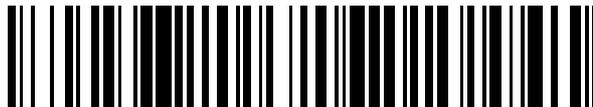


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 189**

51 Int. Cl.:

**C25D 11/02** (2006.01)

**C25D 11/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2005** **E 05756959 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 1774067**

54 Título: **Procedimiento para producir un revestimiento duro con gran resistencia a la corrosión sobre artículos fabricados de metales o aleaciones anodizables**

30 Prioridad:

**23.07.2004 US 898152**

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

**17.05.2016**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (50.0%)**  
**Trakehner Strasse 3**  
**60487 Frankfurt am Main, DE y**  
**ALONIM HOLDING AGRICULTURAL**  
**COOPERATIVE SOCIETY LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**OSTROVSKY, ILYA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 570 189 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 producir un revestimiento duro con gran resistencia a la corrosión sobre artículos fabricados de metales o aleaciones anodizables

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere al campo de la preparación de superficies metálicas mediante procesos de anodizado con composiciones acuosas adecuadas para la anodización de materiales metálicos anodizables y, más concretamente, a un procedimiento y una composición de anodizado mediante procesos de oxidación por micro-arco en especial de superficies de magnesio, aleaciones de magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio o estas mezclas o de superficies o mezclas de superficies que contienen tales materiales metálicos.

**10 Antecedentes de la invención**

- El poco peso y la resistencia del magnesio y de las aleaciones de magnesio produce, por lo tanto, productos moldeados muy deseables para uso en la fabricación de componentes críticos que se utilizarán, p. ej., en aviones, en vehículos terrestres o en dispositivos electrónicos. Pero la desventaja más importante del magnesio y de las aleaciones de magnesio es su facilidad para corroerse. La exposición de las superficies de materiales metálicos de este tipo a un medio ambiente químicamente peligroso hace que sus superficies se corroan de una forma más rápida e intensa. La corrosión es antiestética y hace disminuir la resistencia.

- Hay muchos procedimientos conocidos para mejorar la resistencia a la corrosión de una pieza de trabajo de magnesio y de aleación de magnesio modificando la superficie de la pieza de trabajo. En general, se acepta que la mejor resistencia a la corrosión de las superficies de magnesio y de aleaciones de magnesio se consigue por anodización. En el proceso de anodización, una pieza de trabajo metálica se utiliza como ánodo o con una corriente alterna como un ánodo y como un cátodo que se alternan según la frecuencia de la corriente alterna de un circuito eléctrico, incluyendo el circuito un baño de electrolito en donde la pieza de trabajo se sumerge al menos parcialmente. Dependiendo de las propiedades de la corriente, la temperatura del baño y de la composición de la solución del baño electrolítico, la superficie de las piezas de trabajo puede ser modificada de varias maneras. La pieza de trabajo metálica (sustrato, artículo) puede ser una bobina, una lámina, un alambre, una pieza de trabajo fabricada a partir de una bobina, respectivamente, a partir de una lámina o de una parte más o menos masiva con una forma sencilla o compleja.

- Varias soluciones y aditivos se encuentran, p. ej., en: el documento US 5.792.335 desvela soluciones de electrolitos que contienen amoníaco y fosfato con un contenido opcional de sal amónica y peróxido; el documento US 6.280.598 enseña soluciones de electrolitos que pueden contener diferentes aminos o amoníaco y fosfato o fluoruro y más tarde se puede aplicar también un agente de sellado; el documento WO 03/002773 describe soluciones de electrolitos que contienen fosfato, hidroxilamina e hidróxido de metal alcalino. Los procedimientos de anodización divulgados en estas publicaciones permiten producir una capa que comprende hidróxido de magnesio y fosfato de magnesio. Estos procesos de anodizado ofrecen una gran resistencia a la corrosión.

- 35 Aunque la anodización es eficaz para aumentar la resistencia a la corrosión, a menudo la dureza y la resistencia al rayado de las superficies no son suficientes en especial para anodizar revestimientos generados en las superficies de materiales ricos en magnesio. Principalmente, la razón es una alta concentración de hidróxido de magnesio en los revestimientos de anodización generados. En los procesos de anodizado convencionales incluso en las superficies de materiales ricos en aluminio, berilio, hierro o titanio, los revestimientos de anodización generados son normalmente ricos en al menos un hidróxido y, por lo tanto, no es tan duro como se esperaba. Por otro lado, los procesos de anodización basados en soluciones de electrolitos ácidos no ofrecen una resistencia a la corrosión suficientemente alta.

Una de las maneras de resolver este problema es aplicar un revestimiento rico en óxidos cerámicos en especial por el proceso de oxidación electrolítica por micro-arco.

- 45 La investigación de la oxidación electrolítica por micro-arco para metales ligeros ha continuado durante más de cincuenta años. El procedimiento de oxidación por micro-arco tiene varios nombres: Oxidación por micro-arco, oxidación por micro-plasma, revestimiento por plasma-líquido, etc. Los procedimientos y composiciones para aplicar un revestimiento de óxido cerámico por anodización sobre aluminio se han divulgado en varias publicaciones: el documento SU 1200591 enseña a producir un revestimiento de óxido con gran dureza y resistencia al desgaste en soluciones alcalinas de hidróxido de potasio, "cristal líquido" (= silicato de sodio) y aluminato de sodio. Al material metálico se suministra una corriente alterna con una frecuencia de aproximadamente 50 Hz y con una densidad de corriente en el intervalo de 0,5 a 24 A/dm<sup>2</sup> (densidad de corriente de la fase catódica) y en el intervalo de 0,6 a 25 A/dm<sup>2</sup> (densidad de corriente de la fase anódica). El documento DE 42 09 733 enseña una oxidación ánodo-cátodo en un silicato de metal alcalino o en una solución de electrolito de aluminato de metal alcalino. Se utilizan pulsos con una frecuencia en el intervalo de 10 a 150 Hz. El procedimiento ofrece revestimientos de óxido sólidos con un espesor en el intervalo de 50 a 250 micrómetros y requiere un consumo de energía muy alto y un equipo complejo. El documento U.S. 5.616.229 divulga un procedimiento de obtención de un revestimiento de óxido cerámico sobre aluminio. El procedimiento utiliza de nuevo hidróxido y silicato de potasio en la solución de

electrolito.

5 Un inconveniente general de las soluciones de electrolito que contienen hidróxido y silicato de metal alcalino es la baja estabilidad de dichas soluciones electrolíticas. Al aplicar la electricidad típica para un proceso de este tipo, la solución de electrolito cambia en un corto período de tiempo, en especial después de la utilización de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 A·h/l de un tipo de gel debido a la alta polimerización de la solución y, por lo tanto, debería ser reemplazada por completo.

10 El documento U.S. 4.659.440 enseña un procedimiento de revestimiento de artículos de aluminio en soluciones de electrolitos que comprenden un silicato de metal alcalino, un peróxido, un ácido orgánico y un fluoruro. También puede incluirse un compuesto de vanadio con fines decorativos. El documento U.S. 5.275.713 divulga un procedimiento de revestimiento de superficies de aluminio con una solución de electrolito que contiene silicato de metal alcalino, un ácido orgánico, hidróxido de potasio, un peróxido, un fluoruro y óxido de molibdeno. La tensión se eleva primero hasta 240 a 260 V y después se aumenta la tensión hasta un intervalo desde 380 hasta 420 V. El documento U.S. 5.385.662 enseña un procedimiento para la producción capas cerámicas de óxido sobre metales que forman capas de barrera que incluyen superficies metálicas ricas en aluminio o magnesio. Las soluciones electrolíticas contienen iones de fosfato, borato y fluoruro.

15 El documento WO 99/45177 A2 describe un proceso de anodización anódico para generar un revestimiento de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  de espesor sobre superficies metálicas ricas en aluminio.

20 El documento EP 1 050 606 A1 se refiere a un procedimiento de obtención de revestimientos protectores sobre artículos de aleaciones de aluminio con un electrolito alcalino que tiene 1 a 5 g/l de hidróxido de metal alcalino y a una densidad de corriente de 160 a 180 A/dm<sup>2</sup> al principio de la anodización.

El documento US 5.792.335 protege un procedimiento para la anodización de materiales con base de magnesio, preferentemente, sin chispazos mediante el uso de una solución de electrolito que contiene amoníaco y fosfato.

El principal inconveniente de las soluciones de electrolitos descritas en estas publicaciones es el contenido de componentes peligrosos como fluoruros y metales pesados.

25 Los documentos RU 2070622 y U.S. 6.365.028 divulgan procedimientos para la producción de revestimientos cerámicos de óxidos sobre aluminio en soluciones de electrolitos que comprenden un hidróxido de metal alcalino, un silicato de metal alcalino y un pirofosfato de metal alcalino. Al metal se suministra una corriente alterna con una frecuencia en el intervalo de 50 a 60 Hz. La adición de iones pirofosfato a la combinación clásica de hidróxido y silicato de metal alcalino mejora la estabilidad de la solución de electrolito. Con el fin de acelerar la formación de la capa de óxido, el autor de la invención utilizó aditivos de peróxidos en la segunda publicación de patente mencionada aquí. Un inconveniente del procedimiento divulgado es el alto contenido de hidróxido de metal alcalino que no es deseable para las superficies ricas en magnesio debido a los altos contenidos de hidróxido de magnesio en los revestimientos generados.

35 Un alto contenido de un hidróxido de metal alcalino en la solución de electrolito acelera la formación de hidróxido de magnesio y de óxido de magnesio sobre las superficies metálicas y ayuda a producir revestimientos con una baja dureza y con una baja estabilidad frente a los ácidos. Además, un contenido significativo de al menos un hidróxido de un metal parece reducir seriamente la estabilidad de las soluciones de electrolitos que contienen silicato. El documento U.S. 4.978.432 enseña a producir revestimientos protectores que son resistentes a la corrosión y al desgaste sobre el magnesio y las aleaciones de magnesio. Las soluciones de electrolitos comprenden iones borato o sulfonato, fosfato y fluoruro o cloruro. Los revestimientos obtenidos incluyen fosfato de magnesio y fluoruro de magnesio y, opcionalmente, aluminato de magnesio que ofrecen una buena resistencia a la corrosión y al desgaste. Sin embargo, las soluciones de electrolitos no son suficientemente respetuosas con el medio ambiente.

45 Un procedimiento que es similar a la invención propuesta se divulga en el documento SU 1713990. Se enseña un procedimiento de anodización por micro-arco para metales en soluciones de electrolitos alcalinos. La anodización se realiza mediante una corriente CA asimétrica de manera que la dureza se incrementa debido a una buena sinterización. La densidad de corriente se reduce por etapas en el intervalo del 20 al 60 %. Las composiciones divulgadas que incluyen hexametáfosfato de sodio ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) no muestran un segundo compuesto que contenga fósforo ni la adición de ningún hidróxido de metal alcalino. El principal inconveniente del procedimiento divulgado en dicho documento es el complejo control eléctrico y la baja velocidad de formación del revestimiento. El procedimiento no se ha adaptado y no se ha optimizado para superficies ricas en magnesio.

55 El documento WO 03/002773 divulga un procedimiento de anodización de superficies de magnesio en soluciones de fosfato alcalinas. El procedimiento permite producir rápidamente capas de anodizado que contienen un fosfato de magnesio. Las capas generadas ofrecen una excelente resistencia a la corrosión y una buena adherencia. El procedimiento de revestimiento se aprobó para su aplicación en la industria aeronáutica. Sin embargo, los revestimientos tienen una baja dureza debido a un alto contenido de óxido de magnesio y de hidróxido de magnesio.

Sería muy ventajoso tener un procedimiento para tratar las superficies de materiales metálicos anodizables y en especial superficies de magnesio o de aleaciones de magnesio con el fin de generar revestimientos de una gran

dureza y de una alta resistencia a la corrosión. Más en detalle, es preferible que un tratamiento de este tipo sea respetuoso con el medio ambiente y no incluya un gran contenido de fluoruros, metales pesados y otros componentes peligrosos. Sería ventajoso que este proceso no fuera demasiado complejo y no fuera demasiado caro.

## 5 Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica que comprende:

- a) proporcionar una superficie metálica elegida a partir de las superficies metálicas de al menos un material metálico que pueda ser anodizado seleccionado de magnesio y de aleaciones de magnesio;
- 10 b) sumergir dicha superficie en una solución de electrolito por lo cual la solución pueda realmente ser una solución, un sol, un gel, una suspensión o cualquier mezcla de ellos;
- c) disponer al menos un electrodo en dicha solución de electrolito; y
- d) hacer pasar una corriente entre dicha superficie y dicho electrodo a través de dicha solución de electrolito en donde se aplica una corriente continua pulsada o una corriente alterna con una densidad de corriente en el intervalo de 5 a 50 A/dm<sup>2</sup> como la corriente entre dicha superficie metálica y dicho electrodo,
- 15 e) en donde dicha solución de electrolito es una solución acuosa con un pH mayor que 6 que tiene una composición que comprende:
  - i. al menos dos diferentes compuestos que contienen fósforo que muestran diferentes aniones que son al menos parcialmente solubles en la solución acuosa utilizada,
    - 20 por lo cual se utilizan como componente a) un resto de al menos un fosfato primario, secundario o terciario o de cualquier mezcla de ellos en una concentración en el intervalo de 0,1 a 220 g/l y por lo cual como componente b) un resto de al menos un pirofosfato o de cualquier mezcla de ellos en una concentración en el intervalo de 0,1 a 220 g/l;
    - ii. al menos un compuesto que contiene silicio que es al menos parcialmente soluble en la solución acuosa utilizada en una concentración total en el intervalo de 0,5 a 70 g/l; y
    - 25 iii. una cantidad de al menos un tipo de cationes seleccionados de cationes de metales alcalinos y cationes de amonio;
    - iv. por lo cual la solución de electrolito muestra una concentración total de al menos un hidróxido de Na, K, Li, NH<sub>4</sub> o cualquier mezcla de éstos añadida de forma intencionada a la solución de electrolito por debajo de 0,8 g/l o por lo cual la solución de electrolito está libre de cualquier hidróxido de Na, K, Li, NH<sub>4</sub> o cualquier mezcla de éstos añadida de forma intencionada; y
    - 30

opcionalmente un peróxido;

opcionalmente al menos un compuesto insoluble en agua que contiene átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos átomos o cualquier mezcla de estos compuestos;

35 opcionalmente cationes de metales alcalinotérreos en un intervalo de 0,001 a 3 g/l;

opcionalmente cationes de metales de transición en un intervalo de 0,001 a 3 g/l;

opcionalmente compuestos que muestran aniones distintos oxianiones que contienen fósforo u oxianiones que contienen silicio como un carbonato, un carboxilato o un titanato;

40 opcionalmente compuestos de otros metales o no metales o cualquier aditivo; opcionalmente aniones de ácidos minerales o ácidos orgánicos distintos de los óxidos, oxianiones que contienen fósforo y silicatos; así como también agua.

La presente invención se refiere incluso a un revestimiento de protección producido por un procedimiento según la invención.

45 La presente invención se refiere por último a un procedimiento de uso de una pieza de trabajo metálica revestida con un revestimiento protector que se produce mediante un procedimiento según la invención para aviones, para vehículos terrestres o para dispositivos electrónicos.

## Descripción detallada de la invención

50 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica en una solución de electrolito mediante anodización, una composición útil para una anodización de este tipo y un revestimiento generado con ella por lo que la anodización se lleva a cabo de forma ventajosa con un proceso de oxidación por micro-arco, en especial sobre superficies ricas en magnesio o ricas en aluminio. La composición es una solución acuosa que incluye i. al menos dos compuestos de fósforo como una combinación de un ortofosfato y un pirofosfato, ii. al menos un compuesto que contiene silicio como un silicato de metal alcalino, iii. un contenido de al menos un

5 compuesto de metal alcalino o un compuesto de amonio o de ambos y, opcionalmente, a) un contenido no demasiado alto de al menos un hidróxido, b) un peróxido o c) al menos un compuesto que comprende átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos elementos químicos resp. una combinación de tal silicio, respectivamente, aluminio, titanio, circonio o cualquier combinación de compuestos que los contienen o cualquier combinación de compuestos seleccionados del grupo que consiste en a), b) y c).

Composiciones de la solución de electrolito de la presente invención

Los compuestos mencionados en el presente documento pueden estar presentes en la solución de electrolito en forma de compuestos, de sus iones o de ambos de ellos.

10 La composición de la solución de electrolito contiene, preferentemente, un resto de al menos un tipo de aniones seleccionados de oxianiones que contienen fósforo.

15 La composición de la solución de electrolito contiene, preferentemente, un resto de al menos un fosfato primario, de al menos un fosfato secundario, de al menos un ortofosfato, de al menos un fosfato condensado como de al menos un metafosfato o de al menos un polifosfato o de ambos, de al menos un pirofosfato, de al menos un fosfonato, de al menos un fosfonito, de al menos un fosfito, de al menos un derivado de ellos o de cualquier mezcla de ellos como se especifica en la reivindicación 1.

La composición de la solución de electrolito contiene:

Como componente a) un resto de al menos un fosfato primario, secundario o terciario o de cualquier mezcla de ellos y como componente b) un resto de al menos un pirofosfato o de cualquier mezcla de ellos.

20 La composición de la solución de electrolito contiene, preferentemente, al menos uno de dichos compuestos que contienen fósforo elegidos del grupo que consiste en  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $K_4P_2O_7$ ,  $Na_4P_2O_7$  y  $(NH_4)_4P_2O_7$ . Es evidente para un experto en la técnica que como alternativa o además de estos otros fosfatos que son suficientemente solubles en la solución de electrolito se pueden incorporar en la solución de electrolito.

25 La solución de electrolito de la presente invención contiene, preferentemente, al menos un pirofosfato de metal alcalino o un pirofosfato de amonio o ambos, preferentemente, añadidos como al menos una sal de fosfato soluble en agua, más preferido seleccionado de pirofosfato de potasio ( $K_4P_2O_7$ ), pirofosfato de sodio ( $Na_4P_2O_7$ ) y cualquier mezcla de éstos. La concentración total de dicho pirofosfato (o pirofosfatos) está, preferentemente, en el intervalo de 0,001 a 2 M/l y está, preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 220 g/l, p. ej., preferentemente, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57 o 60 g/l.

35 Una solución de electrolito con una concentración demasiado alta de los compuestos que contienen fósforo puede proporcionar revestimientos gruesos y frágiles. Una solución de electrolito con una concentración demasiado baja de los compuestos que contienen fósforo puede formar capas antiestéticas no homogéneas, en especial sobre formas complejas de piezas de trabajo como aquellas con ahondamientos. Una solución de electrolito con una concentración demasiado alta de hidrofosfato o de pirofosfato o de ambos puede proporcionar revestimientos gruesos y frágiles. Una solución de electrolito con una concentración demasiado baja de hidrofosfato o de pirofosfato o de ambos puede tener un pH relativamente bajo y puede formar capas antiestéticas no homogéneas y, en algunos casos, la solución de electrolito puede cambiar antes a un gel como composición. Aunque sin desear quedar ligado a ninguna de teoría de las tecnologías de anodización, se cree que la presencia de los iones pirofosfato en la solución de electrolito de la presente invención contribuye a la estabilidad de la solución de electrolito, lo que significa que la vida útil de la solución de electrolito no ha cambiado demasiado a un gel espeso como composición.

El contenido de agua de cristal de estos compuestos puede ser, p. ej., cero o como generalmente se conoce para el compuesto respectivo o intermedio entre tales datos. En los cálculos, también tiene que considerarse el contenido de agua de tales compuestos, incluso aunque no se mencione en las fórmulas de este texto.

45 La composición de la solución de electrolito contiene al menos dos compuestos que contienen fósforo, preferentemente, en una concentración total en el intervalo de 0,2 a 250 g/l, más preferido en el intervalo de 0,5 a 180 g/l, lo más preferido en el intervalo de 1 a 120 g/l, a menudo en el intervalo de 2 a 80 g/l, por lo que la concentración se calcula considerando un contenido de agua de cristal si está presente. Esta concentración total puede en especial ser, p. ej., 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57, 60, 65, 70, 75, 80, 85 o 90 g/l.

La composición de la solución de electrolito contiene al menos dos compuestos que contienen fósforo, preferentemente, en una cantidad total en el intervalo de 0,001 a 2 M/l, más preferido en el intervalo de 0,02 a 1,2 M/l, lo más preferido en el intervalo de 0,05 a 0,8 M/l, a menudo en el intervalo de 0,01 a 0,5 M/l, por lo que la concentración se calcula considerando un contenido de agua de cristal, si está presente.

55 La composición contiene dicho componente a) en una concentración en dicha solución de electrolito en el intervalo

- de 0,1 a 220 g/l y contiene dicho componente b) en dicha solución de electrolito en el intervalo de 0,1 a 220 g/l, más preferido el componente a) en el intervalo de 0,2 a 160 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 100 g/l, a menudo en el intervalo de 0,5 a 75 g/l, y más preferido el componente b) en el intervalo de 0,2 a 160 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,3 a 100 g/l, a menudo en el intervalo de 0,5 a 75 g/l, por lo que la concentración se calcula considerando un contenido de agua de cristal, si está presente. La concentración de dicho componente a) o de dicho componente b) puede en especial ser, p. ej., 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57 o 60 g/l.
- La composición puede, preferentemente, contener dicho componente a) en una concentración en dicha solución de electrolito en el intervalo de 0,002 a 1,8 M/l y puede, preferentemente, contener dicho componente b) en dicha solución de electrolito en el intervalo de 0,002 a 1,8 M/l. Más preferido, el componente a) está contenido en el intervalo de 0,0012 a 1,4 M/l, lo más preferido en el intervalo de 0,003 a 1 M/l, a menudo en el intervalo de 0,005 a 0,5 M/l. Más preferido, el componente b) está contenido en el intervalo de 0,0012 a 1,4 M/l, lo más preferido en el intervalo de 0,003 a 1 M/l, a menudo en el intervalo de 0,005 a 0,5 M/l. La concentración se calcula con un contenido de agua de cristal, si está presente.
- Una solución de electrolito de baja concentración de fosfato puede proporcionar un revestimiento más duro, pero a veces con una menor resistencia a la corrosión. Una solución de electrolito de alta concentración de fosfato puede proporcionar un revestimiento grueso y frágil, con una menor dureza, pero a menudo con una alta resistencia a la corrosión.
- La composición de la solución de electrolito contiene, preferentemente, un resto de al menos un silicato que contiene sodio, al menos un silicato que contiene potasio, al menos un silicato que contiene amonio, al menos uno de sus derivados o cualquier mezcla de ellos. La composición de la solución de electrolito puede contener cualquier cantidad de al menos un silicato de metal alcalino, preferentemente, de un silicato de sodio o de potasio, más, preferentemente, añadido como "cristal líquido".
- La composición de la solución de electrolito contiene un resto de al menos un silicato de metal alcalino o de cualquier monómero, de cualquier polímero o de incluso ambos de cualquier compuesto que contiene silicio como cualquier silano, cualquier silanol, cualquier siloxano o cualquier polisiloxano o al menos uno de sus derivados o cualquier mezcla de ellos. De forma ventajosa, esta composición contiene al menos un compuesto elegido a partir de silicato que contiene sodio, óxido de silicio que contiene sodio, óxido de silicio que contiene potasio y silicato que contiene potasio. Como alternativa o además de al menos otro compuesto que contiene silicio, se prefiere añadir cualquier sol o gel que contenga silicio, p. ej., sobre la base de al menos un silicato de metal alcalino como el silicato de sodio.
- La composición contiene una concentración total de al menos un compuesto que contiene silicio en dicha solución de electrolito en el intervalo de 0,5 g/l a 70 g/l, más preferido en el intervalo de 1 a 50 g/l, lo más preferido en el intervalo de 1,5 a 30 g/l, a menudo en el intervalo de 2 a 15 g/l, por lo que la concentración se calcula considerando un contenido de agua de cristal, si está presente. Esta concentración total puede en especial ser, p. ej., 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45, 48, 51, 54, 57 o 60 g/l.
- Una concentración demasiado alta del al menos un compuesto que contiene silicio en la solución de electrolito puede proporcionar revestimientos frágiles. Además, una alta concentración del al menos un compuesto que contiene silicio en la solución de electrolito puede acelerar su polimerización y puede truncar la vida útil de la solución de electrolito. Una concentración demasiado baja del al menos un compuesto que contiene silicio en la solución de electrolito puede proporcionar revestimientos menos duros. En especial en superficies metálicas pobres en aluminio o exentas de aluminio, puede ocurrir que la dureza del revestimiento generado sea al menos en gran medida determinada por el contenido de óxido (u óxidos) de silicio si hubiera un bajo contenido de óxido (u óxidos) de aluminio.
- La composición puede contener, preferentemente, una concentración total del al menos un compuesto que contiene silicio en dicha solución de electrolito en el intervalo de 0,001 a 2 M/l, más preferido en el intervalo de 0,003 a 1,4 M/l, lo más preferido en el intervalo de 0,007 a 0,8 M/l, a menudo en el intervalo de 0,01 a 0,5 M/l, por lo que la concentración se calcula considerando un contenido de agua de cristal, si está presente.
- La composición puede contener una concentración total de al menos un hidróxido de Na, K, Li o NH<sub>4</sub> o de cualquier mezcla de ellos de no más de 0,8 g/l en la solución de electrolito, más preferido no más de 0,6, 0,5 o 0,4 g/l o incluso no más de 0,3, 0,2 o 0,1 g/l. Esta concentración puede mostrar, pero no debe mostrar solamente los restos añadidos de forma intencionada, sino que puede, incluso, incluir restos que son arrastrados en la secuencia del proceso, p. ej., desde un baño previo, o que son impurezas de otros componentes o ambos. El hidróxido puede estar, al menos parcialmente, contenido como aniones; entonces, puede preferirse que el contenido de aniones OH muestre una concentración que corresponde como calculada en pesos moleculares a la concentración de los hidróxidos mencionados en este párrafo. La concentración de aniones OH en la solución de electrolito puede ser significativamente más pequeña que la concentración de cationes de Na, K, Li o NH<sub>4</sub> o de cualquier mezcla de ellos, p. ej., menor que 80 % o menor que 60 % o menor que 40 % o incluso menor que 20 %.

La composición de la solución de electrolito puede mostrar, preferentemente, una concentración total de cationes y compuestos de Na, K, Li o NH<sub>4</sub> calculada como Na, K, Li o NH<sub>4</sub> de no más de 0,3 M/l, más preferido no más de 0,225 o 0,15 M/l o incluso no más de 0,075 M/l.

5 Entre los cationes de Na, K, Li, NH<sub>4</sub> o cualquier mezcla de ellos, el contenido de cationes de amonio es generalmente menos favorable ya que parece que no tiene un papel importante en la formación del revestimiento. Debido a razones medioambientales, se puede preferir utilizar un contenido o un mayor contenido de cationes de potasio en lugar, p. ej., de cationes sodio.

10 La composición de la solución de electrolito puede contener cationes de metales alcalinotérreos, preferentemente, en una concentración de no más de 3 g/l, más preferido de no más de 2,5 o 2 g/l o incluso de no más de 1,5, 1 o 0,5 g/l.

15 Puede haber un resto de compuestos de metales alcalinotérreos, respectivamente, de cationes de metales alcalinotérreos en la solución de electrolito en un intervalo de 0,001 a 3 g/l, más preferido en un intervalo de hasta 2 g/l o hasta 1,5 g/l, lo más preferido en un intervalo de hasta 1 g/l o hasta 0,5 g/l. Estos cationes de metales alcalinotérreos en la solución de electrolito son, preferentemente, cationes tales como calcio, magnesio o cualquiera de sus mezclas. El contenido de cationes de metales alcalinotérreos se puede integrar en los revestimientos en un alto porcentaje o incluso totalmente. Por supuesto, un contenido similar puede aparecer con superficies ricas en magnesio por reacción química, electroquímica o térmica o cualquier mezcla de éstas. Sin embargo, en algunos casos puede preferirse que la adición de tales cationes se mantenga bastante baja o incluso cero.

20 La composición de la solución de electrolito puede contener cationes de metales de transición en una concentración de no más de 3 g/l, más preferido de no más de 2,5 o 2 g/l, o incluso de no más de 1,5, 1 o 0,5 g/l.

25 Puede haber un resto de compuestos de metales de transición que incluyan compuestos lantánidos, respectivamente, de cationes de metales de transición en la solución de electrolito en un intervalo de 0,001 a 3 g/l, más preferido en un intervalo de hasta 2 g/l o hasta 1,5 g/l, lo más preferido en un intervalo de hasta 1 g/l o hasta 0,5 g/l. Estos cationes de metales de transición en la solución de electrolito son, preferentemente, cationes tales como cerio, hierro, manganeso, niobio, itrio, zinc o cualquiera de sus mezclas. El contenido de cationes de metales alcalinotérreos se puede integrar en el revestimiento en un alto porcentaje o incluso totalmente. Por supuesto, un contenido similar puede aparecer con superficies ricas en hierro o titanio por reacción química, electroquímica o térmica o cualquier mezcla de éstas. Sin embargo, en algunos casos puede preferirse que la adición de tales cationes se mantenga bastante baja o incluso cero.

30 La composición de la solución de electrolito puede contener aniones distintos de los óxidos, oxianiones que contienen fósforo y silicatos, preferentemente, en una concentración de no más de 3 g/l, más preferido de no más de 2,5 o 2 g/l, o incluso de no más de 1,5, 1 o 0,5 g/l.

35 Puede haber un resto de compuestos que muestren aniones distintos de oxianiones que contienen fósforo u oxianiones que contienen silicio en la solución de electrolito como un aluminato, un carbonato, un carboxilato, un titanato, un circonato o cualquier mezcla de éstos. Se prefiere que este resto de aniones añadido a o presente en la solución del electrolito se mantenga en un intervalo de 0,001 a 3 g/l, más preferido en un intervalo de hasta 2 g/l o hasta 1,5 g/l, lo más preferido en un intervalo de hasta 1 g/l o hasta 0,5 g/l. El contenido de estos aniones se puede integrar en el revestimiento en un alto porcentaje o incluso totalmente, pero la descomposición de aniones orgánicos y, p. ej., de carbonatos conducirá entonces, en tales casos, a una cantidad reducida en el revestimiento. Sin embargo, en algunos casos puede preferirse que la adición de tales aniones se mantenga bastante baja o incluso cero.

La composición de la solución de electrolito puede contener aniones de ácidos minerales o ácidos orgánicos distintos de los óxidos, oxianiones que contienen fósforo y silicatos, preferentemente, en una concentración de no más de 0,2 M/l, más preferido de no más de 0,12 M/l o incluso de no más de 0,6 M/l.

45 La composición de la solución de electrolito puede contener además, al menos, un peróxido. El peróxido puede utilizarse como fuente de oxígeno para la oxidación en especial del metal de base que va a ser anodizado. Dicho peróxido puede ser, preferentemente, peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de potasio o cualquier mezcla de ellos. Como alternativa, pueden utilizarse otras fuentes de oxígeno en lugar de peróxido o además de él, pero se prefiere el peróxido debido a que es muy respetuoso con el medio ambiente.

50 La composición de la solución de electrolito puede contener, preferentemente, el al menos un peróxido adicionalmente contenido en la solución de electrolito en una concentración, preferentemente, en el intervalo de 0,01 g/l a 20 g/l, calculado como 100 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, más preferido en el intervalo de 0,03 a 14 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,06 a 8 g/l, a menudo en el intervalo de 0,1 a 2 g/l. La solución de electrolito de la presente invención puede contener opcionalmente un peróxido como peróxido de hidrógeno. La concentración de dicho peróxido de hidrógeno está, preferentemente, en el intervalo de 0,01 a 50 g/l calculado en forma de 20 a 30 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o, preferentemente, en el intervalo de 0,03 a 20 g/l calculado en la forma de 100 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Si se pretende añadir cualquier peróxido, se prefiere que haya un cierto contenido del mismo en la solución de

electrolito ya que el peróxido puede ser consumido por reacciones químicas en una cierta cantidad durante la anodización. Sin embargo, no es necesario añadir cantidades muy elevadas de peróxido (o peróxidos).

5 El oxígeno proporcionado por la disociación del peróxido puede acelerar las reacciones químicas con plasma y, a menudo puede mejorar las propiedades del revestimiento generado que pueden obtener las propiedades de un revestimiento cerámico, en especial si hay una sinterización durante la anodización. Sin embargo, una concentración demasiado alta de peróxido puede a veces disminuir la estabilidad de la solución de electrolito de manera significativa debido al efecto de gelificación de la solución de electrolito. En general, la adición de peróxido o de cualquier otro compuesto que libere oxígeno es opcional pero se recomienda cuando se añaden compuestos de Al, Ti o Zr, debido a la alta temperatura de sinterización de los óxidos de dichos elementos químicos. Por lo tanto, se recomienda el aditivo de peróxido con el fin de alcanzar una alta velocidad de sinterización. Además, el uso de las estructuras sol-gel de dichos compuestos puede ayudar a disminuir la temperatura de sinterización necesaria o favorable para generar un excelente revestimiento cerámico. Si no hay ninguno o un contenido insuficiente de peróxido, estos efectos favorables no se llegan a observar o están disminuidos.

15 La composición de la solución de electrolito puede contener al menos un compuesto que contenga átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos átomos o cualquier mezcla de estos compuestos adicionalmente contenidos en la solución de electrolito que es soluble en agua o que es insoluble en agua. Un compuesto (o compuestos) de este tipo insoluble en agua puede estar contenido en la solución de electrolito en forma de partículas que muestran una distribución del tamaño de partícula para todas estas partículas, preferentemente, básicamente en el intervalo de 0,01 a 20 micrómetros, más preferido básicamente en el intervalo de 0,05 a 18 micrómetros, lo más preferido básicamente en el intervalo de 0,1 a 15 micrómetros, a menudo básicamente en el intervalo de 0,5 a 12 micrómetros. El texto "básicamente" significará que no puede haber 100 % de distribución del tamaño de partícula dentro de los intervalos mencionados, sino una proporción principal de la misma, p. ej., al menos un 65 % de la distribución del tamaño de partícula calculado por el número de partículas.

25 La composición puede contener, preferentemente, el al menos un compuesto que contiene átomos de Al, Ti, Zr o de cualquier mezcla de estos átomos o de cualquier mezcla de estos compuestos adicionalmente contenidos en la solución de electrolito en una concentración total en el intervalo de 0,01 g/l a 50 g/l, más preferido en el intervalo de 0,03 a 30 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,06 a 10 g/l, a menudo en el intervalo de 0,1 a 1 g/l, p. ej., 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36, 39, 42, 45 o 48 g/l.

30 La composición puede contener, preferentemente, el al menos un compuesto que contiene átomos de Al, Ti, Zr o de cualquier mezcla de estos átomos o de cualquier mezcla de estos compuestos adicionalmente contenidos en la solución de electrolito en el intervalo de 0,0001 a 1 M/l, más preferido en el intervalo de 0,0005 a 0,5 M/l, lo más preferido en el intervalo 0,001 a 0,2 M/l, a menudo en el intervalo de 0,005 a 0,05 M/l.

35 La composición en la que dicho al menos un compuesto que comprende átomos de aluminio es, preferentemente, al menos un aluminato como aluminato de sodio o aluminato de potasio o ambos, por lo que el aluminato (o aluminatos) puede estar contenido en la solución de electrolito en una concentración de todos estos al menos uno de estos aluminatos, preferentemente, en el intervalo de 0,1 g/l a 50 g/l, más preferido en el intervalo de 1 a 30 g/l, p. ej., 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 o 27 g/l.

40 La composición de la solución de electrolito puede contener como disolvente a) agua o b) agua y al menos un alcohol, preferentemente, c) sólo agua y etanol o d) agua y un glicol como etilenglicol o e) agua y al menos un silano o al menos un silanol o al menos un siloxano o cualquier combinación de ellos.

45 Es evidente para un experto en la técnica que también se pueden incorporar a la solución de electrolito compuestos de otros metales o no metales o cualquier aditivo o ambos de los similares a PTFE, cualquier polímero orgánico, cualquier, p. ej., polímero que contenga grupos epoxi, cualquier lubricante como sulfuro de molibdeno, cualquier tensioactivo, cualquier disolvente orgánico como un alcohol, cualquier silano, cualquier silanol, cualquier siloxano, cualquier polisiloxano, cualquier derivado de estos compuestos o cualquier mezcla de éstos.

La composición de la solución de electrolito puede contener el al menos un disolvente además de agua, preferentemente, en una concentración total en el intervalo de 0,01 a 500 g/l, más preferido en el intervalo de 0,5 a 200 g/l, lo más preferido en el intervalo de 5 a 50 g/l.

50 La composición de la solución de electrolito puede contener el al menos un disolvente además de agua, preferentemente, en una concentración total en el intervalo de 0,02 a 25 M/l, más preferido en el intervalo de 0,1 a 10 M/l, lo más preferido en el intervalo 0,25 a 2,5 M/l.

55 La solución de electrolito muestra un pH, preferentemente, mayor que 7, mayor que 8 o mayor que 9, más preferido mayor que 10 o incluso mayor que 11; el pH puede en especial estar en un intervalo de 8 a 14, en un intervalo de 9 a 13 o incluso en un intervalo de 10 a 12; por otra parte, el pH puede ser a menudo inferior a 13 o inferior a 12. El pH es, preferentemente, más pequeño que 14 o más pequeño que 13, más, preferentemente, más pequeño que 12.

El valor de pH alcalino se consigue, preferentemente, o durante el proceso de anodización más ajustado, al menos parcialmente, mediante una adición de al menos un silicato de metal alcalino o al menos un pirofosfato de metal

alcalino o de ambos.

La solución de electrolito de la presente invención es, preferentemente, básica. Para aumentar el pH en algunos casos, no debe añadirse o, al menos, no debe añadirse principalmente un componente hidróxido. El procedimiento de la presente invención excluye el uso de alto contenidos de hidróxidos de metales alcalinos y de hidróxido de amonio con el fin de asegurar que el pH de la solución de electrolito está en el intervalo deseado sin aumentar el riesgo del efecto de gelificación precoz de la solución de electrolito. Se prefiere añadir otros compuestos muy alcalinos como pirofosfato para ajustar el pH a valores más altos. Como alternativa o además, el pH puede ajustarse mediante la adición de una cantidad de "cristal líquido", es decir silicato de sodio, que muestra un contenido de al menos un hidróxido como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o ambos. Se ha encontrado que una adición significativa de silicato de sodio no afecta negativamente a las propiedades de la solución de electrolito con tales bajos contenidos de hidróxido como por la adición de un hidróxido metálico. Aunque sin desear quedar ligado a ninguna teoría, se cree que un aumento de la presencia de al menos un compuesto de hidróxido de metal alcalino, a menudo en forma iónica, en la solución de electrolito aumenta los contenidos de hidróxido no deseables, p. ej., principalmente del hidróxido del metal de base de la superficie metálica como principalmente hidróxido de magnesio en el revestimiento en especial sobre superficies ricas en magnesio y disminuye la estabilidad de la solución de electrolito.

Proceso de oxidación por micro-arco de superficies metálicas:

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, se aplican una corriente continua pulsada o una corriente alterna como la corriente entre dicha superficie metálica y dicho electrodo. El proceso de oxidación por micro-arco de la presente invención implica la inmersión de una pieza de trabajo que tiene al menos una superficie metálica en una solución de electrolito de la presente invención y que permite que la superficie actúe como un electrodo de un circuito eléctrico. Preferentemente, a través del circuito se aplica una corriente CD pulsada (corriente continua pulsada) o una CA (corriente alterna).

Como es evidente para un experto en la técnica, es necesario controlar el potencial de corriente durante el proceso de oxidación por micro-arco. Si el potencial es muy bajo, no se produce formación de chispas. Por el contrario, un alto potencial conduce a un calentamiento excesivo de la pieza de trabajo y proporciona revestimientos con una baja adherencia. Los experimentos han demostrado que una eficaz formación de chispas comienza a un mínimo de aproximadamente 60 V. Por encima de aproximadamente 1.000 V, el calentamiento de la pieza de trabajo metálica es intenso. A título orientativo, se ha encontrado que un potencial de aproximadamente 70 V a aproximadamente 900 V es, preferentemente, adecuado para el proceso de oxidación por micro-arco según el procedimiento de la presente invención.

También es evidente para un experto en la técnica que la densidad de corriente durante el proceso de oxidación por micro-arco cambia. La densidad de corriente en una fase inicial del proceso debe ser suficientemente alta para alcanzar un régimen de micro-arco estable, p. ej., en el intervalo de 15 a 50 A/dm<sup>2</sup>. Después, la densidad de corriente puede disminuirse mediante una forma no controlada a aproximadamente 2-10 A/dm<sup>2</sup> o, p. ej., mediante un procedimiento de disminución controlada como se describe, p. ej., en el documento SU 1713990. Un régimen de micro-arco estable significa que la capa de plasma generada durante el proceso de anodización se encuentra básicamente estable sobre la superficie metálica que va a ser revestida y se ve sin o casi sin ningún cambio de la luz de plasma durante el proceso de anodización.

Aunque el procedimiento de la presente invención puede realizarse en equipos de anodización estándar que solamente permiten corriente continua y en algunos casos incluso corriente continua pulsada, el régimen de ánodo-cátodo es más preferido. La capa cerámica obtenida en el régimen de ánodo-cátodo es más homogénea y tiene una velocidad de sinterización más alta. Es evidente para un experto en la técnica que un revestimiento cerámico sinterizado de este tipo según la invención tiene en la mayoría de los casos una mayor dureza, un mejor desgaste y una mejor resistencia a la corrosión que un revestimiento similar generado solamente con corriente continua no pulsada. En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, la corriente aplicada puede ser, preferentemente, una corriente alterna que muestra una frecuencia de los pulsos en el intervalo de 1 a 100 Hz, más preferido en el intervalo de 10 a 85 Hz, lo más preferido en el intervalo de 25 a 75 Hz, en especial en el intervalo de 45 a 65 Hz.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, la corriente aplicada puede ser, preferentemente, una corriente alterna que muestra una frecuencia de los pulsos en el intervalo de 10 a 1.000 Hz, más preferido en el intervalo de 100 a 850 Hz, lo más preferido en el intervalo de 250 a 750 Hz, en especial en el intervalo de 400 a 650 Hz.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, la densidad de corriente de los pulsos en la corriente continua pulsada aplicada se puede variar, preferentemente, en el intervalo de 0 a 100 %, más preferido empezando en el intervalo de 0 a 10 % y previos al intervalo de 90 a 100 %.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, la tensión de la corriente aplicada puede estar, preferentemente, en el intervalo de 60 a 1.000 V, más preferido en el intervalo de 150 a 900 V, lo más preferido en el

intervalo de 220 a 750 V, en especial en el intervalo de 300 a 600 V.

5 En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, puede haber, preferentemente, una densidad de corriente media durante la aplicación de la corriente en el intervalo de 2 a 50 A/dm<sup>2</sup>, mencionada sólo para el proceso sin los primeros diez segundos y sin los últimos aproximadamente diez segundos de corriente aplicada para el proceso de revestimiento real, más preferido en el intervalo de 4 a 40 A/dm<sup>2</sup>, lo más preferido en el intervalo de 7 a 32 A/dm<sup>2</sup>, en especial en el intervalo de 10 a 25 A/dm<sup>2</sup>.

10 En general, cuando, p. ej., son anodizadas superficies de aluminio, superficies de magnesio o combinaciones de éstas según los procedimientos conocidos en la técnica, se produce formación de chispas. La formación de chispas a menudo formará grandes poros en la superficie anodizada, p. ej., de hasta aproximadamente 0,5 mm de diámetro, haciendo la superficie susceptible a la corrosión y para algunas aplicaciones antiestéticas. En contraste con esto, cuando la anodización de la presente invención se realiza en el régimen de formación de chispas, los poros en el revestimiento generado son muy pequeños, a menudo típicamente no visibles a simple vista en la superficie del revestimiento de anodización.

15 Dado que los parámetros eléctricos del proceso de anodización dependen de muchos factores, que incluyen la composición exacta del baño, la forma del baño y el tamaño y la forma de la propia pieza de trabajo, los detalles exactos de la corriente eléctrica no son en general críticos para la presente invención y se determinan fácilmente, sin una experimentación indebida, por el experto en la técnica que realiza la anodización descrita en el presente documento.

20 Según una característica de la presente invención, la densidad de corriente puede elegirse a cualquier potencial de anodización dado de manera que sea suficiente para llegar al régimen de micro-arco controlado, que se puede producir a una densidad de corriente en el intervalo de 5 a 50 A/dm<sup>2</sup>, a menudo en el intervalo de 8 a 40 A/dm<sup>2</sup>, lo más preferido en el intervalo de 10 a 30 A/dm<sup>2</sup>. Incluso la tensión utilizada es a menudo significativamente alto. Para llegar a un régimen de micro-arco controlado, parece que es necesario principalmente tener una composición química específica de la solución de electrolito. Por lo tanto, las condiciones para un régimen de micro-arco controlado son muy diferentes de las de un régimen controlado de formación de micro-chispas. Durante la anodización según el régimen de micro-arco controlado, se observan arcos de micro-plasma en la superficie metálica que se revestirá durante el proceso de anodización, en especial como pequeñas chispas, pero a menudo toda la superficie (o superficies) o casi toda la superficie (o superficies) a revestir mostraban chispas azules similares a luces de neón, normalmente como una capa de plasma, p. ej., de hasta 3 mm de altura. Normalmente, el régimen de micro-arco depende de las condiciones eléctricas y químicas, lo cual significa para esta invención que está en especial combinada con los intervalos típicos de densidad de corriente y de composición química. La expresión "régimen de micro-arco controlado" significará que los arcos de microplasma no proporcionan quemaduras en el revestimiento de anodización que causen un daño a las piezas de trabajo revestidas. El control del "régimen de micro-arco controlado" se puede llevar a cabo, preferentemente, controlando la densidad de corriente, la tensión o ambas junto con el control de la composición química de la solución de electrolito como el pH y el contenido de silicio.

40 Como es evidente para cualquier experto en la técnica, es necesario controlar el potencial de la corriente durante el proceso de anodización. El potencial utilizado para el procedimiento según la invención está, preferentemente, en el intervalo de 200 a 1.500 V, más preferido en el intervalo de 250 a 1.000 V, lo más preferido en el intervalo de 300 a 800 V. Un alto potencial lleva a un fuerte calentamiento de la pieza de trabajo tratada. Los experimentos mostraron que un régimen de micro-arco eficazmente controlado puede a menudo comenzar a un mínimo de aproximadamente 200 V. Por encima de aproximadamente 1.000 V el calentamiento de la pieza de trabajo puede en algunos casos ser demasiado intenso y puede a veces incluso dañar la pieza de trabajo. Cuanto menor sea la muestra metálica que va a ser anodizada, más pequeña puede ser la tensión. A título orientativo, se ha encontrado que un potencial en el intervalo de 280 V a 850 V es lo más conveniente para la anodización según el proceso de la presente invención. Estos intervalos son los mismos para aplicaciones con CA y con CC.

45 Según una característica de la presente invención, la densidad de corriente puede ser elegida de modo que sea suficiente para llegar a un régimen de micro-arco controlado. En general, a este régimen de micro-arco controlado puede alcanzarse, muy a menudo, a una densidad de corriente en el intervalo de 12 a 25 A/dm<sup>2</sup> de la superficie.

50 El régimen de corriente puede ser, preferentemente, una corriente continua anódica pulsada o un régimen de ánodo-cátodo que utiliza corriente alterna. Se ha encontrado que estos dos tipos de regímenes son mejores que una corriente continua no pulsada, porque parece que hay un mayor contenido de óxidos generados en el revestimiento, más o menos estimado, p. ej., de 80 a 99 % de óxidos mediante corriente alterna, 30 a 70 % mediante corriente continua pulsada en lugar de 25 a 50 % de óxidos mediante corriente continua no pulsada estimada para condiciones de proceso comparables. Más en detalle, parece que es favorable utilizar en la medida de lo posible formas rectangulares o básicamente rectangulares de la corriente o de la densidad de corriente o de ambas para el régimen de la corriente continua anódica pulsada o del ánodo-cátodo que utiliza corriente alterna. Cuando se utiliza un régimen de ánodo-cátodo, se prefiere la frecuencia industrial en el intervalo de 45 a 65 Hz, en especial en el intervalo de 50 a 60 Hz. Sin embargo, en especial una frecuencia superior también puede ser perfectamente aplicable.

60

La presente invención concierne en especial a un proceso de oxidación por micro-arco, en especial para superficies de superficie (o superficies) ricas en magnesio según la reivindicación 1 en una solución de electrolito de la presente invención.

5 Preferentemente, la temperatura de la solución de electrolito se mantiene en especial durante dicho paso de una corriente, si es necesario por enfriamiento o por calentamiento o por ambos, en el intervalo de 0 a 60 °C, más preferido en el intervalo de 10 a 50 °C, lo más preferido en el intervalo de 15 a 40 °C, a menudo en el intervalo de 18 a 35 °C.

10 En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, puede, preferentemente, formarse un revestimiento en menos de 150 minutos de paso de la corriente a través de dicha solución de electrolito, más preferido en menos de 80 minutos, lo más preferido en menos de 50 minutos, en especial en menos de 20 minutos.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, puede, preferentemente, formarse un revestimiento con una velocidad media de formación de al menos 1  $\mu\text{m}$  de espesor por minuto durante el tiempo de paso de la corriente a través de dicha solución de electrolito, más preferido de al menos 2  $\mu\text{m}/\text{min}$ , más preferido de al menos 3  $\mu\text{m}/\text{min}$ , en especial en el intervalo de 4 a 12  $\mu\text{m}/\text{min}$ , a menudo de aproximadamente 5  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

15 En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, pueden formarse, preferentemente, un revestimiento de oxidación por micro-arco, un típico revestimiento de anodización o un revestimiento intermedio entre estos tipos. El revestimiento de oxidación por micro-arco muestra normalmente en muchos casos, un contenido de óxido (u óxidos) mayor que el contenido de hidróxido (o hidróxidos). El revestimiento de anodización muestra normalmente en muchos casos un contenido de hidróxido (o hidróxidos) mayor que el contenido de óxido (u óxidos).

20 En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, se puede utilizar, preferentemente, un proceso de oxidación por micro-arco.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, puede formarse, preferentemente, un revestimiento que contenga hidróxido y óxido.

25 En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, se puede generar, preferentemente, un revestimiento sinterizado rico en óxido, en especial con un contenido de óxidos en el revestimiento de al menos 60 % en peso, de al menos 70 % en peso, de al menos 80 % en peso o de al menos 90 % en peso.

En el procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica, las superficies metálicas se seleccionan de superficies que son magnesio y aleaciones de magnesio.

30 En el presente documento, además, se entiende que la expresión "superficie de magnesio" significa al menos una superficie de magnesio metálico o de aleaciones que contienen magnesio o de cualquier combinación de ellos. Las aleaciones de magnesio incluyen pero no se limitan a AM50A, AM60, AS41, AZ31, AZ31B, AZ61, AZ63, AZ80, AZ81, AZ91, AZ91D, AZ92, HK31, HZ32, EZ33, M1, QE22, ZE41, ZH62, ZK40, ZK51, ZK60 y ZK61.

Desarrollo del revestimiento de anodización

35 El revestimiento de anodización producido durante la anodización se puede producir con una composición de una solución de electrolito acuosa según la invención.

Aunque sin desear estar ligado a una teoría o mecanismo conocido o proponer una nueva teoría o mecanismo, se cree que la formación de fosfato (o fosfatos) y de polímeros que contienen silicio en la primera capa de la superficie metálica se producirá en su mayor parte al principio de la anodización. Después, una deposición de dichos polímeros sobre la superficie (o superficies) metálica puede aumentar la formación de micro-arco y, por este fenómeno, puede mejorar la dureza del revestimiento generado. Durante la anodización, a menudo en primer lugar al menos un hidróxido puede estar formando parte del revestimiento al comienzo mientras que éste puede ser parcialmente, en su mayor parte o totalmente transformado en al menos un óxido como al menos un óxido de silicio, un óxido de magnesio, un óxido de aluminio o cualquier óxido mixto o cualquier mezcla de ellos; este revestimiento que muestra una fase intermedia del desarrollo del revestimiento se denomina en el presente documento "revestimiento básico". Este revestimiento básico podría mejorarse si después hubiera una sinterización, preferentemente, si hay un contenido de al menos un compuesto que contiene Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos elementos químicos. Sinterizando, a elevadas temperaturas, este revestimiento que contiene más o menos óxido, se generará un revestimiento cerámico. Todas las fases durante el desarrollo del revestimiento muestran un cambio permanente y no están claramente separadas. Se supone que en su mayor parte se producirá una formación de fosfato (o fosfatos), fosfuro y óxido (u óxidos) que contiene silicio y fosfuro de silicio en el revestimiento. Además, el contenido de fosfato en la solución de electrolito puede proporcionar una formación de compuestos que pueden ser insolubles en agua o casi insolubles en agua, tales como fosfatos de aluminio, berilio, magnesio, hierro, titanio o fosfuros de aluminio, berilio, magnesio, hierro, silicio, titanio o cualquiera de sus mezclas.

55 El revestimiento generado durante el proceso de anodización, en especial durante el proceso de oxidación por

micro-arco, puede mostrar, preferentemente, una composición que comprende 1. al menos un óxido, 2. al menos un compuesto que contiene fósforo y 3. opcionalmente, pero a menudo, al menos un hidróxido. Este revestimiento puede mostrar, preferentemente, una composición que comprende 1. al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de silicio, óxidos de magnesio, óxidos de aluminio y cualquier mezcla de ellos, 2. al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos, fosfuros y cualquier mezcla de estos compuestos y 3. opcionalmente, pero a menudo, al menos un hidróxido.

Este revestimiento puede mostrar, preferentemente, una composición que comprende a) al menos un fosfato o al menos un fosfuro o cualquier mezcla de estos y b) al menos un compuesto que contiene un silicio oxídico y c) al menos un compuesto que tiene cationes del metal base del material metálico por lo que de este al menos un compuesto puede ser el mismo que al menos uno de los compuestos de a) o de b) o de ambos.

El compuesto (o compuestos) de este tipo que contiene al menos un elemento químico elegido de Al, Ti, Zr y cualquier mezcla de éstos puedan penetrar en la capa de revestimiento durante el proceso de oxidación, en especial los compuestos en forma de partículas. La energía de una reacción química de plasma sobre la superficie (o superficies) metálicas es necesaria para la descomposición de los compuestos y para la oxidación de los metales y mejora después una sinterización de los óxidos metálicos con el revestimiento básico. Este procedimiento permite modificar el revestimiento básico y obtener una variedad de revestimientos con una mejor dureza, una mejor resistencia térmica y a veces con la mejora de otras propiedades como una porosidad más reducida, como el aislamiento eléctrico, propiedades piezoeléctricas o propiedades de protección balística o cualquier combinación de ellas. El contenido del compuesto (o compuestos) que comprende átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos elementos químicos está, preferentemente, en el intervalo de 0,1 a 99 % en peso de todas las fases del revestimiento, más preferido en el intervalo de 1 a 50 % en peso. Esto indica, que tales átomos pueden estar a veces ampliamente distribuidos por el revestimiento. Además, cuando se utiliza al menos un compuesto de Zr, a la solución de electrolito puede añadirse al menos un estabilizador como al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen metales alcalinotérreos, compuestos que contienen lantánidos y compuestos de itrio con el fin de estabilizar el óxido de circonio generado. Un ejemplo de dichos estabilizadores puede ser, preferentemente, óxido de cerio u óxido de itrio. El revestimiento puede entonces mostrar, preferentemente, una composición que comprende al menos un compuesto que contiene Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de ellos.

El revestimiento generado puede en muchos casos ser ligeramente o intensamente sinterizado ya que hay a menudo temperaturas aplicadas en el intervalo de 1.000 a 2.000 °C durante la anodización y en especial durante el proceso de oxidación por micro-arco. Según las primeras observaciones, la microdureza de un revestimiento no sinterizado en una aleación de magnesio puede ser, p. ej., más o menos aproximadamente de 90 a 95 HV<sub>50</sub>, de un revestimiento parcialmente sinterizado, p. ej., más o menos aproximadamente de 150 a 200 HV<sub>50</sub> y de un revestimiento bien sinterizado, p. ej., más o menos aproximadamente de 400 a 450 HV<sub>50</sub>. Incluso la resistencia a la corrosión parece ser, según las primeras observaciones, más o menos proporcional al grado de sinterización: La resistencia a la corrosión mediante ensayos en niebla salina al 5 % de acuerdo con la ASTM D117 puede ser, p. ej., más o menos aproximadamente algunas horas para un revestimiento no sinterizado en una aleación de magnesio, puede ser, p. ej., más o menos aproximadamente de 240 a 300 horas para un revestimiento parcialmente sinterizado en una aleación de magnesio y puede ser, p. ej., más o menos aproximadamente de 1.000 horas para un revestimiento bien sinterizado en una aleación de magnesio. Se estima que la porosidad puede mostrar un desarrollo similar con el grado de sinterización. Los revestimientos de este tipo pueden tener, preferentemente, un contenido de al menos 70 % en peso de al menos un compuesto de óxido, más preferido de al menos 80 % en peso, lo más preferido de al menos 90 % en peso. Debido a las excelentes resultados, no se necesita ningún sellado para los revestimientos bien sinterizados.

El generador de revestimiento durante el proceso de anodización puede obtener, preferentemente, un espesor de revestimiento en el intervalo de 10 a 300 µm, más preferido en el intervalo de 20 a 250 µm, lo más preferido en el intervalo de 25 a 190 µm, a menudo en el intervalo de 30 a 150 µm, en especial al menos 40 µm o hasta 120 µm, a veces de aproximadamente 50 o 60 µm.

Fue sorprendente que pudieran obtenerse excelentes revestimientos que mostraban una muy alta resistencia a la corrosión incluso en superficies no selladas en especial de materiales ricos en magnesio. Todos los revestimientos generados según esta invención que dan al menos una cierta resistencia a la corrosión serán considerados revestimientos protectores.

Fue sorprendente que para el proceso según la invención las soluciones de electrolitos podían ser utilizadas con mucho éxito las que contienen solamente compuestos respetuosos con el medio ambiente.

Fue sorprendente que podían generarse excelentes revestimientos incluso con una velocidad de revestimiento de al menos 3 µm/min, a veces de al menos 6 µm/min, calculadas como la media sobre prácticamente todo el tiempo de anodización.

Más en detalle, fue sorprendente que podían generarse excelentes revestimientos incluso en menos de 30 minutos, parcialmente incluso en un período de tiempo en el intervalo de 1 a 25 minutos.

Fue sorprendente que un revestimiento cerámico que estaba bien sinterizado y mostraba un típico espesor de revestimiento de aproximadamente 50 µm, una excelente resistencia a la corrosión y una alta microdureza pudiera obtenerse ya después de sólo 5 minutos de la anodización.

**Ejemplos específicos y ejemplos de comparación**

- 5 Las siguientes secciones describen ejemplos específicos y ejemplos de comparación con el objetivo de mostrar más detalladamente algunas de las posibles variedades del proceso, variedades de la composición y los efectos relacionados con los mismos o no de limitar la invención.

Sección 1: Preparación de las diferentes soluciones de electrolitos y ensayos para revestir:

- 10 A continuación, se describe el procedimiento de preparación de las soluciones de electrolitos mencionadas en la Tabla 1. Una cantidad de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O se disolvió en 500 ml de agua. A esta solución, se añadió una cantidad de K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y se mezcló completamente. Después, a esta solución se añadió Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como silicato de sodio como solución de "cristal líquido" disponible comercialmente y de nuevo se mezcló completamente. Finalmente, se añadió agua para ajustar la solución de electrolito a 1 litro de una solución de electrolito de la presente invención. En algunos de estos ejemplos, se añadieron peróxido de hidrógeno y aluminato de sodio.

- 15 Tabla 1. Composiciones y valores de pH de las soluciones de electrolito acuosas de los ejemplos según la invención

Solución n.º, Ejemplo n.º	Unidad	1	2	3	4	5
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	g/l	18	9	7	2	2
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	g/l	33	16	13	5	5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *	ml/l	50	25	20	7	7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 28 %	ml/l	-	-	10	-	5
Na <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub>	g/l	-	-	0,5	-	0,2
hidróxidos añadidos de Na, K, Li, NH <sub>4</sub>	g/l	0	0	0	0	0
pH	-	11,8	11,5	11,5	11,2	11,3
espesor del revestimiento, aproximadamente	µm	47	53	45	(50)	(50)
* como cristal líquido = silicato de sodio en forma de 20 % de este silicato en un líquido acuoso con un peso específico de 1,3 g/cm <sup>3</sup> , incluyendo los datos también el contenido de agua.						

- 20 En primer lugar, las placas y láminas de las aleaciones de aluminio y magnesio, respectivamente, utilizadas para el proceso adicional se limpiaron en una solución alcalina de limpieza. El revestimiento de estas láminas se realizó en un depósito refrigerado de laboratorio con un electrodo de acero inoxidable (SS316) como cátodo y con corriente continua pulsada de una tensión de hasta 200 V para cada muestra, con una densidad de corriente de 10 a 25 A/dm<sup>2</sup> con el máximo poco después de comenzar y con una disminución continua no controlada de la densidad de corriente para cada muestra, así como a una temperatura de la solución de electrolito de aproximadamente 25 °C.

- 25 Con las composiciones de acuerdo con la Tabla 1, los revestimientos se generaron sobre las superficies de las aleaciones de magnesio AZ31 B, ZK60 y AZ91 D así como sobre las de las aleaciones de aluminio Al5053 y Al6061 para cada tipo solución mencionada en la Tabla 1 durante más de 5 minutos. Todos estos revestimientos mostraron buenos o incluso excelentes resultados dependiendo de la composición de la solución de electrolito. Los revestimientos generados sobre estas aleaciones de magnesio y aleaciones de aluminio mostraron casi las mismas características de revestimiento de una respecto a otra preparadas con estas soluciones de electrolitos significativamente alcalinas. Se encontró además que las muestras revestidas en el medio concentrado de solución n.º 2 de electrolito según la invención tenían un espesor de revestimiento ligeramente superior cuando se utilizaban tiempos de revestimiento exactamente idénticos y mostraban una mejor resistencia a la corrosión que en los ejemplos n.º 1 y 3.

- 35 Ejemplo de comparación n.º 1 en un proceso de anodización duro con ácido sulfúrico patrón: Paralelo a ello, las aleaciones de aluminio Al5053 y Al6061 se ensayaron según la solución de electrolito de anodizado duro con ácido sulfúrico patrón de acuerdo con la norma MIL-A-8625 F Tipo III Clase 1. El revestimiento se generó con un espesor de revestimiento de aproximadamente 50 µm.

Ejemplo de comparación n.º 2 en un proceso de anodización duro con ácido sulfúrico patrón: Más en detalle,

paneles de aluminio Al2024 fueron paralelamente a ello revestidos mediante un proceso de anodizado de acuerdo con la norma MIL-A-8625 F Tipo III Clase 1 y se sellaron después en una solución caliente de acetato de níquel como se describe en Mil-A-8625 F. Estos paneles mostraron revestimientos de aproximadamente 50 µm de espesor de revestimiento.

- 5 Ejemplo de comparación n.º 3 en un proceso de anodización alcalina convencional para superficies ricas en magnesio que muestran normalmente excelentes propiedades de resistencia a la corrosión: Finalmente, los paneles de las aleaciones de magnesio AZ91 D y AZ31 B se revistieron en una solución de anodización número A como se describe en el documento WO 03/002773 durante 10 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 2 y 4 A/dm<sup>2</sup>. Esta solución se preparó con 0,2 mol de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O que se disolvieron en 500 ml de agua. A esta solución se añadieron 25 ml de solución al 50 % de NH<sub>2</sub>OH y se mezclaron completamente. A esta solución se añadieron 40 g de KOH y se mezclaron completamente. A esta solución se añadieron 0,2 g del agente tensioactivo polimérico Brij<sup>®</sup> 97. Se añadió agua para hacer 1 litro de la solución alcalina de anodización. Esta solución se utilizó y aprobó en un proceso de anodización más convencional con una solución que daba revestimientos de alta resistencia a la corrosión. El revestimiento se generó con un espesor de revestimiento de aproximadamente 20 µm.
- 10
- 15 Se encontró que todos los paneles revestidos de las aleaciones de magnesio y de las aleaciones de aluminio revestidos en una solución según la invención (soluciones n.º 1 a 5) y con un proceso según la invención mostraban resultados significativamente mejores de resistencia a la corrosión y dureza que los revestimientos de los ejemplos de comparación n.º 1 a 3.

- 20 Además, se obtuvo un espesor de revestimiento de 50 micrómetros con un proceso según la invención ya después de 5 minutos de tratamiento en la solución de electrolito respectiva de la presente invención. En las soluciones de anodización de los ejemplos de comparación n.º 1 y 2, se obtuvo el mismo espesor después de 40 a 50 minutos del proceso de anodización duro con ácido sulfúrico patrón.

Sección 2: Contenido de silicio en los revestimientos generados:

- 25 Los revestimientos de los paneles de la aleación de magnesio AZ31 B revestidos como se describe en la sección 1 con las soluciones n.º 1 a 3 de la Tabla 1 se analizaron sobre su contenido de silicio. El contenido de silicio se ensayó con un espectroscopio de emisión GDA-750 por Espectroscopia de Emisión Óptica de Descarga Luminescente. El ensayo se realizó de acuerdo con el Procedimiento cuantitativo de perfiles en profundidad (QDP).

- 30 Sorprendentemente, se encontró que las muestras revestidas en una solución de electrolito de concentración media (solución n.º 2) tienen el más alto contenido de silicio: 17 %. Las muestras revestidas en una solución de electrolito de alta concentración (solución n.º 1) mostraban un contenido de 15 % de silicio en el revestimiento. Las muestras revestidas en una solución de electrolito de baja concentración (solución n.º 3) tienen un contenido de 12 % de silicio en el revestimiento.

Sección 3: Microdureza de los revestimientos generados:

- 35 Los paneles de la aleación de magnesio AZ31B revestidos en las soluciones de electrolito n.º 1 a 3 de la Tabla 1 que muestran un espesor de revestimiento de aproximadamente 50 micrómetros se ensayaron en cuanto a su microdureza Vickers. Las tres muestras mostraban una dureza de aproximadamente 400 HV<sub>50</sub>. Cuando mostraban que sólo se veían a simple vista aproximadamente 2 o 3 poros pequeños en un área de 0,4 dm<sup>2</sup>, se suponía que la porosidad era sólo de aproximadamente el 1 %. Los revestimientos eran sorprendentemente densos y sólidos.

Sección 4: Resistencia a la corrosión de los revestimientos generados:

- 40 Los paneles de la aleación de magnesio AZ91D revestidos en las soluciones n.º 1 a 3 durante 5 minutos a 25 °C con una densidad de corriente de entre 10 y 25 A/dm<sup>2</sup> se utilizaron para los ensayos de resistencia a la corrosión sin ningún sellado después del proceso de revestimiento por micro-arco. Estas muestras, así como los paneles de aleaciones de aluminio anodizados y sellados del ejemplo de comparación 2 mostraban revestimientos con un espesor de revestimiento de aproximadamente 50 micrómetros. El sellado de los paneles del ejemplo de comparación 2 era una impregnación de los poros del revestimiento de anodización poroso. Todas estas muestras se ensayaron en niebla salina al 5 % de acuerdo con ASTM D117 durante 1.000 horas.
- 45

- 50 La muestra de la aleación de aluminio del ejemplo de comparación 2 estaba ya muy corroída después de 300 horas de ensayo. Las muestras de aleación de magnesio mostraban que sólo se observaban a simple vista 1 a 3 picaduras de corrosión por la superficie del panel con un diámetro de menos de 1 mm cada una después de 1.000 horas; por lo tanto, eran significativamente mucho más resistentes frente a la corrosión.

Fue muy sorprendente que los revestimientos generados con el proceso según la invención sobre aleaciones de magnesio no selladas mostraban una resistencia a la corrosión al descubierto mucho mejor que la aleación de aluminio sellada aunque las propias superficies aleación de aluminio son mucho menos sensibles a la corrosión que las aleaciones de magnesio.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de una pieza de trabajo metálica que comprende:

- a) proporcionar una superficie metálica elegida de superficies metálicas de al menos un material metálico que puede ser anodizado seleccionado de magnesio y de aleaciones de magnesio;
- b) sumergir dicha superficie en una solución de electrolito por lo que la solución puede realmente ser una solución, un sol, un gel, una suspensión o cualquier mezcla de ellos;
- c) proporcionar al menos un electrodo en dicha solución de electrolito; y
- d) hacer pasar una corriente entre dicha superficie y dicho electrodo a través de dicha solución de electrolito en donde se aplica como corriente entre dicha superficie metálica y dicho electrodo una corriente continua pulsada o una corriente alterna con una densidad de corriente en el intervalo de 5 a 50 A/dm<sup>2</sup>,
- e) en donde dicha solución de electrolito es una solución acuosa con un pH mayor que 6 que tiene una composición que comprende:

i. al menos dos diferentes compuestos que contienen fósforo que muestran diferentes aniones que son al menos parcialmente solubles en la solución acuosa utilizada,

por lo que se utilizan como componente a) un resto de al menos un fosfato primario, secundario o terciario o de cualquier mezcla de ellos en una concentración en el intervalo de 0,1 a 220 g/l, y

por lo que como componente b) un resto de al menos un pirofosfato o de cualquier mezcla de ellos en una concentración en el intervalo de 0,1 a 220 g/l;

ii. al menos un compuesto que contiene silicio que es al menos parcialmente soluble en la solución acuosa utilizada en una concentración total en el intervalo de 0,5 a 70 g/l; y

iii. una cantidad de al menos un tipo de cationes seleccionados de cationes de metales alcalinos y cationes amonio;

iv. por lo cual la solución de electrolito muestra una concentración total de al menos un hidróxido de Na, K, Li, NH<sub>4</sub> o cualquier mezcla de estos añadido de forma intencionada a la solución de electrolito inferior a 0,8g/l o

por lo cual la solución de electrolito esté libre de cualquier hidróxido de Na, K, Li, NH<sub>4</sub> o cualquier mezcla de estos añadidos de forma intencionada; y

opcionalmente, un peróxido;

opcionalmente al menos un compuesto insoluble en agua que contiene átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos átomos o cualquier mezcla de estos compuestos;

opcionalmente cationes de metales alcalinotérreos en un intervalo de 0,001 a 3 g/l;

opcionalmente cationes de metales de transición en un intervalo de 0,001 a 3 g/l;

opcionalmente compuestos que muestran aniones distintos de oxianiones que contienen fósforo u oxianiones que contienen silicio como un carbonato, un carboxilato o un titanato;

opcionalmente compuestos de otros metales o no metales o cualquier aditivo; opcionalmente aniones de ácidos minerales o de ácidos orgánicos distintos de los óxidos, oxianiones que contienen fósforo y silicatos; así como agua.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la corriente aplicada es una corriente alterna que muestra una frecuencia de los pulsos en el intervalo de 1 a 100 Hz o en el intervalo de 10 a 1.000 Hz.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde la corriente aplicada es una corriente alterna que muestra una frecuencia de los pulsos.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la densidad de corriente de los pulsos en la corriente continua pulsada aplicada varía en el intervalo de 0 a 100 %.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la tensión de la corriente aplicada está en el intervalo de 60 a 1.000 V.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito durante dicho paso de una corriente se mantiene a una temperatura de entre 0 y 60 °C.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene un resto de al menos un fosfato primario, de al menos un fosfato secundario, de al menos un ortofosfato, de al menos un fosfato condensado, de al menos un pirofosfato, de al menos un fosfonato, de al menos un fosfonito, de al menos un fosfito o de cualquier mezcla de ellos.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos uno de dichos compuestos que contienen fósforo se elige del grupo que consiste en K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene al menos dos compuestos que contienen fósforo en una concentración total en el intervalo de 0,2 a 250 g/l.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene

un resto de al menos un silicato de metal alcalino o cualquier mezcla de ellos.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un peróxido adicionalmente contenido en la solución de electrolito está en el intervalo de 0,01 g/l a 20 g/l, calculado como 100 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 5 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene adicionalmente al menos un compuesto que contiene átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos átomos o cualquier mezcla de estos compuestos.
- 10 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos un compuesto insoluble en agua que contiene átomos de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de estos átomos o cualquier mezcla de estos compuestos adicionalmente contenidos en la solución de electrolito está contenido en forma de partículas que muestran una distribución de tamaño de partícula para todas estas partículas básicamente como se define en el presente documento en el intervalo de 0,01 a 20 micrómetros.
- 15 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración del al menos un compuesto que contiene átomos de Al, Ti, Zr o de cualquier mezcla de estos átomos o de cualquier mezcla de estos compuestos adicionalmente contenidos en la solución de electrolito está en el intervalo de 0,01 g/l a 50 g/l.
- 15 15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene como disolvente agua o agua y al menos un alcohol.
- 16 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la solución de electrolito contiene una concentración total de al menos un disolvente además de agua en el intervalo de 0,01 a 500 g/l.
- 20 17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, por el que se forma un revestimiento en menos de 150 minutos de paso de una corriente a través de dicha solución de electrolito.
18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, por el que un revestimiento es formado a una velocidad de formación media de al menos 1 µm de espesor por minuto durante el tiempo de paso de la corriente a través de dicha solución de electrolito.
- 25 19. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, por el que se forma un revestimiento de oxidación por micro-arco, un revestimiento típico de anodización o un revestimiento intermedio entre estos tipos.
20. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se utiliza un proceso de oxidación por micro-arco.
- 30 21. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se forma un revestimiento que contiene hidróxido y óxido.
22. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se genera un revestimiento sinterizado rico en óxido.
23. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se genera un revestimiento que muestra un espesor de revestimiento en el intervalo de 10 a 300 µm.
- 35 24. Un revestimiento protector producido por un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23.
25. El revestimiento según la reivindicación 24, que tiene una composición que comprende 1. al menos un óxido, 2. al menos un compuesto que contiene fósforo y 3. a menudo al menos un hidróxido.
- 40 26. El revestimiento según la reivindicación 24 o 25, que tiene una composición que comprende 1. al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxidos de silicio, óxidos de magnesio, óxidos de aluminio y cualquier mezcla de ellos, 2. al menos uno de los compuestos seleccionados del grupo que consiste en fosfatos, fosfuros y cualquier mezcla de estos compuestos y 3. a menudo al menos un hidróxido.
- 45 27. El revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, que tiene una composición que comprende a) al menos un fosfato o al menos un fosfuro o cualquier mezcla de estos y b) al menos un compuesto que contiene silicio oxidico y c) al menos un compuesto que tiene cationes del metal base del material metálico por lo que de este al menos un compuesto puede ser el mismo que al menos uno de los compuestos de a) o de b) o de ambos.
28. El revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, que tiene una composición que comprende al menos un compuesto de Al, Ti, Zr o cualquier mezcla de ellos.
- 50 29. Procedimiento de uso de una pieza de trabajo metálica revestida con un revestimiento protector producido por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 para aeronaves, para vehículos terrestres o para dispositivos electrónicos.