de titânio (Me) reduzida para a unidade da concentração em mM (10^{-3} moles/l). Para uma composição aquosa da presente invenção que contem exclusivamente zircônio como componente (c), o quociente λ deveria ser de pelo menos 4, ou no caso de uma
15 composição aquosa contendo exclusivamente titânio como componente (c), ser de pelo menos 6. Para composições aquosas que contêm ambos os componentes (c) de acordo com a invenção, portanto compostos de zircônio e de titânio, o quociente λ de acordo com a fórmula geral (I) não deveria ser menor do que

$$20 \frac{\text{Zr}/\text{mM} \dots \dots \dots \cdot 4 + \frac{\text{Ti}/\text{mM} \cdot 6}{\text{Zr}/\text{mM} + \text{Ti}/\text{mM}}}$$

- Se esses valores estiverem abaixo dos mínimos indicados anteriormente de acordo com a invenção para os quocientes, a formação da camada de conversão desloca-se nas superfícies de aço e/ou superfícies de
25 aço galvanizado em favor de uma passivação à base de zircônio e/ou de titânio, e não é mais garantida uma precipitação mais homogênea e mais fechada das camadas de fosfato. Ao contrário, com valores λ crescentes, com uma taxa de decapagem crescente equivalente, novamente a fosfatação das superfícies de alumínio é favorecida e podem formar os denominados "ninhos de cristal", que são indesejados tendo em vista a primeira de-
30 mão base para a tinta subsequente.

São obtidas ótimas faixas para os quocientes λ , para uma passivação homogênea de todas as superfícies metálicas no sentido da invenção, assim como é mantida uma taxa de decapagem aceitável, e portanto ocorre uma produção aceitável de íons de alumínio na solução de decapagem, e no caso descrito a seguir:

O quociente λ de acordo com a invenção deveria conter como componente (c), para composições aquosas, exclusivamente compostos solúveis em água de

(i) Zircônio, pelo menos 4, de preferência no mínimo 4,5 e particularmente preferido pelo menos 5, mas não mais do que 10 e de preferência não mais do que 8;

(ii) Titânio, pelo menos 6, de preferência pelo menos 6,5 e particularmente preferido pelo menos 7, mas não mais do que 14 e de preferência não mais do que 12;

(iii) Tanto zircônio como também titânio, não maior do que

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

O teor de fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção é, assim, potenciometricamente determinado com o auxílio de um eletrodo de vidro sensível a fluoreto. Uma apresentação detalhada do método de medição, a calibragem e a execução do teste para determinação da concentração de fluoreto livre, encontram-se na descrição dos exemplos de execução da presente invenção.

O emprego de compostos de zircônio fornecidos nas mais diferentes formas de execução da presente invenção produziu resultados tecnicamente melhores do que o emprego de compostos de titânio, e é portanto preferido. Por exemplo, podem ser empregados os ácidos complexos de flúor ou seus sais.

A composição aquosa de acordo com a invenção para o tratamento de conversão anticorrosivo pode além de 0,3 até 3 g/l de Zn (II) e 5 até 40 g/l de íons fosfato, assim como

1 até 200 ppm de um ou mais compostos solúveis em água de zircônio e/ou titânio relativo ao elemento zircônio e/ou titânio, também conter pelo menos um dos seguintes aceleradores:

- 0,3 até 4 g/l de íons cloro,
- 5 0,01 até 0,2 g/l de íons nitrito,
- 0,05 até 4 g/l de nitroguanidina,
- 0,05 até 4 g/l de N-óxido de N-metilmorfolina,
- 0,2 até 2 g/l de íons m-nitrobenzenossulfonato,
- 0,05 até 2 g/l de íons m-nitrobenzoato,
- 10 0,05 até 2 g/l de p-nitrofenol,
- 1 até 150 mg/l de peróxido de hidrogênio na forma livre ou ligada,
- 0,1 até 10 g/l de hidroxilamina na forma livre ou ligada,
- 0,1 até 10 g/l de um açúcar redutor.

- Estes tipos de aceleradores são comuns no estado da técnica
- 15 como componentes de banhos de fosfatação e cumprem a tarefa de "capturadores de hidrogênio", visto que eles oxidam imediatamente o hidrogênio gerado pelo ataque ácido e à superfície metálica, e assim são eles mesmo reduzidos. A formação de uma camada de fosfato de zinco cristalina homogênea é essencialmente facilitada pelo acelerador, que facilita a formação de
 - 20 hidrogênio na forma gasosa na superfície metálica.

Proteção anti-corrosiva e de adesão de tinta das camadas de fosfato de zinco cristalinas produzidas por uma composição aquosa de acordo com a invenção, são melhoradas de acordo com a experiência quando adicionalmente está contido um ou mais dos cátions que seguem:

- 25 0,001 até 4 g/l de manganês (I),
- 0,001 até 4 g/l de níquel (II),
- 0,001 até 4 g/l de cobalto (II),
- 0,002 até 0,2 g/l de cobre (II),
- 0,2 até 2,5 g/l de magnésio (II),
- 30 0,2 até 2,5 g/l de cálcio (II),
- 0,01 até 0,5 g/l de ferro (II),
- 0,2 até 1,5 g/l de lítio (I),

0,02 até 0,8 g/l de tungstênio (VI).

A concentração de zinco está, de preferência, na faixa entre cerca de 0,3 e cerca de 2g/l, e particularmente entre cerca de 0,8 e cerca de 1,4 g/l. Teores mais elevados de zinco não trazem vantagens significativas para o tratamento de conversão com a composição aquosa de acordo com a invenção mas produzem, por outro lado, uma elevada ocorrência de lama no tratamento de banho. Elevados teores de zinco podem então ocorrer, todavia, em um banho de tratamento em operação, quando superfícies principalmente galvanizadas são fosfatadas, e assim zinco adicional é introduzido no banho de tratamento através da remoção pela decapagem. Composições aquosas para tratamento de conversão, que além de íons de zinco contêm tanto manganês como também íons níquel, são conhecidas como soluções de fosfatação de tricátions, pelos especialistas no campo da fosfatação, e também são bem apropriadas no quadro da presente invenção. Um teor usual de até 3 g/l de nitrato na fosfatação, também facilita a formação de uma camada de fosfato cristalina homogênea e fechada nas superfícies de aço, aço galvanizado e superfícies de aço de ligas galvanizadas.

Adicionalmente também podem ser adicionados ânions de silicato de hexaflúor da composição aquosa para tratamento de conversão anticorrosivo, já que esses possibilitam a complexação de cátions de alumínio trivalentes introduzidos na solução de banho, de modo que a fosfatação e a denominada "formação de cristas" são otimizadas. Sob "formação de cristas" é impedida uma elevada taxa de decapagem que ocorre pontualmente na superfície, ligada à precipitação de fosfato de zinco amorfo, branco, em substratos galvanizados.

Um outro parâmetro importante da composição aquosa para o tratamento de conversão de acordo com a invenção é seu teor de ácidos livres e o ácido total. Ácidos livres e o ácido total apresentam um parâmetro de regulação importante para os banhos de fosfatação, já que eles são uma medida para o ataque de decapagem no ácido e indicam a capacidade de tamponamento da solução de tratamento e possuem uma respectiva grande influência obtenível no peso da camada. Para a presente invenção, a solu-

ção de tratamento aquosa de preferência possui um teor de ácido livre classificado, respectivamente em uma preferência crescente, de pelo menos 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1 pontos mas não mais do que 3; 2,5; 2; 1,5 pontos. O termo ácido livre é usual para o especialista no campo da fosfatação. O método de determinação específico para essa invenção, para verificação do teor de ácido livre ou do teor total de ácido, é indicado na parte dos exemplos. O valor do pH da solução de tratamento aquosa, com preferência respectivamente crescente, assim não é menor do que 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 entretanto também não é maior do que 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.

O emprego da composição aquosa de acordo com a invenção para tratamento de conversão de estruturas compostas acrescentadas aos materiais metálicos, que apresentam pelo menos parcialmente também superfícies de alumínio, ocorre após limpeza e desengorduramento das superfícies através da contactação das superfícies com a composição aquosa de acordo com a invenção, por exemplo, pelo processo de borrifo ou de imersão, a temperaturas de banho na faixa de 20-65°C para um intervalo de tempo típico ajustado à convecção na instalação de banho e para a composição da estrutura do composto a ser tratado. Imediatamente após um tal processo de imersão usualmente encadeia-se uma etapa de lavagem com água tratada ou água totalmente dessalinizada, em que, após o processamento da água de lavagem enriquecida com componentes da solução de tratamento, pode ser executado um refluxo parcial dos componentes da água de lavagem na solução de decapagem de acordo com a invenção. Com ou sem essa etapa de lavagem, as superfícies metálicas da estrutura do composto tratadas desta forma podem estar fornidas de uma outra laca de base, de preferência uma laca de eletroimersão orgânica.

Alternativamente a esse processo de etapa única para o tratamento de conversão de superfícies de composto metálico na estrutura do composto com uma solução de tratamento de acordo com a invenção, pode ocorrer, em uma outra etapa com ou sem etapas de lavagem intermediárias, uma pós-passivação das superfícies metálicas fosfatadas e/ou passivadas com uma composição aquosa, que contém pelo menos 200 até 1500 ppm de

complexo de flúor de zircônio e/ou titânio relativo ao elemento zircônio e/ou titânio e opcionalmente 10 até 100 ppm de íons cobre (II). O valor do pH de uma tal solução de pós-passivação situa-se na faixa de 3,5 até 5,5.

5 Uma estrutura composta tratada por conversão respectivamente a esse processo adicionada, entre outros, a peças de aço, e/ou aço galvanizado, e/ou ligas galvanizadas, assim como peças de alumínio, apresenta em suas superfícies metálicas, nas quais foi formada uma camada de fosfato de zinco cristalina, pesos de camada da fosfatação de 0,5 até 4,5 g/m².

10 As superfícies metálicas, que podem ser tratadas com a composição aquosa de acordo com a invenção para formação de uma camada de conversão, são de preferência aço, aço galvanizado e aço de liga galvanizada assim como alumínio e ligas de alumínio com um teor de ligas menor do que 50 de átomos%, em que como outros constituintes de liga interessam silício, magnésio, cobre, manganês, zinco, cromo, titânio e níquel. A superfície metálica ou pode consistir exclusivamente de um composto metálico ou
15 de uma combinação qualquer dos compostos mencionados na estrutura composta.

O composto metálico tratado por conversão da presente invenção, e respectivamente constituintes e estruturas compostas, têm emprego
20 no acabamento de automóveis na indústria automobilística, na construção de carrocerias, na indústria naval, na construção civil, assim como na preparação de aparelhos eletrodomésticos da linha branca.

Exemplos

25 A composição aquosa de acordo com a invenção e as respectivas sequências de processo para o tratamento de conversão de superfícies metálicas foi verificado em chapas de testes de aço laminadas a frio (CRS ST1405, fábrica Sidca), aço galvanizado por imersão de fusão (HDG, fábrica Thyssen) e alumínio (AC 120).

30 Na Tabela 1 é reproduzida a sequência de processo para o tratamento das chapas de teste de acordo com a invenção, a princípio como ela é usual também no acabamento da carroceria de automóveis. Para pré-tratamento as chapas são alcalinamente limpas e desengorduradas e, após

uma etapa de lavagem com uma solução ativa contendo fosfato de titânio, preparadas para o tratamento de conversão de acordo com a invenção. Aqui são empregados produtos comercialmente usuais do reivindicante: Ridoline® 1569 A, Ridosol® 1270, Fixodine® 50 CF.

5 A pontuação do ácido livre é determinada pelo fato de diluir-se 10 ml de amostra de banho em 50 ml e titrar-se com lixívia de sódio 1,0 N até um valor de pH de 3,6. O consumo em ml de lixívia de sódio produz a pontuação. Respectivamente determina-se o teor de ácido total, no qual titra-se até um valor de pH de 8,5.

10 O teor de fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção para tratamento de conversão é determinada com o auxílio de uma cadeia de medição potenciométrica (inoLab pH/nível de íon 3, fábrica WTW). A cadeia de medição contém um eletrodo de vidro sensível a fluoreto (F501, fábrica WTW) e um eletrodo de referência (R503, fábrica WTW). Para a cali-
15 bração de dois pontos ambos os eletrodos são imersos juntos, sucessivamente, nas soluções de calibragem com um teor de 100 ppm e 1000 ppm, preparadas a partir do padrão fluoreto Titrisol® da fábrica Merck sem aditivo tamponador. Os valores de medição resultantes são correlacionados com o respectivo teor de fluoreto "100" ou "10000" e lidos no aparelho medidor. A
20 inclinação do eletrodo de vidro é então indicada no aparelho medidor em mV por dezena do teor de íons fluoreto em ppm e situa-se tipicamente entre – 55 e – 60 mV. O teor de fluoreto em ppm pode assim ser determinado diretamente por imersão de ambos os eletrodos na solução de banho, de acordo com a invenção, entretanto resfriada.

25 Tabela 1: etapa de processo para tratamento de conversão de alumínio (AC 120), CRS ST1405 (Sidca) e HDG (Thyssen)

Etapas de processo	1. Limpeza alcalina	2. Etapa de enxágue	3. Ativação	4. Fosfatação	5. Etapa de enxágue	6. Secagem
Preparado	4,0 % de Ridoline 1569 A 0,2 % de Ridosol 1270	Água totalmente dessalinizada* ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	0,08 % de Fixodine 50 CF em água totalmente dessalinizada	Zn: Mn: Ni: Zr: PO ₄ : NO ₃ : SiF ₆ : livre de F NO ₂ : FS(pH 3,6): GS(pH 8,5)	Água totalmente dessalinizada* ($k < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)	Secagem com ar comprimido, em seguida estufa de secagem
Valor do pH	10,8					
Temperatura	58°C	cerca de 20°C	cerca de 20°C	51°C	cerca de 20°C	cerca de 50°C
Duração do tratamento	4 minutos	1 minuto	45 segundos	3 minutos	1 minuto	*60 minutos

FS (pH 3,6)/ Gs (pH 8,5):

Ácido livre/ Ácido total indicado nos pontos de acidez relativo ao consumo de lixívia de sódio 0,1 N em ml até a obtenção de um valor de pH de 3,6 (FS) ou 8,5 (GS) em um volume de banho extraído de 10 ml e diluído em uma proporção de 1:5.

*No processo técnico água totalmente dessalinizada é igualmente injetada para a etapa de enxágue, entretanto ela é parcialmente reciclada e para tanto é constantemente preparada. Um enriquecimento de sais é assim tolerado em uma determinada dimensão, de modo que, de acordo com a técnica do processo, valores de condutividade específicos mais elevados do que $1 \mu\text{Scm}^{-1}$ da água de enxágue são usuais.

Na tabela 2 estão documentadas as taxas de decapagem para o substrato de alumínio dependendo da concentração de fluoreto livre e zircônio para uma sequência de processo de acordo com a tabela 1. A taxa de decapagem sobe, de acordo com o esperado, com qualquer elevação da concentração de fluoreto. Surpreendentemente, a taxa de decapagem em alumínio é visivelmente reduzida a 50 ppm e, no caso de uma concentração

de fluoreto livre de 30 até 55 ppm, a taxa de decapagem perante uma composição aquosa para tratamento de conversão, que não contem zircônio, é reduzida em torno de 50%.

Tabela 2:

Taxa de decapagem em g/m^2 em alumínio (AC 120) que depende da concentração de zircônio e fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção

		Concentração de Fluoreto livre			
		F/ppm			
		30	55	80	100
Concentração de zircônio Zr/ppm	0	0,90	1,03	-	1,17
	10	0,95	1,07	-	1,20
	20	0,79%	1,00	1,03	1,06
	30	0,58%	0,80	0,88	0,95
	40	0,47%	0,62	0,73	0,85
50		0,44%	0,50%	-	0,75

% Nessas combinações das concentrações de fluoreto livre e zircônio, o valor de λ da taxa de decapagem determinada por diferença de pesagem do substrato limpo e desengordurado e do substrato tratado por conversão de acordo com a Tabela 1 após dissolução da camada de conversão em HNO_3 65% em peso a 25°C por 15 minutos.

- Concomitantemente, como pode ser visto na tabela 3 através de
- 5 aumentos sucessivos da concentração de zircônio a conversão da superfície de alumínio pode ser modificada de uma fosfatização pura em favor de uma passivação à base de zircônio. A uma concentração de 55 ppm em fluoreto livre são necessário apenas 10 ppm de zircônio para impedir quase que to-
- 10 talmente a formação de uma camada de fosfato de zinco cristalina na superfície de alumínio, que nem cobre a superfície de modo homogêneo nem de modo fechado. Além disso, pode ser deduzido da tabela 3 que camadas de fosfato de zinco homogêneas e fechadas só são formadas em teores de fluoreto livre de aproximadamente 100 ppm e em soluções de tratamento total-

mente livres de zircônio, em que deve ser levada em consideração uma elevada taxa de decapagem do substrato de alumínio (tabela 2).

Tabela 3:

Peso da camada em g/m^2 em alumínio (AC 120) dependendo da concentração de zircônio e fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção

		Concentração de Fluoreto livre F/PPM			
		30	55	80	100
Concen- tração de zircônio Zr/PPM	0	2,20 ZPh n.i.O. 0,32 Pi.O.	3,00/<1,5* ZPh n.i.O. 0,40/12,0* Pi.O.	- - -	3,80 ZPh i.O. 0,74 Pi.O.
	10	0,32% Pi.O.	0,40/27,9* Pi.O.	0,45 Pi.O.	0,48 Pi.O.
	20	0,33% Pi.O.	0,47/37,0* Pi.O.	0,53 Pi.O.	0,56 Pi.O.
	30	0,27% Pi.O.	0,39/44,0* Pi.O.	0,49 Pi.O.	0,62 Pi.O.
	40	0,33% Pi.O.	0,37%/37,0* Pi.O.	-	0,60 Pi.O.
	50				

*Camada de zircônio em g/m^2 medida por análise de fluorescência em raio X (RFA) em chapas, que em uma

% Nessas combinações das concentrações de fluoreto livre e zircônio, se situa o valor de λ

ZPh: camada de fosfato de zinco

P: camada de passivação

N.i.O. = não em ordem/ i.O.: em ordem, de acordo com avaliação ótica do grau de cobertura

Peso da camada determinado por diferença de peso do substrato tratado por conversão de acordo com a tabela 1 para o substrato após a dissolução da camada de conversão em HNO_3 65% em peso aquoso a 25°C por 15 minutos

- Os respectivos testes do tratamento de conversão de acordo com a invenção em aço laminado a frio (tabela 4) mostram que para teores livres de fluoreto acima de 55 ppm de teor de zircônio, até 50 ppm não atuam prejudicialmente na fosfatação de zinco. Ao contrário, por meio dos pesos das camadas e de uma avaliação ótica da qualidade da camada, pode ser observado que a baixas concentrações de fluoreto o processo de fosfatação é inibido e uma camada de passivação à base de zircônio aparece na superfí-

cie do aço. Surpreendentemente verifica-se que este é então particularmente o caso quando o quociente λ ultrapassa um valor de 4.

Tabela 4:

Peso da camada em g/m^2 em CRS ST1405 (aço Sidca) dependendo da concentração de zircônio e fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção

		Concentração de zircônio Zr/ppm			
		30	55	80	100
Concentração de Fluoreto livre F/ppm	0	2,6 ZPh.i.O.	-	-	-
	10	3,8 ZPh.i.O.	-	-	-
	20	0,1% Pn.i.O.	3,2 ZPh.i.O.	2,6 ZPh.i.O.	2,6 ZPh.i.O.
	30	0,1% Pn.i.O.	3,3 ZPh.i.O.	2,4 ZPh.i.O.	2,4 ZPh.i.O.
	40	0,2% Pn.i.O.	3,1 ZPh.i.O.	2,5 ZPh.i.O.	2,4 ZPh.i.O.
	50	0,2% Pn.i.O.	-	-	2,9 ZPh.i.O.

% nessas combinações das concentrações de fluoreto livre e zircônio o valor de λ se situa abaixo de

ZPh: camada de fosfato de zinco

P: camada de passivação

n.i.O. : não em ordem/i.O.: em ordem de acordo com avaliação ótica do grau de cobertura onde um Pa:

Peso de camada determinado pela diferença de peso do substrato tratado por conversão de acordo com a tabela 1 para o substrato após a dissolução da camada de conversão em CrO_3 5% em peso aquoso a 70°C por 15 minutos

Resultados análogos são obtidos para um tratamento de conversão de superfícies de aço galvanizadas por imersão de fusão (Tabela 5).

- 5 Também aqui a fosfatação de zinco é substituída através de aumento sucessivo da concentração de zircônio a um teor constante de fluoreto livre, pela passivação à base de zircônio, em que também neste substrato o pa-

- râmetro de banho crítico para essa troca no tipo da passivação é caracterizado por um valor de λ abaixo de 4. Pesos super elevados da camada de fosfato de zinco $> 4,5 \text{ g/m}^2$ indicam, em uma eficácia de barreira menor da camada de fosfato, características da transição de uma fosfatação de zinco com cristalinidade desejada para uma passivação pura à base de Zr a um valor de λ decrescente.

Tabela 5:

Peso da camada em g/m^2 em HDG (Thyssen) dependendo da concentração de zircônio e fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção (F. COPIAR TABELA 5 À PÁG. 16 DO ORIGINAL)

	Concentração de Fluoreto livre F/ppm			
	30	55	80	100
Concentração de zircônio Zr/ppm	0	2,2 ZPhi.O.	-	-
	10	3,2 ZPhi.O.	-	-
	20	4,8% ZPh n.i.O.	3,8 ZPhi.O.	3,7 ZPhi.O.
	30	1,0% P n.i.O.	4,0 ZPhi.O.	3,1 ZPhi.O.
	40	0,9% P n.i.O.	3,8 ZPhi.O.	3,0 ZPhi.O.
	50	0,8% Pn.i.O.	3,7 ZPhi.O.	3,3 ZPhi.O.
				2,5 Zphi.O.

% nessas combinações das concentrações de fluoreto livre e zircônio se situa o valor de λ

ZPh: camada de fosfato de zinco

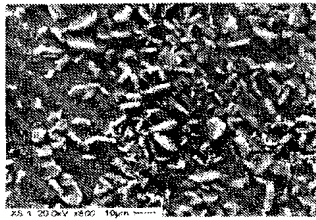
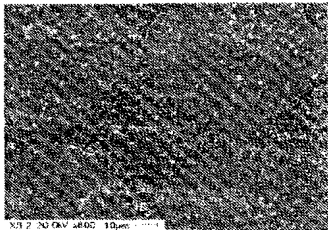
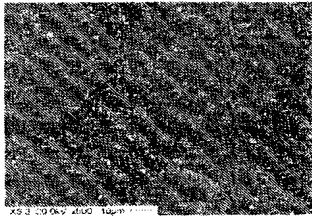
P: camada de passivação

n.i.O. : não em ordem/ i.O.: em ordem de acordo com avaliação ótica do grau de cobertura onde um Pa:

Peso da camada em g/m^2 determinada pela diferença de peso do substrato tratado por conversão de acordo com a tabela 1 e do substrato após a dissolução da camada de conversão em CrO_3 5% em peso aquoso a 25°C por 5 minutos

- O fato de que por adição de compostos de zircônio pode existir uma fosfatação de superfícies de alumínio também pode ser comprovado por meio de fotografias através de microscópio eletrônico da superfície de alumínio após um tratamento de conversão de sucesso, do tipo da presente

invenção (de acordo com a tabela 1). Assim a Tabela 6 mostra, para um teor constante de fluoreto livre, como a morfologia da superfície de alumínio se modifica com a crescente concentração de zircônio. Sem zircônio na solução de banho a formação de cristais de fosfato na forma de plaquinhas com elevada relação de aspecto pode ser reconhecida, em que nenhuma camada de fosfato cristalina fechada está presente. Um revestimento deste tipo para produto final de um tratamento de conversão de uma etapa é totalmente não apropriado para uma proteção anti-corrosiva suficiente e uma peça de construção analogamente tratada deveria ser submetida a um processo de pós-passivação. A adição de 10 ppm de zircônio leva, entretanto, a que a fosfatação seja inibida. Na superfície não são reconhecíveis nenhum cristal de fosfato ou "ninhos de cristal" individuais, de modo que com uma passivação suficiente através da formação de uma camada de conversão à base de zircônio amorfo, a tarefa que tem como base a invenção é solucionada em todo o seu âmbito. Isto, entretanto, só pode ocorrer com a condição de que estejam presentes condições entre as quais ao mesmo tempo possa ocorrer uma fosfatação de superfícies de aço e/ou superfícies de aço galvanizadas.

Tabela 6: Fotografia com microscópio eletrônico de exploração (REM) de chapa de alumínio (AC120) tratada por conversão com um teor de fluoreto livre na composição aquosa de acordo com a invenção de 55 ppm		
Zircônio: 0 Valor λ : nicht Zr:	Zircônio: 10 Valor λ : SG: Zr:	Zircônio 20 Valor λ : 5,6 SG: Zr:
		
SG = Peso da camada em g/m^2 determinado por diferença de peso do substrato tratado por conversão de acordo com a Tabela 1 para o substrato após a dissolução da camada de conversão em HNO_3 65% em peso a 25°C por 15 minutos Zr: Camada de zircônio em mg/m^2 determinado por análise de fluorescência por raio X (RFA)		

A influência de uma variação sistemática da concentração de zircônio e/ou de titânio com a concentração de fluoreto livre na solução de tratamento aquosa na formação da camada de conversão para os diferentes substratos de alumínio (AC 120), CRS ST1405 (aço Sidca) e HDG (Thyssen) é apresentada a seguir.

- Para o tratamento de conversão, em etapas de trabalho idênticas à tabela 1, a chapa em questão é limpa, enxaguada, ativada e em seguida colocada em contato uma solução de tratamento, aquosa, correspondente à tabela 1, que todavia ou contém
- a) 0-70 ppm de zircônio na forma de H_2ZrF_6 ou
 - b) 0-70 ppm de titânio na forma de K_2TiF_6 ou
 - c) respectivamente 0-30 ppm de zircônio e titânio na forma de H_2ZrF_6 e K_2TiF_6 .

As tabelas 8 até 10, dependendo do quociente λ das soluções de tratamento a) até c) respectivamente empregadas, apresentam uma avaliação ótica da fosfatação em aço laminado a frio, já que em particular neste substrato a formação de uma camada de fosfato de zinco fechada e homogênea é crítica. Na avaliação ótica a chapa teste é sub-dividida em uma varredura de linhas de tal forma que (Linienraster) é efetuada uma avaliação ótica individual de campos quadráticos com cerca de 1 cm^2 . O valor médio dos graus de cobertura adicionados de todos os campos individuais produz então a cobertura total semiquantitativa da respectiva chapa com a camada de fosfato em porcentagem da superfície da chapa observada, em que essa consiste pelo menos de 64 campos individuais. Faixas revestidas e não revestidas são assim diferenciáveis para o especialista devido à suas diferentes refletividades e/ou coloração. Âmbitos fosfatados aparecem em todos os substratos metálicos com a coloração cinza fosco, enquanto os âmbitos não revestidos apresentam um brilho metálico, e âmbitos passivados apresentam uma coloração azulada até violeta.

Tabela 8:

Pesos das camadas e avaliação ótica da camada de fosfato em CRS ST 1405 (aço Sidca) após tratamento de conversão de acordo com o exemplo 2a

Nº	Zr em ppm	Fluoreto [#] livre em ppm	Valor λ	Avaliação ótica	peso da camada em g/m ²
1	0	23	-	V:10/R:10	3,6
2	5	23	5,1	V:10/R:10	3,3
3	10	22	3,5	V:1/R:1	---
4	6	22	4,5	V:10/R:10	3,7
5	10	22	3,5	V:0/r:0	---
6	10	30	4,7	V:10/R:9	3,7
7	10	45	7,1	V:10/R:10	3,4
8	15	45	5,8	V:10/R:10	3,6
9	30	43	3,9	V:1/R:1	---
10	30	76	6,9	V:10/R:10	3,2
11	50	75	5,3	V:10/R:10	2,8
12	70	77	4,6	V:10/R:9	2,9
13	70	90	5,4	V:10/R:10	3,1

medido em um eletrodo de vidro sensível a fluoreto na solução de banho resfriada

*avaliação ótica em uma escala de 0 até 10

10 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 100% fechada

1 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 10% fechada

0 corresponde a uma camada passiva pura/ não ocorre nenhuma fosfatação

V/R: lado anterior/lado posterior; como lado anterior é denominado o lado da chapa voltado para o agitador com mais elevada movimentação de banho

SG: peso das camadas em g/m² determinado por diferença de peso após a dissolução da camada de conversão em 5% em peso de CrO³ aquoso a 70°C por 15 minutos

Valor de λ : $\lambda = F/mM / \sqrt{Zr/mM}$

Tabela 9: Pesos das camadas e avaliação ótica da camada de fosfato em CRS ST1405 (aço Sidca) após tratamento de conversão de acordo com o exemplo 2b

Nº	Ti em ppm	Fluoreto [#] livre em ppm	Valor λ	Avaliação ótica	Peso da camada em g/m ²
1	0	25	-	V:10/R:10	4,1
2	3	24	5,0	V:9/R:8	-
3	3	28	5,8	V:10/R:9	4,9
4	4	30	5,4	V:10/R:9	4,7
5	4	42	7,6	V:10/R:10	4,1
6	6	43	6,3	V:10/R:8	4,6
7	6	74	10,9	V:10/R:10	3,9
8	12	74	7,7	V:10/R:10	4,0
9	14	100	9,6	V:10/R:10	4,2
10	20	100	8,0	V:10/R:10	3,8
11	30	102	6,7	V:9/R:9	-
12	30	138	9,1	V:10/R:10	3,7
13	60	138	6,4	V:10/R:9	4,1
14	70	138	5,9	V:9/R:9	4,2

medido em um eletrodo de vidro sensível a fluoreto na solução de banho resfriada

*avaliação ótica em uma escala de 0 até 10

10 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 100% fechada

1 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 10% fechada

0 corresponde a uma camada passiva pura/ não ocorre nenhuma fosfatação

V/R: lado anterior/lado posterior; como lado anterior é denominado o lado da chapa voltado para o agitador com mais elevada movimentação de banho

SG: peso das camadas em g/m² determinado por diferença de peso após a dissolução da camada de conversão em 5% em peso de CrO³ aquoso a 70°C por 15 minutos

Valor de λ : $\lambda = F/mM/\sqrt{Ti/Mm}$

Tabela 10: Pesos das camadas e avaliação ótica da camada de fosfato em CRS ST1405 (aço Sidca) após tratamento de conversão de acordo com o exemplo 2c

Nº	Zr ppm	em Ti ppm	em Fluoreto [#] livre em ppm	Valor λ	Avaliação ótica [*]	Peso da camada em g/m ²
1	0	0	20	-	V:10/R:10	3,7
2	4	4	20	2,9	V:0/R:0	-
3	4	4	30	4,4	V:9/R:9	4,5
4	4	4	38	5,5	V:10/R:10	4,1
5	8	8	40	4,1	V:0/R:0	-
6	8	8	78	8,0	V:10/R:10	4,0
7	12	12	78	6,5	V:10/R:10	3,8
8	30	30	71	3,8	V:0/R:0	-
9	30	30	95	5,0	V:10/R:10	4,0
10	30	30	114	6,0	V:10/R:10	3,9

medido em um eletrodo de vidro sensível a fluoreto na solução de banho resfriada

*avaliação ótica em uma escala de 0 até 10

10 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 100% fechada

1 corresponde a uma camada de fosfato cristalina 10% fechada

0 corresponde a uma camada passiva pura/ não ocorre nenhuma fosfatação

V/R: lado anterior/lado posterior; como lado anterior é denominado o lado da chapa voltado para o agitador com mais elevada movimentação de banho

SG: peso das camadas em g/m² determinado por diferença de peso após a dissolução da camada de conversão em 5% em peso de CrO³ aquoso a 70°C por 15 minutos

Valor de λ : $\lambda = F/mM / \sqrt{Zr/mM + Ti/Mm}$

RESUMO

Patente de Invenção: **"SOLUÇÃO DE FOSFATAÇÃO CONTENDO ZR/Ti PARA PASSIVAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE COMPOSTO METÁLICO"**.

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa e a um
5 processo para um tratamento de conversão anti-anticorrosão de superfícies metálicas. A composição aquosa é particularmente apropriada para o tratamento de diferentes materiais metálicos, que são adicionados à estrutura do composto, entre outros de aço ou aço galvanizado ou ligas de aço galvanizado, bem como às demais combinações desses materiais, em que a estrutura do composto é composta, pelo menos parcialmente, de alumínio ou suas ligas. A composição aquosa à base de uma solução de fosfatação contém, além dos compostos de zircônio e titânio solúveis em água, uma quantidade de fluoreto livre de acordo com a invenção em uma proporção que tanto permite a fosfatação das superfícies de aço e aço galvanizado, e/ou
10 das ligas galvanizadas, como também baixas taxas de decapagem referentes ao substrato de alumínio com concomitante passivação da superfície de alumínio. Os respectivos materiais, peças e estruturas compostas metálicas tratados por conversão de acordo com a presente invenção são empregados na construção de carrocerias, na fabricação de automóveis, na indústria naval, na indústria de construção civil, bem como na preparação de aparelhos eletrodomésticos da linha branca.
15
20