

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 581**

51 Int. Cl.:

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

C23C 18/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2012 PCT/FR2012/052337**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13054064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2012 E 12781391 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2766508**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido**

30 Prioridad:

14.10.2011 FR 1103137

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III
(33.3%)
118 route de Narbonne
31400 Toulouse, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y
MECAPROTEC INDUSTRIES (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ANSART, FLORENCE;
BLETA, RUDINA;
BONINO, JEAN-PIERRE;
ESTEBAN, JULIEN;
JAUBERT, OLIVIER;
GRESSIER, MARIE;
LENORMAND, PASCAL;
MENU, MARIE-JOËLLE;
XUEREB, ELODIE;
BARES, PIERRE y
GAZEAU, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 609 581 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).

Procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido**DESCRIPCIÓN**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido, especialmente un sustrato de aluminio o de aleación de aluminio. La invención se refiere además a un sustrato metálico sólido tratado contra la corrosión, que se puede obtener mediante dicho procedimiento.
- 10 Un procedimiento de tratamiento anticorrosión de ese tipo tiene aplicaciones en el campo general del tratamiento de la superficie de sustratos metálicos sólidos, especialmente de piezas metálicas. Un procedimiento de ese tipo tiene aplicaciones en el campo de los vehículos de transporte, especialmente navíos, vehículos automóviles y aeronaves, donde se suscita el problema de luchar contra la corrosión de las piezas metálicas.
- 15 Ya se conocen procedimientos de tratamiento de la superficie de un sustrato metálico sólido en el que se utilizan reactivos a base de cromo. Este tipo de reactivos son tóxicos para el medio ambiente y para la salud humana, y su uso está legislado.
- 20 Para paliar los inconvenientes relacionados con el uso del cromo, se ha propuesto (Pepe et al., 2004, Journal of NonCrystalline Solids, 348, 162-171) conformar un revestimiento a base de gel de sílice en la superficie de un sustrato hecho de aleación de aluminio mediante un procedimiento de sol/gel. Un tratamiento de este tipo se realiza por inmersión y retirada ("dip-coating") del sustrato hecho de aleación de aluminio en una solución híbrida de tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES) que contiene nitrato de cerio. Un procedimiento de este tipo no permite obtener un revestimiento anticorrosión que tenga al mismo tiempo propiedades mejoradas de resistencia mecánica, - especialmente, una resistencia al desprendimiento-, y también propiedades mejoradas de cicatrización y
- 25 de efecto barrera.
- 30 La invención tiene por objeto paliar los inconvenientes anteriormente mencionados proponiendo un procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido que no requiere el uso de derivados de cromo -especialmente el cromo VI - que es carcinógeno, mutagénico y tóxico para la reproducción.
- 35 También se conoce de "Zhong et al, (2010), Progress in Organic Coatings, 69, 52-56" un procedimiento para el tratamiento de una aleación de aluminio en el que se prepara una solución hidroalcohólica de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y vinitrietoxisilano (VETO), a continuación se realiza una hidrólisis/condensación de dicha solución hidroalcohólica, para formar un gel, a continuación se añade al gel formado una cantidad de nitrato de cerio.
- "Palomino et al, (2009), Corrosion Science, 51, 1238-1250" describe un tratamiento anticorrosión para una aleación de aluminio.
- 40 La invención tiene por objeto a proporcionar un procedimiento de tratamiento anticorrosión adaptado para formar un revestimiento anticorrosión sobre la superficie de un sustrato metálico sólido que tenga una elevada resistencia mecánica.
- 45 La invención también está destinada a proponer un procedimiento de tratamiento anticorrosión de ese tipo que permita la obtención de una capa de revestimiento anticorrosión de espesor controlado -que comprenda especialmente entre 1 μm y 15 μm - y compatible con las recomendaciones industriales, en particular en el ámbito de la aeronáutica.
- 50 Otro objetivo de la invención es proponer un método un procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido -especialmente de piezas metálicas para aeronáutica- adaptado para permitir la formación de un revestimiento anticorrosión de sustrato metálico sólido cuyo espesor sea sensiblemente homogéneo sobre la superficie del sustrato metálico sólido, que proporcione cobertura y también sea nivelante. Por nivelante, se entiende que un revestimiento de ese tipo presenta una superficie exterior libre -es decir, opuesta al sustrato- que sea sustancialmente plana independientemente de la presencia de defectos estructurales en la superficie del sustrato metálico sólido subyacente. En particular, la invención tiene por objeto un procedimiento de este tipo adaptado para
- 55 permitir la formación de un revestimiento anticorrosión que no muestre agrietamiento en dichos defectos estructurales.
- La invención tiene por objeto también un procedimiento de este tipo que esté adaptado para permitir la formación de una capa anticorrosión que sea resistente al agrietamiento.
- 60 La invención tiene por objeto adicionalmente un procedimiento de este tipo para permitir la formación de un revestimiento anticorrosión en la superficie de un sustrato metálico sólido que tenga, al mismo tiempo, propiedades de protección pasiva -en particular, por efecto barrera- de dicho sustrato con respecto a un ambiente exterior corrosivo y propiedades de protección activa y de cicatrización y limitación de la progresión de la corrosión en caso de una picadura accidental que pueda afectar el revestimiento anticorrosión.
- 65 La invención tiene por objeto también un procedimiento de este tipo para tratamiento anticorrosión adaptado para su

aplicación sobre un sustrato metálico sólido pulido o sobre o sobre un sustrato metálico sólido no pulido.

La invención tiene también por objeto conseguir todas estas metas a un coste bajo, proponiendo un procedimiento que sea sencillo y que no necesite para su aplicación más que etapas de puesta en contacto de un sustrato metálico sólido y soluciones líquidas.

La invención tiene por objeto, adicional y más especialmente, proponer un procedimiento de este tipo que sea compatible con las limitaciones de seguridad y de respeto al medio ambiente.

La invención tiene como objeto adicional proponer una solución tal que conserve los hábitos de trabajo del personal, sea fácil de usar, y que implique para su aplicación pocas manipulaciones.

La invención tiene por objeto también un procedimiento de este tipo para el tratamiento anticorrosión que utiliza una solución de tratamiento de composición sencilla con respecto a las soluciones líquidas de tratamiento del estado de la técnica.

La invención tiene también por objeto un revestimiento anticorrosión que tenga propiedades protectoras mejoradas con respecto a los revestimientos anticorrosión del estado de la técnica, especialmente propiedades anticorrosión que mejoren con el tiempo.

Para ello, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 1.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento tiene una relación molar (Si/Ce) entre el elemento silicio del (de los) alcoxisilano(s) con respecto a (a los) catión(ones) del cerio (Ce) comprendida entre 50 y 500, especialmente entre 80 y 250. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el(los) catión(ones) del cerio (Ce) tienen una concentración comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l -especialmente comprendida entre 0,005 moles/l y 0,01 moles/l, preferentemente de aproximadamente 0,010 moles/l- en la solución de tratamiento.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, se mezcla al menos un alcoxisilano y al menos un catión de cerio (Ce) en una solución hidroalcohólica líquida en condiciones adecuadas para permitir una hidrólisis/condensación dicho al menos un alcoxisilano y de dicho al menos un catión de cerio (Ce), y se aplica dicha solución de tratamiento sobre la superficie oxidable de un sustrato metálico sólido para poder formar, en la superficie del sustrato metálico sólido, una matriz híbrida mediante hidrólisis/condensación de cada alcoxisilano(s) y de cada catión de cerio (Ce).

En un procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrólisis/condensación de cada alcoxisilano(s) se realiza en la solución de tratamiento en presencia de cada catión(ones) de cerio, teniendo dicha solución de tratamiento una relación molar (Si/Ce) entre el elemento silicio del (de los) alcoxisilano(s) de partida con respecto a (a los) catión(ones) del cerio (Ce) comprendida entre 50 y 500, especialmente entre 80 y 250.

Los inventores han observado que la selección de un valor que la selección de un valor de concentración de los cationes de cerio en la solución de tratamiento no constituye una selección arbitraria de la concentración, sino que, por el contrario, esta selección proporciona un resultado sorprendente, totalmente imprevisible, no descrito en el estado de la técnica y, según el cual, la concentración seleccionada del catión de cerio (Ce) en la solución de tratamiento anticorrosión de un sustrato metálico sólido permite al mismo tiempo (1) obtener una adherencia óptima de la solución de tratamiento a la superficie del sustrato metálico sólido, (2) la formación de una matriz híbrida de protección pasiva de dicho sustrato metálico sólido por efecto barrera adaptado para limitar la formación de productos de corrosión del sustrato metálico sólido -en particular de un sustrato metálico sólido que tiene una picadura-, y (3) formar una matriz híbrida de protección tal que tenga propiedades de resistencia física a las agresiones mecánicas -en particular de resistencia a la deslaminación, resistencia al agrietamiento, y propiedades de deformación plástica- y de resistencia con respecto a la corrosión -tanto en 1 día, 7 días y 14 días de tratamiento corrosivo por inmersión en una solución en una solución corrosiva de NaCl de 0,05 moles/l en agua- que estén mejoradas.

Dichas propiedades de resistencia física a las agresiones mecánicas se evalúan especialmente mediante técnicas conocidas por sí mismas por el experto en la materia, en particular mediante nanoindentación -para evaluar el módulo de elasticidad de Young y la dureza (por ejemplo, nanodureza de Vickers)- o mediante rayado progresivo ("nanoscratch") para la evaluación de la adherencia y de la resistencia a la deslaminación del revestimiento anticorrosión en la superficie del sustrato metálico sólido.

Ventajosamente, el catión de cerio es un catión de cerio único y la concentración del catión de cerio único en la solución de tratamiento está comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l, especialmente comprendida entre 0,005 moles/l y 0,01 moles/l, preferentemente de aproximadamente 0,01 moles/l.

Ventajosamente, el catión de cerio es una composición que comprende una pluralidad de cationes de cerio diferentes, y la concentración acumulada de la pluralidad de cationes de cerio diferentes en la solución de tratamiento está, por sí misma, comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l, especialmente comprendida entre 0,005 moles/l y 0,01 moles/l, preferentemente de aproximadamente 0,01 moles/l.

Un revestimiento anticorrosión de acuerdo con la invención, es decir, un revestimiento obtenido con una solución de tratamiento que comprende una concentración del catión cerio -especialmente como Ce^{III} - comprende entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l, tiene:

- 5 - un valor (Hv) crítico de deformación plástica medido por nanoindentación que es máximo y de aproximadamente 39 para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de tratamiento;
- un valor de carga crítica de deslaminación F_D (mN) del revestimiento anticorrosión sobre el sustrato metálico sólido que es máximo y de aproximadamente 24 mN para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de tratamiento;
- 10 - un valor de carga crítica de deslaminación F_I (mN) del revestimiento anticorrosión sobre el sustrato metálico sólido que es máximo y de aproximadamente 15 mN para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de tratamiento, y;
- un valor de carga crítica de deformación plástica sin agrietamiento F_{DP} (mN) máximo de aproximadamente 6 mN para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de tratamiento.
- 15 Los inventores han observado que una concentración de catión cerio en la solución de tratamiento entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l de acuerdo con la invención proporciona al revestimiento anticorrosión de un sustrato metálico sólido una resistencia con respecto a la corrosión que es óptima tras su depósito y antes de su inmersión en una solución corrosiva. En cambio, una concentración de catión cerio en la solución de procesamiento superior a 0,015 moles/l lleva a una degradación significativa del efecto barrera de la capa de protección y una resistencia con respecto a la
- 20 corrosión disminuida antes de su inmersión en una solución corrosiva. La resistencia de la superficie en un medio corrosivo de una capa de protección de ese tipo de 6,3 μm de espesor, obtenida mediante un tratamiento anticorrosión del sustrato metálico sólido con una solución de tratamiento que contiene 0,05 moles/l de catión cerio, e inmediatamente después de una inmersión de dicho sustrato metálico en el medio corrosivo es de aproximadamente $2,8 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm^2$. La resistencia de la superficie en un medio corrosivo de una capa de protección de ese tipo de 6,3 μm
- 25 de espesor, obtenida mediante un tratamiento anticorrosión del sustrato metálico sólido con una solución de tratamiento que contiene 0,1 moles/l de catión cerio, e inmediatamente después de una inmersión de dicho sustrato metálico en el medio corrosivo es de aproximadamente $2,0 \cdot 10^5 \Omega \cdot cm^2$, según se mide mediante el microscopio de impedancia electroquímica (SIE).
- 30 Además, una concentración de catión cerio en la solución de tratamiento comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l de acuerdo con la invención permite:
- una disminución del ángulo de contacto de la solución de tratamiento sobre el sustrato metálico sólido que se traduce en una mojadura mejorada de la superficie del sustrato metálico sólido con respecto a la solución de
- 35 tratamiento y una aplicación mejorada de dicha solución de tratamiento sobre la superficie del sustrato metálico sólido;
- un anclaje mejorado de la matriz híbrida obtenida desde la solución de tratamiento sobre la superficie del sustrato metálico sólido;
- una captura de masa mejorada de la solución de tratamiento en la superficie del sustrato metálico sólido. Una
- 40 captura de masa de este tipo revela un efecto estructurante de la solución de tratamiento y de la matriz híbrida obtenida a partir de la solución de tratamiento, y;
- y preferir el Ce^{III} a expensas del Ce^{IV} en la solución de tratamiento y en el sol híbrido. Se mide la distribución Ce^{III}/Ce^{IV} mediante espectrometría fotoelectrónica X (XPS) de la superficie.
- 45 Los inventores han observado que una concentración de cationes cerio de este tipo, comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l en la solución de tratamiento está adaptada para poder mantener, como mínimo, las propiedades mecánicas de la matriz híbrida obtenida a partir de la solución de tratamiento, para transmitir a la solución de
- 50 tratamiento cualidades reológicas y de adherencia a la superficie del sustrato metálico sólido que han mejorado con respecto a una solución de tratamiento que no presenten dicha concentración, transmitiendo al mismo tiempo a dicha matriz híbrida propiedades de protección pasiva del sustrato metálico sólido por efecto barrera.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, cada alcoxisilano se selecciona del grupo formado por:

- 55 - tetraalcoxisilanos de fórmula general (I) siguiente;

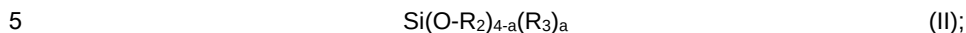


en la que:

- 60 o Si es el elemento silicio, O es el elemento oxígeno;
- o R_1 se selecciona entre el grupo formado:
- 65 ▪ un grupo hidrocarburo -especialmente un metilo o etilo- de fórmula $[-C_nH_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1,
- el grupo 2-hidroxietilo ($HO-CH_2-CH_2-$), y;
- un grupo acilo de la fórmula general $-CO-R'_1$ en la que R'_1 es un grupo hidrocarburo -especialmente un

metilo, un etilo- de fórmula $[-C_nH_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;

- alcoxisilanos de la fórmula general (II) siguiente:



en la que:

- o R_2 se selecciona entre el grupo formado por:

- un grupo hidrocarburo -especialmente un metilo, un etilo- de fórmula $[-C_nH_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1,
- el grupo 2-hidroxietilo ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), y;
- un grupo acilo de la fórmula general $-\text{CO}-\text{R}'_1$ en la que R'_1 es un grupo hidrocarburo -especialmente un metilo, un etilo- de fórmula $[-C_nH_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;

- o R_3 es un grupo orgánico -especialmente un grupo orgánico formado por átomo(s) de carbono, átomo(s) de hidrógeno y, en su caso, átomo(s) de nitrógeno, átomo(s) de oxígeno y, en su caso, átomo(s) de azufre y átomo(s) de fósforo- unido al elemento silicio (Si) del alcoxisilano por un enlace Si-C;

- o a es un número entero natural del intervalo $]0 ; 4[$, -preferentemente igual a 1-.

Ventajosamente, en una primera realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, se selecciona cada alcoxisilano del grupo formado por tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetraacetoxisilano (TAOS) y tetra-2-hidroxietoxisilano (THEOS).

Ventajosamente, en una segunda realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, se selecciona el grupo R_3 de cada alcoxisilano del grupo formado por metacrilatos, acrilatos, vinilos, epoxialquilos y epoxialcoxialquilos, en los que el grupo o grupos alquilo tienen de 1 a 10 átomos de carbono y se seleccionan entre grupos alquilo lineales, grupos alquilo ramificados y grupos alquilo cíclicos.

Ventajosamente, se selecciona el grupo R_3 de cada alcoxisilano en el grupo formado por 3,4-epoxi-ciclohexiletilo y glicidoxipropilo.

Ventajosamente, cada alcoxisilano se selecciona del grupo formado por glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), glicidoxipropilmetildimetoxisilano (MDMS), glicidoxipropilmetildietoxisilano (MDES), glicidoxipropiltriethoxisilano (GPTES), metiltriethoxisilano (MTES), dimetildietoxisilano (DMDES), metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAP), 3-(trimetoxisilil)propilamina (APTMS), 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trietoxisilano (ECHETES), 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano (ECHETMS) y 5,6-epoxihexiltriethoxi-silano (EHTES).

En esta segunda realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, se forma, mediante hidrólisis-condensación de cada alcoxisilano, una matriz híbrida orgánica/inorgánica.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende un alcoxisilano único.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende al menos un alcoxisilano metálico.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, cada alcóxido metálico tiene la fórmula general (VII) siguiente:



en la que:

- o M' es un elemento metálico seleccionado entre el grupo formado por aluminio (Al), vanadio (V), titanio (Ti) y circonio (Zr),
- o R_9 es un grupo hidrocarburo alifático de la fórmula $[-C_nH_{2n+1}]$ -especialmente seleccionado del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, en particular de un butilo secundario de la fórmula $[\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CH}-]$ en la que n es un número entero superior o igual a 1, y;
- o n es un número entero natural que representa la valencia del elemento metálico M' .

En un procedimiento de acuerdo con la invención, se forma mediante hidrólisis de cada alcoxisilano y de cada alcóxido metálico unas especies reactivas repartidas de forma homogénea en la solución de tratamiento y adecuadas para polimerizar y formar una matriz híbrida orgánica/inorgánica. Se forma, de esta manera, una matriz híbrida orgánica/inorgánica mediante la hidrólisis-condensación de cada alcoxisilano y de cada alcóxido metálico.

Ventajosamente, se selecciona cada alcóxido metálico del grupo formado por alcóxidos de aluminio -especialmente

tri(s-butóxido) de aluminio, tri(n-butóxido) de aluminio, tri(etóxido) de aluminio, tri(etoxietoxietóxido) de aluminio y tri(isopropóxido) de aluminio-, alcóxidos de titanio -especialmente tetra(n-butóxido) de titanio, tetra(isobutóxido) de titanio, tetra(isopropóxido) de titanio, tetra(metóxido) de titanio y tetra(etóxido) de titanio-, alcóxidos de vanadio, -especialmente el di(tri(isobutóxido)óxido de vanadio y tri(isopropóxido)óxido de vanadio y alcóxidos de circonio -especialmente tetra(etóxido) de circonio, tetra(isopropóxido) de circonio, tetra(n-propóxido) de circonio, tetra(n-butóxido) de circonio y tetra(t-butóxido) de circonio.

Ventajosamente, cada alcóxido metálico es un alcóxido de aluminio que tiene la fórmula general (III) siguiente:



en la que:

- o Al y O son respectivamente los elementos aluminio y oxígeno, y;
- o R₄ es un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono -especialmente seleccionados del grupo formado por metilo, etilo, propilo, butilo, en particular un butilo secundario de la fórmula [CH₃-CH₂(CH₃)-CH-]-;
- o n un número entero natural que representa la valencia del elemento aluminio (Al).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende un alcóxido metálico único. Se forma, de esta manera, una matriz híbrida inorgánica mediante la hidrólisis-condensación de cada alcoxisilano y del alcóxido metálico único. Ventajosamente, la solución de tratamiento comprende un alcóxido metálico único y un alcoxisilano único. Se forma, de esta manera, una matriz híbrida inorgánica mediante la hidrólisis-condensación del alcoxisilano único y del alcóxido metálico único.

Ventajosamente, la solución de tratamiento comprende, como el alcóxido metálico único, un alcóxido de aluminio único.

Se forma de esta manera una solución de tratamiento que comprende un alcóxido metálico -especialmente un alcóxido de aluminio- único y un alcoxisilano único, teniendo dicha solución de tratamiento una composición muy sencilla y, a pesar de todo, adaptada para proporcionar un revestimiento anticorrosión de elevado rendimiento.

Ventajosamente, el alcóxido de aluminio único se selecciona entre el grupo formado por tri(s-butóxido) de aluminio, tri(n-butóxido) de aluminio, tri(etóxido) de aluminio, tri(etoxietoxietóxido) de aluminio y tri(isopropóxido) de aluminio-.

Ventajosamente, la relación molar entre los alcoxisilanos y los alcóxidos metálicos en la solución de tratamiento está comprendida entre 99/1 y 50/50. Ventajosamente, la relación molar entre el conjunto de los alcoxisilanos y el conjunto de los alcóxidos metálicos en la solución de tratamiento está comprendida entre 99/1 y 50/50.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la relación molar entre los alcoxisilanos y los alcóxidos metálicos -especialmente el alcóxido de aluminio- en la solución de tratamiento está comprendida entre 85/15 y 6/4, especialmente comprendida entre 8/2 y 64/36. Ventajosamente, la relación molar entre el conjunto de los alcoxisilanos y el conjunto de los alcóxidos metálicos en la solución de tratamiento está comprendida entre 8/2 y 6/4.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el sustrato metálico sólido está formado por un material seleccionado entre el grupo formado por materiales oxidables -especialmente aluminio (por ejemplo, la aleación 2024T3), titanio (por ejemplo, la aleación TA6V), magnesio (por ejemplo, la aleación AZ30) y sus aleaciones-.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se aplica la solución de tratamiento por inmersión-retirada del sustrato metálico sólido en dicha solución de tratamiento.

Ventajosamente, la retirada del sustrato metálico sólido de la solución de tratamiento se realiza con una velocidad predeterminada comprendida entre 5 cm/min y 10 cm/min.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento se aplica mediante pulverización atmosférica a la superficie del sustrato metálico sólido.

Los inventores han observado que es posible controlar el espesor de la matriz híbrida mediante la velocidad de retirada del sustrato metálico sólido de la solución de tratamiento. De acuerdo con la ley de Landau-Levich (Landau L.D. et Levich B.G., (1942), Acta Physiochim. URSS, 17, 42-54) es posible, para una solución de tratamiento de viscosidad conocida, hacer variar el espesor de la matriz híbrida anticorrosión por valor de 1 µm para una velocidad de retirada de 1 cm/min, hasta un valor de 14 µm para una velocidad de retirada de 20 cm/min. En particular, una velocidad de retirada de 7 cm/min permite obtener una matriz híbrida de un espesor de 5 µm.

El espesor de la matriz híbrida se mide por métodos conocidos por sí mismos por el experto en la materia, especialmente mediante perfilometría interferométrica o por medición de las corrientes de Foucault.

Ventajosamente, la solución de tratamiento comprende además un plastificante seleccionado entre el grupo formado por PEG.

Ventajosamente, la solución de tratamiento líquida comprende un colorante. Se selecciona un colorante de ese tipo entre el grupo formado por rodamina B (CAS 81-88-9), verde de malaquita ("brilliant green", CAS 633-03-4) y xileno cianol (CAS 2850-17-1). Ventajosamente, se utiliza la rodamina B a una concentración en la solución de tratamiento líquida comprendida entre $5 \cdot 10^{-4}$ moles/l y 10^{-3} moles/l, el verde de malaquita a una concentración en la solución de tratamiento líquida comprendida entre $5 \cdot 10^{-4}$ moles/l y 10^{-3} moles/l y el xileno cianol a una concentración en la solución de tratamiento líquida comprendida entre $5 \cdot 10^{-4}$ moles/l y 10^{-3} moles/l.

Ventajosamente, en un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende una carga de nanopartículas formada por una dispersión coloidal de bohemita en la solución de tratamiento, es decir, de nanopartículas sólidas de bohemita de la fórmula general $[\text{-AlO(OH)-}]$ formando una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita en la solución de tratamiento.

En un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención, para preparar una solución de tratamiento, se disuelve cada alcoxisilano, cada alcóxido de aluminio y, en su caso, cada alcóxido metálico en un alcohol -especialmente seleccionado entre el grupo formado por etanol, 1-propanol y 2-propanol, a continuación se añade una cantidad de agua o, en su caso, una cantidad de una solución acuosa que contiene al menos un catión de lantánido y/o la bohemita coloidal para formar una solución de tratamiento anticorrosión.

Ventajosamente, a una solución alcohólica se añade(n) alcoxisilano(s) y alcóxido(s) metálico(s) y una cantidad de agua o, en su caso, una cantidad de una solución acuosa que contiene al menos un catión de lantánido y/o nanopartículas de bohemita coloidal, de forma que se conserven sensiblemente las propiedades reológicas y tixotrópicas de la solución de tratamiento.

Ventajosamente, en una tercera variante de un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención, se forma una solución de tratamiento que comprende nanopartículas de bohemita de la fórmula general AlO(OH) y que presenta una distribución superficial de cationes de lantánidos -especialmente cationes cerio- y/o de vanadato. Se obtienen dichas nanopartículas de bohemita, denominadas nanopartículas de bohemita fisisorbidas, mediante un procedimiento conocido por sí mismo por el experto en la materia y especialmente adaptado de un procedimiento descrito por Yoldas (Yoldas B.E. et al., (1975), J. Mater. Sci., 10, 1856).

En esta tercera realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, los inventores han constatado una mejora de la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico sólido tratado con una solución de tratamiento sujeto a una inmersión en un baño corrosivo de NaCl a 0,05 moles/l.

Ventajosamente, en una cuarta variante de un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención, se forma una solución de tratamiento que comprende nanopartículas de bohemita, denominada bohemita dopada, de la fórmula general (VIII) siguiente:



en la que:

- X es un elemento, denominado elemento de dopaje, seleccionado entre el grupo formado por lantánidos trivalentes -especialmente cerio trivalente-, y;
- x es un número relativo comprendido entre 0,002 y 0,01.

Se obtienen dichas nanopartículas de bohemita dopada mediante un procedimiento en el cual se mezcla una solución de al menos un precursor de aluminio de aluminio -especialmente $\text{Al(OC}_4\text{H}_9)_3$ - en agua, y una solución de un catión de un elemento de dopaje seleccionado entre el grupo formado por nitrato, sulfato, acetato y cloruro del elemento de dopaje.

En esta cuarta realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, los inventores han constatado una mejora de la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico sólido tratado con una solución de tratamiento sujeto a una inmersión en un baño corrosivo de NaCl a 0,05 moles/l.

Ventajosamente, las nanopartículas de bohemita fisisorbida y las nanopartículas de bohemita dopada tienen una dimensión más grande y dos dimensiones más pequeñas, perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dimensión más grande, dicha dimensión más grande es inferior a 200 nm -especialmente inferior a 100 nm, particularmente inferior a 50 nm, preferentemente comprendida entre 5 nm y 20 nm-, y las dos dimensiones más pequeñas son inferiores a 10 nm, preferentemente de aproximadamente 3 nm.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende una carga de nanopartículas de bohemita huecas.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, después de la aplicación de la solución de tratamiento, se realiza un tratamiento térmico del sustrato metálico adaptado para permitir la formación de la matriz híbrida y la evaporación de los disolventes.

- 5 Ventajosamente en un procedimiento de acuerdo con la invención, antes de aplicar la solución de tratamiento, se sumerge dicha superficie oxidable del sustrato metálico sólido en una solución, denominada solución de conversión, líquida formada por al menos un inhibidor de la corrosión en agua, seleccionándose dicho inhibidor de la corrosión entre el grupo formado por cationes de lantánido y dicha superficie oxidable del sustrato metálico sólido se mantiene en contacto con la solución de conversión durante un periodo de tiempo adecuado para formar una capa de conversión
10 formada por dicho lantánido unida por al menos un enlace covalente a la superficie oxidable y que se extiende sobre la superficie del sustrato metálico sólido.

- En una quinta variante de un procedimiento de tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención, se forma en primer lugar una capa de conversión sobre la superficie oxidable de un sustrato metálico sólido mediante la puesta en
15 contacto de dicha superficie oxidable con la solución de conversión. Un tratamiento con una solución de conversión de ese tipo constituye un tratamiento anticorrosión ya que permite la formación de una capa de conversión en la superficie del sustrato metálico sólido, en lugar y modo de una capa de óxido de metal del sustrato metálico sólido, mostrando dicha capa de conversión una resistencia con respecto a la corrosión -especialmente medida por espectroscopia de impedancia electroquímica (SIE)- que está aumentada en comparación con la resistencia con respecto a la corrosión
20 de la capa de óxido formada de manera natural en la superficie del sustrato metálico sólido.

- De hecho, los inventores han observado que un tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención en el que se forma, en primer lugar, una capa de conversión en la superficie de un sustrato metálico sólido, y se aplica posteriormente una solución de tratamiento que comprende al menos un alcoxisilano, un catión de cerio a una
25 concentración comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l, y en su caso, al menos un alcóxido metálico, permite aumentar la resistencia con respecto a la corrosión de la superficie oxidable de un sustrato metálico sólido, incluso después de la inmersión de la superficie oxidable del sustrato metálico sólido durante un periodo de tiempo predeterminado -especialmente una duración superior a 1 hora- en un baño de corrosión, especialmente un baño acuoso de NaCl 0,05 moles/l.

- 30 Los inventores suponen que el tratamiento de la superficie oxidable del sustrato metálico sólido con la solución de conversión lleva a la formación de una capa de conversión que tiene una resistencia con respecto a la corrosión aumentada, en comparación a la capa de óxido metálico del sustrato metálico sólido no tratado con la solución de conversión. Una capa de conversión de ese tipo se caracteriza, de acuerdo con una representación, denominada
35 representación de "Nyquist", del diagrama de impedancia electroquímica por un valor $Z'(\omega)$ de resistencia superficial ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) aumentada con respecto al valor $Z'(\omega)$ de resistencia superficial de una capa de óxido metálico sólido naturalmente formada sobre la superficie de un sustrato metálico sólido. Las medidas de la impedancia $Z'(\omega)$ se realizan en modo potenciostático alrededor del potencial libre, con una perturbación sinusoidal. La amplitud de perturbación sinusoidal se fija a 10 mV de manera que satisfaga las condiciones de linealidad. Las frecuencias barridas
40 durante las mediciones de impedancia están comprendidas entre 65 kHz y 10 mHz con 10 puntos por década.

- Los inventores han demostrado mediante el espectroscopio de dispersión de energía ("EDS, Energy Dispersive Spectroscopy") que esta capa de conversión está formada por óxidos mixtos de lantánido y el metal que constituye la
45 superficie oxidable del sustrato metálico sólido.

- Ventajosamente, la capa de conversión que se extiende por la superficie del sustrato metálico sólido muestra un espesor medio comprendido entre 1 nm y 200 nm.

- Los inventores han observado que el aumento de la duración de la inmersión de un sustrato metálico sólido en una
50 solución de conversión de acuerdo con la invención permite un aumento del valor de la resistencia superficial de superficie que va más allá del valor límite de la resistencia superficial de la capa de óxido de aluminio formada naturalmente en la superficie de una pieza de aleación de aluminio.

- Además, los inventores también observaron que un tratamiento de ese tipo de la superficie oxidable de un sustrato metálico sólido con una solución de conversión no produce ningún aumento detectable de la masa del sustrato. Una
55 capa de conversión de ese tipo no se corresponde con una cristalización de óxidos/hidróxidos de lantánido en la superficie del sustrato metálico sólido.

- En particular, el tratamiento de la superficie oxidable del sustrato metálico sólido con la solución de conversión permite
60 la formación de una capa de conversión de protección activa y de cicatrización en la superficie del sustrato metálico sólido mediante la formación de una pluralidad de enlaces covalentes situados entre el elemento lantánido (Ln) inhibidor de la corrosión y un elemento metálico (M) del sustrato metálico sólido. Los inventores han mostrado mediante análisis químico de las energías de enlace -especialmente mediante espectrometría fotoelectrónica X (XPS)- que este enlace covalente es del tipo M-O-Ln-O- en la que M representa un elemento metálico del sustrato metálico sólido, O es un átomo de oxígeno y Ln representa el elemento inhibidor de la corrosión seleccionado entre lantánidos.
65

En un procedimiento de acuerdo con la invención, se aplica sobre la superficie oxidable del sustrato metálico sólido, y en su caso en la superficie de la capa de conversión, una solución de tratamiento formada por un sol híbrido orgánico/inorgánico de al menos un alcoxisilano -especialmente un alcoxisilano que lleva un grupo orgánico-, un catión de cerio a una concentración comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l, y en su caso de al menos un alcóxido metálico, adaptado(s) para formar por hidrólisis/condensación del(de los) alcoxisilano(s), del(de los) alcóxido(s) metálico(s) y el catión cerio una matriz híbrida orgánica/inorgánica formada por la concatenación de átomos inorgánicos (-Si-O- Si-) y de concatenaciones de hidrocarburos orgánicos.

Los inventores han observado que la inmersión de un sustrato metálico sólido en una solución de conversión permite no solamente la formación de una capa de conversión de este tipo y la protección activa del sustrato metálico sólido con respecto a la corrosión, sino que también permite además una mejora de la adherencia de un sol híbrido a la superficie del sustrato metálico sólido y una mejora de las propiedades de protección pasiva de dicho sustrato metálico sólido con respecto a la corrosión.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, cada inhibidor de la corrosión se selecciona de la solución de conversión entre el grupo formado por cationes de lantano (La), cationes de cerio (Ce), cationes de praseodimio (Pr), cationes de neodimio (Nd), cationes de samario (Sm), cationes de europio (Eu), cationes de gadolinio (Gd), cationes de terbio (Tb), cationes de disprosio (Dy), cationes de holmio (Ho), cationes de erbio (Er), cationes de tulio (Tm), cationes de iterbio (Yb) y cationes de lutecio (Lu).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, cada inhibidor de la corrosión se selecciona de la solución de conversión entre el grupo formado por cloruros de lantánido, nitratos de lantánido, acetatos de lantánido y sulfatos de lantánido.

Ventajosamente, cada inhibidor de la corrosión se selecciona de la solución de conversión entre el grupo formado por cloruro de lantano (LaCl_3), cloruro de cerio (CeCl_3), cloruro de itrio (YCl_3), sulfato de cerio ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$), acetato de cerio ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), cloruro de praseodimio (PrCl_3), cloruro de neodimio (NdCl_3)

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, cada inhibidor de la corrosión de la solución de conversión es un catión de cerio -especialmente nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), acetato de cerio ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), sulfato de cerio ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) y cloruro de cerio (CeCl_3)- en el que el elemento cerio tiene la valencia III (Ce^{III}).

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el catión cerio (Ce) de la solución de tratamiento se selecciona entre el grupo formado por cloruros de cerio y nitratos de cerio. En particular, el inhibidor de la corrosión de la solución de conversión es un nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Los inventores han mostrado que la capa de conversión está formada por óxidos mixtos de cerio y el metal que constituye la superficie oxidable del sustrato metálico sólido. El análisis químico mediante espectroscopia de dispersión de energía ("EDS, Energy Dispersive Spectroscopy") muestra rayas L α y M α características del cerio unido por enlaces covalentes a la superficie del sustrato metálico sólido.

Los inventores han observado que un procedimiento de tratamiento anticorrosión de ese tipo permite formar un revestimiento anticorrosión formado por una capa de conversión que comprende como mínimo un inhibidor de la corrosión y que está adaptada para permitir una autocicatrización del sustrato metálico sólido, estando dicha capa de conversión ella misma propia protegida por la matriz híbrida rica en cerio que muestra un efecto barrera óptimo.

Pero los inventores han observado también, de forma completamente sorprendente, que la capa de conversión:

- no altera las propiedades mecánicas de resistencia a la deslaminación y de adhesión de la matriz híbrida al sustrato metálico sólido;
- no altera las propiedades de barrera de la matriz híbrida, según se mide con el SIE;
- permite ralentizar la pérdida de la resistencia a la corrosión del sustrato metálico sólido durante una inmersión prolongada del mismo en un baño de corrosión, y;
- retrasa la aparición de los productos de corrosión sobre los sustratos metálicos que tienen un punto de corrosión.

La presencia de una capa de conversión rica en inhibidor de la corrosión situada en la interfase entre el sustrato metálico sólido y la matriz híbrida permite aportar una protección activa adicional suplementaria, que se agrega al efecto protector de la matriz híbrida.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de conversión tiene una concentración de inhibidor de la corrosión -especialmente de cerio (Ce)- comprendida entre 0,001 moles/l y 0,5 moles/l, especialmente comprendida entre 0,05 moles/l y 0,3 moles/l, en particular de aproximadamente 0,1 moles/l.

Ventajosamente, la solución de conversión tiene una concentración de inhibidor de la corrosión -especialmente de cerio (Ce)- comprendida entre 0,01 moles/l y 0,5 moles/l, preferentemente entre 0,1 moles/l y 0,5 moles/l.

Ventajosamente, se mantiene el contacto entre la superficie oxidable del sustrato metálico sólido y la solución de conversión durante un periodo de tiempo predeterminado comprendido entre 1 s y 30 min, especialmente entre 1 s y 300 s, preferentemente entre 1 s y 15 s, en particular entre 1 s y 10 s, más preferentemente entre 1 s y 3 s.

5 Ventajosamente, después de la etapa de puesta en contacto de la superficie oxidable del sustrato metálico sólido y la solución de conversión, el sustrato metálico sólido se seca a una temperatura predeterminada inferior a 100 °C -especialmente de aproximadamente 50 °C-, de manera que se forme en la superficie del sustrato metálico sólido, una capa, denominada capa de conversión, del elemento Ln (lantánido) inhibidor de la corrosión unida a un elemento M metálico del sustrato metálico sólido mediante un enlace de tipo M-O-Ln-O-.

10 Ventajosamente, la solución de conversión tiene un pH sensiblemente de aproximadamente 4. Ventajosamente, el pH de la solución de conversión se ajusta mediante la adición de un ácido mineral -especialmente ácido nítrico- a la solución de conversión.

15 Los inventores han observado que un procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido en dos etapas de acuerdo con la invención, no solo permite una protección activa, en particular mediante cicatrización, del sustrato metálico sólido con respecto a la corrosión, sino que también permite además proporcionar una protección pasiva con respecto a dicha corrosión.

20 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la composición hidroalcohólica líquido está formada por agua y al menos por un alcohol -especialmente seleccionado entre el grupo formado por etanol, 1-propanol y 2-propanol.

Ventajosamente, las nanopartículas de bohemita dopadas y/o fisisorbidas tienen una dimensión más grande y dos dimensiones más pequeñas, perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dimensión más grande, dicha dimensión más grande es inferior a 200 nm -especialmente inferior a 100 nm, particularmente inferior a 50 nm, preferentemente comprendida entre 5 nm y 20 nm-, y las dos dimensiones más pequeñas son inferiores a 10 nm, preferentemente de aproximadamente 3 nm.

30 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, la solución de tratamiento comprende una carga de nanopartículas de bohemita huecas.

La invención tiene también por objeto un revestimiento anticorrosión que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención.

35 De esta forma, la invención se extiende a un revestimiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido formado por una matriz híbrida que se extiende en la superficie del sustrato metálico sólido y obtenida por hidrólisis/condensación de al menos un alcóxido silano; dicha matriz híbrida tiene una relación molar (Si/Ce) entre el elemento silicio del(de los) alcóxido(s) y el al menos un catión de cerio (Ce) comprendida entre 50 et 500, especialmente entre 80 y 250.

40 Dicha relación Ce/Si se determina por métodos conocidos por sí mismos por el experto en la materia, en particular mediante el análisis RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) de la difusión elástica de los iones de un haz de iones incidente adaptada para poder medir la cantidad de un elemento pesado en una matriz híbrida ligera.

45 La invención se extiende en particular a un revestimiento anticorrosión en el que la matriz híbrida que se extiende durante el contacto entre un sustrato metálico sólido se obtiene por hidrólisis/condensación de al menos un alcóxido silano y, en su caso, al menos un alcóxido metálico que comprende:

o al menos un grupo inorgánico de fórmula (IX) general:

50
$$\text{-A-O-B-} \quad (IX),$$

en la que:

- O es el elemento oxígeno,
- A y B se seleccionan independientemente entre sí del grupo formado por Si y M', y;

o al menos un grupo orgánico de fórmula (XI) general:

60
$$\text{-D-O-R}_{10}\text{-O-E-} \quad (XI),$$

- en la que O es el elemento oxígeno,
- D y E se seleccionan independientemente entre sí del grupo formado por Si, M' y Ce, y;
- R₁₀ es un grupo hidrocarburo.

65 Ventajosamente, el revestimiento anticorrosión tiene un espesor comprendido entre 1 μm y 15 μm.

La invención se extiende adicionalmente a un revestimiento anticorrosión que tiene al menos una de las características siguientes:

- la matriz híbrida del revestimiento anticorrosión está formada por un material compuesto que contiene un xerogel híbrido -especialmente un xerogel híbrido orgánico/inorgánico- y una carga de nanopartículas de bohemita fisisorbida dispersa en el xerogel híbrido;
- la matriz híbrida del revestimiento anticorrosión está formada por un material compuesto que contiene un xerogel híbrido -especialmente un xerogel híbrido orgánico/inorgánico- y una carga de nanopartículas de bohemita dopada con la fórmula general (VIII):



en la que:

- o X es un elemento, denominado elemento de dopaje, seleccionado entre el grupo formado por lantánidos trivalentes -especialmente cerio trivalente-, y;
- o x es un número relativo comprendido entre 0,002 y 0,01; estando dicha carga dispersa en el xerogel híbrido;
- la matriz híbrida del revestimiento anticorrosión está formada por un material compuesto que contiene un xerogel híbrido -especialmente un xerogel híbrido orgánico/inorgánico- y una carga de nanopartículas de bohemita hueca dispersa en el xerogel híbrido;
- las nanopartículas de bohemita sólidas de la carga de nanopartículas de bohemita fisisorbida y de la carga de nanopartículas de bohemita dopada tienen una dimensión más grande y dos dimensiones más pequeñas, perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dimensión más grande, la dimensión más grande es inferior a 200 nm -especialmente inferior a 100 nm, particularmente inferior a 50 nm, preferentemente comprendida entre 5 nm y 20 nm-, y las dos dimensiones más pequeñas son inferiores a 10 nm, preferentemente de aproximadamente 3 nm;
- las nanopartículas sólidas de la carga de nanopartículas de bohemita huecas tienen forma sensiblemente esférica y muestran un diámetro medio de aproximadamente 30 nm.

Ventajosamente, la capa de conversión del revestimiento anticorrosión tiene un espesor comprendido entre 1 nm y 200 nm.

La invención se extiende adicionalmente a una superficie metálica revestida de un revestimiento anticorrosión obtenido según un procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención también se refiere a un procedimiento caracterizado por la combinación total o parcial de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

Otros objetos, características y ventajas de la invención aparecerán tras lectura de la descripción siguiente que se refiere a las figuras anexas que representan realizaciones preferidas de la invención, que se proporcionan únicamente como ejemplos no limitativos, y en las que:

- la figura 1 es una representación esquemática no proporcionada de una variante de un revestimiento anticorrosión de acuerdo con la invención;
- la figura 2 es una vista con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de un corte transversal de un revestimiento anticorrosión de un sustrato metálico sólido obtenido según un procedimiento de acuerdo con la invención;
- la figura 3 es una representación gráfica comparativa de la evolución de la resistencia superficial con respecto a la corrosión de un sustrato metálico sólido tratado según dos variantes de un procedimiento de acuerdo con la invención;
- la figura 4 es una representación gráfica de la resistencia superficial ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) de un revestimiento anticorrosión en función de la concentración de cerio en la solución de tratamiento;
- la figura 5 es una representación gráfica de la nanodureza Vickers de un revestimiento anticorrosión en función de la concentración de cerio en la solución de tratamiento;
- la figura 6 es una representación gráfica de la variación del valor del módulo de Young, en GPa, determinada por medidas de nanoindentación;
- la figura 7 es una representación gráfica del valor de la carga crítica (mN) de deslaminación (O), de agrietamiento ($\blacktriangle$) y de deformación plástica ($\square$), determinada por nano-nano-arañazo, de un revestimiento anticorrosión en función de la concentración de cerio en la solución de tratamiento;
- la figura 8 es una representación de Nyquist de la impedancia electroquímica de un sustrato metálico sólido tratado (O) o no tratado ($\blacktriangle$) con una solución de conversión;
- la figura 9 es un espectro de análisis químico de una superficie mediante espectroscopia de dispersión electrónica ("Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) de un sustrato metálico sólido tratado con una solución de conversión de acuerdo con la invención.

Un revestimiento 1 anticorrosión de acuerdo con la invención representado en la figura 1, está soportado sobre un sustrato 2 metálico formado por elementos M metálicos. Un revestimiento anticorrosión de este tipo está formado por

una capa 3 de conversión opcional en la que los elementos Ln inhibidores de corrosión están unidos mediante enlaces covalentes M-O-Ln- a elementos M metálicos del sustrato 2 metálico. Además, los elementos Ln inhibidores de corrosión de la capa de conversión forman enlaces covalentes con los elementos Si y, en su caso, con los elementos metálicos M' seleccionados entre el grupo formado por aluminio (Al), vanadio (V), titanio (Ti) y circonio (Zr) y el elemento cerio (Ce) de la matriz 4 híbrida que se extiende por la superficie de la capa 3 de conversión.

La figura 2 representa un corte al microscopio electrónico de barrido (MEB) de un sustrato 2 de aluminio tratado según una variante de un procedimiento de acuerdo con la invención y que comprende una capa 3 de conversión (opcional) que se extiende por la interfase entre el sustrato 2 de aluminio y la matriz 4 híbrida.

En una variante de un procedimiento de tratamiento anticorrosión de un sustrato metálico sólido de acuerdo con la invención, se realiza primero un tratamiento preparativo de la superficie de una pieza de aleación de aluminio 2024 T3 laminado. Un tratamiento preparatorio de ese tipo, que se proporciona únicamente como un ejemplo no limitativo, tiene como objetivo eliminar de la superficie del sustrato metálico sólido cualquier residuo de oxidación de la aleación o de suciedad que pueda perjudicar la aplicación homogénea de la solución de conversión y de la solución de tratamiento sobre la superficie del sustrato durante su presentación su depósito ("dip-coating", "spray") y al anclado de la matriz híbrida anticorrosión obtenida en la superficie del sustrato.

Desengrasado del sustrato metálico sólido mediante un disolvente orgánico

El tratamiento preparativo comprende una primera etapa de desengrasado de la superficie del sustrato metálico sólido durante la que se coloca la superficie de dicho sustrato en contacto con un disolvente desengrasante. Esta etapa de desengrasado se realiza por métodos conocidos por sí mismos por el experto en la materia, especialmente mediante inmersión de la superficie del sustrato en el disolvente desengrasante o salpicando dicha superficie con el disolvente desengrasante.

A modo de ejemplo, el disolvente desengrasante puede ser cloruro de metileno puro estabilizado (comercializado bajo la marca Methoklone) o acetona pura. En este caso, la etapa de desengrasado se realiza a una temperatura inferior a 42 °C y durante un período de tiempo comprendido entre 5 s y 3 minutos. Es posible someter el sustrato metálico sólido a un tratamiento por ultrasonidos durante esta primera etapa de desengrasado.

Desengrasado del sustrato metálico sólido mediante una disolución alcalina

El tratamiento preparativo del sustrato metálico sólido comprende una segunda etapa posterior de desengrasado de la superficie de dicho sustrato, durante la que se coloca la superficie del sustrato en contacto con una preparación alcalina, especialmente comercializada con la marca TURCO 4215 (HENKEL, Boulogne-Billancourt, Francia). Esta etapa de desengrasado alcalino se realiza por métodos conocidos por sí mismos por el experto en la materia, especialmente mediante inmersión de la superficie del sustrato en la preparación alcalina o salpicando dicha superficie con dicha preparación durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 min y 30 minutos. Preferentemente, esta etapa de desengrasado alcalino se realiza a una temperatura comprendida entre 50 °C y 70 °C. Es posible someter el sustrato a un tratamiento por ultrasonidos durante esta segunda etapa de desengrasado mediante una solución alcalina.

Decapado del sustrato metálico sólido mediante una disolución alcalina

El tratamiento preparativo de acuerdo con la invención comprende una tercera etapa sucesiva de decapado de la superficie del sustrato, durante la que se coloca la superficie del sustrato en contacto con una preparación alcalina, especialmente una solución acuosa de hidróxido de sodio con una concentración con una concentración comprendida entre 30 g/l y 70 g/l. Esta etapa de decapado alcalino se realiza por métodos conocidos por sí mismos por el experto en la materia, especialmente mediante inmersión de la superficie del sustrato en la preparación alcalina concentrada o salpicando dicha superficie con dicha preparación alcalina concentrada durante un periodo de tiempo comprendido entre 10 s y 3 minutos. Preferentemente, esta etapa de decapado alcalino se realiza a una temperatura comprendida entre 20 °C y 50 °C. Es posible someter el sustrato metálico sólido a un tratamiento por ultrasonidos durante esta segunda etapa de decapado mediante una solución alcalina concentrada.

Al finalizar esta tercera etapa sucesiva de tratamiento de la superficie del sustrato metálico sólido, se observa una capa pulverulenta de óxidos que recubre la superficie del sustrato metálico sólido.

Decapado del sustrato metálico sólido mediante una disolución ácida

El tratamiento preparativo de acuerdo con la invención comprende una cuarta etapa sucesiva de disolución de la capa de óxidos que se extiende por la superficie del sustrato metálico sólido durante la que se coloca la superficie de dicho sustrato en contacto con una preparación ácida, por ejemplo TURCO LIQUID Smut-Go NC (HENKEL, Boulogne-Billancourt, Francia) o ARDROX 295 GD (Chemetal GmbH, Francfort, Alemania).

Esta etapa de disolución se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendiendo entre 1 min y 10 min a una

temperatura comprendida entre 10 °C y 50 °C con una solución acuosa que comprende entre un 15 % (v/v) y un 25 % (v/v) de TURCO LIQUID Smut-Go NC.

5 En una variante, esta etapa de disolución se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendiendo entre 1 min y 10 min a una temperatura comprendida entre 10 °C y 30 °C con una solución acuosa que comprende entre un 15 % (v/v) y un 30 % (v/v) de ARDROX 295 GD.

10 Al finalizar esta etapa, la superficie del sustrato metálico sólido está adaptada para poder tratarse según un tratamiento anticorrosión de acuerdo con la invención.

En una variante de un procedimiento de tratamiento anticorrosión de un sustrato metálico sólido de acuerdo con la invención, se realiza una etapa de formación de una capa de conversión en la superficie del sustrato metálico sólido.

15 Se sumerge una pieza de aluminio (Al 2024-T3) en "dip-coating" en una solución de conversión acuosa que contiene entre 0,001 moles/l y 0,5 moles/l de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ cuyo pH se ajustado a un valor de 4 por adición de ácido nítrico. Tras la inmersión y la retirada, la pieza de aluminio se seca durante 10 minutos a 50 °C. Al finalizar este tratamiento con la solución de conversión, no se puede medir ninguna captación de masa en dicha pieza de aluminio.

20 En un procedimiento de tratamiento anticorrosión para un sustrato metálico sólido, se prepara una solución de tratamiento según las siguientes etapas:

- (a) elaboración de una solución de tratamiento como se describe en el punto (A) siguiente;
- (b) elaboración de una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita fisisorbida como se describe en el punto (B) siguiente;
- 25 - (c) elaboración de una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita dopada como se describe en el punto (C) siguiente;
- (d) elaboración de nanopartículas de oxihidróxido de aluminio huecas que contienen un inhibidor de la corrosión como se describe en el punto (D) siguiente;
- (e) elaboración de una dispersión coloidal de tratamiento anticorrosión a partir de las composiciones que se describen en los puntos (A), (B), (C) y (D) siguientes;
- 30 - (f) depósito de la dispersión coloidal de tratamiento anticorrosión sobre el sustrato el sustrato metálico sólido;
- (g) tratamiento térmico.

35 A - Elaboración de una solución de tratamiento - sol epóxido

A1 - Sol epóxido GPTMS/ASB/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

40 En una primera realización, para preparar 1 l de sol epóxido se disuelven 107,4 g (0,43 moles) de tri(s-butóxido) de aluminio (ASB) en 34,8 ml de 1-propanol con agitación -especialmente con agitación magnética- durante 10 minutos a temperatura ambiente. Se añaden a continuación 470 ml (2,13 moles) de 3-(glicidoxipropil)-trimetoxi-silano (GPTMS). La proporción molar de GPTMS y ASB es 83/17. Se prepara también una solución acuosa de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) a una concentración comprendida entre 0,02 moles/l y 0,5 moles/l y se añade un volumen esta solución acuosa de cerio a la solución de precursor (ASB/GPTMS) para ocasionar una hidrólisis/condensación de los precursores. Se mantiene el sol epóxido obtenido en agitación durante el tiempo necesario para que la temperatura disminuya hasta temperatura ambiente. La concentración final de cerio en el sol epóxido es de 0,01 moles/l.

50 El sol-epóxido se deposita sobre un sustrato de aluminio Al 2024-T3 previamente tratado como se ha descrito anteriormente mediante inmersión/retirada del sustrato en dicho sol epóxido. La velocidad de retirada es de 20 cm/min. El sustrato metálico sólido revestido se calienta a una temperatura comprendida entre 95 °C y 180 °C

- especialmente 110 °C- durante un período de tiempo comprendido entre 1 h y 5 h -especialmente 3 h-. Se observa la formación de una matriz híbrida de 6 µm de espesor en la superficie en la superficie del sustrato metálico sólido que tiene una dureza del revestimiento en la prueba de niebla salina comprendida entre 96 y 800 horas.

55 A2 - Sol epóxido TEOS/MAP/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

60 En una segunda realización, para preparar 1 l de sol híbrido se añaden 230 ml de tetraetoxisilano (TEOS) a 600 ml de etanol. Se añaden a continuación 30 ml de metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAP), a continuación una solución acuosa de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) a una concentración de 4,32 g/l de manera que se ocasiona una hidrólisis/condensación de los precursores TEOS y MAP. El pH del sol obtenido es 4,5 y su viscosidad es 3 mPa.s.

B - Elaboración de nanopartículas de bohemita coloidal fisisorbidas

65 Se realiza una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita funcionalizadas en la superficie (denominadas fisisorbidas) en dos etapas descritas a continuación en las que primero se forma una solución coloidal de nanopartículas de bohemita, y después se funcionalizan dichas nanopartículas de bohemita mediante un inhibidor de

la corrosión.

B1 - Bohemita coloidal

- 5 Se realiza la hidrólisis-condensación del tri-secbutóxido (ASB, $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3-x}$) de aluminio de acuerdo con el método descrito por Yoldas B.E. (J. Mater. Sci., (1975), 10, 1856), en el que se añade a tri-secbutóxido de aluminio una cantidad de agua previamente calentada a una temperatura superior a 80 °C. Se deja la solución obtenida en agitación durante 15 minutos.
- 10 Como ejemplo, se introduce una solución de ese tipo de tri(s-butóxido) de aluminio con una concentración de 0,475 moles/l (~ 117 g/l) en agua a la temperatura de 80 °C durante 15 min. A continuación se lleva a cabo una etapa, denominada etapa de peptización, durante la que se añade a la solución de hidrólisis del tri-secbutóxido un volumen comprendido entre 1,4 ml y 2,8 ml de una solución de ácido nítrico al 68 %. La mezcla se pone a 85 °C en un baño de aceite durante un período de 24 horas. Se obtiene una dispersión coloidal de oxihidróxido de aluminio (bohemita) en el
- 15 agua. La concentración de ácido nítrico en la dispersión coloidal está comprendida entre 0,033 moles/l y 0,066 moles/l. En una variante, es posible concentrar la dispersión coloidal hasta una concentración de oxihidróxido de aluminio de aproximadamente 1 moles/l. Se pueden utilizar otros ácidos minerales u orgánicos durante esta etapa de peptización, especialmente ácido clorhídrico y ácido acético. Se obtiene un sol coloidal transparente y estable que muestra, mediante difracción de rayos X, las rayas características de la bohemita tal como se describe en la ficha JCPDS
- 20 21-1307.

B2 - Funcionalización de las nanopartículas de bohemita

- 25 A una dispersión coloidal tal como la obtenida de acuerdo con la etapa B1 anterior, y que tiene una concentración de aluminio comprendida entre 0,5 moles/l y 0,8 moles/l, se añade, en su caso, un tensioactivo no iónico -especialmente un tensioactivo no iónico seleccionado entre Pluronic® P-123, Pluronic® F 127 (BASF, Mount Olive, Nueva Jersey, EE.UU.), Brij 58 y Brij 52 en una proporción másica final comprendida entre un 1 % y un 5 %. Se añade a continuación una cantidad de un inhibidor de la corrosión, especialmente nitrato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) o vanadato de sodio, a una concentración final comprendida entre 0,001 moles/l y 0,5 moles/l. Esta preparación se pone en agitación a
- 30 temperatura ambiente durante 6 horas. Se obtiene una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita funcionalizadas en la superficie -denominadas nanopartículas de bohemita fisisorbidas-. Una preparación de ese tipo muestra en espectroscopia infrarroja, utilizando la técnica de reflexión difusa DRIFT ("Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform") unas bandas de vibración a 1460 cm^{-1} y 1345 cm^{-1} características de la coordinación del cerio con los iones nitrato.

C - Elaboración de una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita dopadas

- Se realiza una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita dopadas en dos etapas descritas a continuación en la que se lleva a cabo (C1) la hidrólisis/condensación de un precursor -especialmente un alcóxido- de aluminio y un
- 40 inhibidor de la corrosión. A continuación se realiza la etapa (C2), denominada etapa de peptización, de tratamiento en medio ácido para formar las nanopartículas de bohemita dopada.

C1 - Hidrólisis/condensación de ASB y de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

- 45 Se realiza la hidrólisis/condensación de una mezcla de precursor de aluminio -especialmente un alcóxido de aluminio, en particular de tri(s-butóxido) de aluminio (ASB)- y un inhibidor de la corrosión -especialmente nitrato de cerio (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)- mediante adición a dicha mezcla de una cantidad mínima de agua calentada a una temperatura de 85 °C. Esta mezcla de hidrólisis/condensación se pone en agitación durante 15 min. La concentración final de ASB en la mezcla de hidrólisis/condensación es de 0,475 moles/l y la concentración final de inhibidor de la corrosión en la mezcla
- 50 de hidrólisis/condensación está comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l.

C2 - Peptización

- 55 Se añade a la mezcla de hidrólisis/condensación una solución acuosa acidificada -especialmente de 1,4 ml a 2,8 ml de una solución de ácido nítrico al 68 %- y la mezcla acidificada se pone la temperatura de 85 °C en un baño de aceite durante 24 h. La concentración de ácido nítrico en la mezcla está comprendida entre 0,033 moles/l y 0,066 moles/l. En una variante, es posible concentrar la dispersión coloidal hasta una concentración de oxihidróxido de aluminio de aproximadamente 1 moles/l. Se obtiene un sol coloidal transparente y estable que muestra, según la difracción de rayos X, las rayas características de la bohemita tal como se describe en la ficha JCPDS 21-1307.

D - Elaboración de nanopartículas de oxihidróxido de aluminio (bohemita) huecas que contienen inhibidores de corrosión

- 65 Se realiza este tipo de nanopartículas de oxihidróxido de aluminio huecas que contienen el inhibidor de la corrosión mediante la formación de una microemulsión inversa (Daniel H., et al (2007), Nano Lett., 7; 11, 3489-3492) y encapsulación simultánea del inhibidor de la corrosión.

Se prepara una fase apolar por mezcla de un alcohol -especialmente hexanol-, un alcano -especialmente dodecano- y un tensioactivo -especialmente bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)-. Se prepara también una fase polar que comprende agua, un alcohol -especialmente metanol- y un inhibidor de la corrosión -especialmente nitrato de cerio-. La fase polar y la fase apolar se mezclan, y esta mezcla se pone en agitación durante 30 min de modo que se forme una microemulsión inversa de agua en la fase apolar. Se prepara una solución de un alcóxido de aluminio -especialmente tri(s-butóxido) de aluminio (ASB) en un volumen del alcano -especialmente dodecano-. La solución de alcóxido de aluminio se introduce, con agitación, en la microemulsión inversa. Se deja la mezcla en reposo durante 12 horas. Se separa por centrifugación un aglomerado que contienen nanopartículas huecas de oxihidróxido de aluminio. Tras lavado de este aglomerado con dietilenglicol, se obtiene un polvo de nanopartículas huecas de oxihidróxido de aluminio que comprende inhibidores de la corrosión.

E - Elaboración de una solución coloidal de tratamiento anticorrosión

Se prepara una dispersión coloidal de ese tipo de tratamiento anticorrosión por mezcla de una cantidad de una solución de tratamiento (sol híbrido) tal como se ha preparado en el punto (A), una cantidad de dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita fisisorbidas tal como se ha preparado en el punto (B) y/o de una cantidad de una dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita dopadas tal como se ha preparado en el punto (C) y/o una cantidad de una dispersión de nanopartículas de bohemita huecas. La concentración de aluminio y silicio en la dispersión coloidal de tratamiento anticorrosión está comprendida entre 1,66 moles/l y 2 moles/l. La concentración de aluminio aportada por la dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita funcionalizada en la superficie del sol híbrido está comprendida entre 0,1 moles/l y 0,13 moles/l. La concentración de aluminio aportada por la dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita dopada en el sol híbrido está comprendida entre 0,1 moles/l y 0,13 moles/l. El sol híbrido así obtenido se deja reposar a temperatura ambiente durante un período de 24 horas.

En una variante ventajosa de acuerdo con la invención, se prepara una solución alcohólica que contenga al menos un alcoxisilano y al menos un alcóxido de aluminio y luego se añade a dicha solución alcohólica una cantidad de la dispersión coloidal de nanopartículas de bohemita fisisorbidas y/o de nanopartículas de bohemita dopada y/o de nanopartículas de bohemita huecas.

De esta forma se controla la viscosidad de la solución (dispersión) de tratamiento, que disminuye con la adición de la dispersión coloidal de bohemita. Así se controla el espesor del Gel híbrido depositado en la superficie del sustrato metálico sólido dependiendo de la velocidad de retirada del sustrato metálico sólido de la solución (dispersión) de tratamiento.

F - Depósito de la dispersión coloidal sobre el sustrato el sustrato metálico sólido

Se realiza una etapa de depósito de la dispersión coloidal de tratamiento anticorrosión sobre una superficie de un sustrato metálico sólido especialmente una pieza de una aleación de aluminio 2024 T3 laminado que previamente se ha sometido a desengrasado y decapado. Durante esta etapa de depósito, una parte del disolvente del sol híbrido compuesto se evapora y, simultáneamente, la hidrólisis/condensación del(los) alcoxisilano(s) y del (de los) alcóxido(s) metálico(s) permite la formación de una matriz híbrida compuesta anticorrosión en la superficie del sustrato metálico sólido.

La presencia de cerio como inhibidor de la corrosión, especialmente el cerio (Ce^{III}) libre, en la solución de tratamiento permite la formación durante el depósito de dicha solución de una capa de conversión químicamente estable en medio corrosivo. En particular, se forma una capa de conversión de este tipo a partir de los grupos hidroxilo de un elemento M constitutivo del sustrato metálico sólido y que forma un enlace M-O-Ce- con el cerio.

La presencia de nanopartículas de bohemita fisisorbidas y nanopartículas de bohemita dopadas en la solución de tratamiento es adecuada para permitir la formación de depósitos de inhibidor de la corrosión en la matriz híbrida compuesta que constituye el revestimiento anticorrosión, estando adaptados dichos depósitos para permitir una liberación controlada en el tiempo del inhibidor de la corrosión.

Se realiza la aplicación de la solución de tratamiento en la superficie del sustrato metálico sólido por cualquier medio conocido por sí mismo del experto en la materia, especialmente mediante inmersión/retirada ("dip coating"), mediante pulverización ("spraycoating"), o mediante aplicación con pincel, tampón o cepillo para usos localizados como reparación del revestimiento de la superficie del sustrato metálico sólido.

Para la técnica de inmersión/retirada, la velocidad de retirada permite controlar el espesor del depósito de la solución de tratamiento para una viscosidad dada de la solución de tratamiento. Normalmente, la velocidad de retirada está comprendida entre 2 y 53 cm/min. La aplicación de varias capas sucesivas mediante operaciones de inmersión/retirada sucesivas, yendo cada operación de inmersión/retirada seguida de una etapa de secado, permite la formación, en su caso, de un revestimiento de espesor creciente.

También es posible, durante la etapa de inmersión, aplicar un tiempo de permanencia del sustrato metálico sólido en la solución de tratamiento que sea prolongado con el fin de favorecer las reacciones químicas entre el sustrato metálico

sólido y la solución de tratamiento. Como ejemplo, el tiempo de permanencia prolongado puede variar entre 1 y 300 segundos.

Para la técnica de pulverización, el espesor de los depósitos se controla mediante la viscosidad de la solución de tratamiento, con los parámetros de pulverización, especialmente la presión, el caudal, las características geométricas de las boquillas de pulverización, así como mediante la velocidad de desplazamiento de las boquillas con respecto a la superficie del sustrato metálico sólido y el número de pasos de las boquillas ante la superficie del sustrato metálico sólido. La aplicación de la solución de tratamiento se puede realizar manualmente o mecanizarse según técnicas convencionales.

Para la técnica de aplicación manual con pincel, tampón o cepillo, el espesor del depósito se controla mediante la viscosidad de la solución de tratamiento y con el número de aplicaciones sucesivas sobre la superficie del sustrato metálico sólido.

Es posible realizar esta etapa de depósito de la solución de tratamiento sobre una superficie de un sustrato metálico sólido en una cámara que tenga atmósfera y humedad controladas, especialmente de forma que se limite una evaporación demasiado rápida del disolvente o disolventes y para limitar la contaminación atmosférica.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, también es posible realizar esta etapa de depósito de la solución de tratamiento al aire libre, especialmente mediante pulverización al aire libre.

G - Tratamiento térmico

Se realiza un tratamiento térmico de la solución de tratamiento aplicada sobre la superficie del sustrato metálico sólido de forma que se elimine, mediante evaporación, el disolvente o disolventes residuales de la solución de tratamiento, y permitiendo su polarización para obtener una matriz híbrida compuesta. En particular, un tratamiento térmico de ese tipo comprende dos etapas sucesivas en las que el sustrato metálico sólido revestido con la solución de tratamiento se somete en primer lugar a una primera etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 50 °C y 70 °C durante un período comprendido entre 2 h y 24 h, estando adaptada dicha primera etapa de calentamiento para permitir la eliminación de los disolventes acuosos y/u orgánicos, y a continuación una temperatura comprendida entre 110 °C y 180 °C durante un período comprendido entre 3 h y 16 h, estando adaptada dicha segunda etapa de calentamiento para perfeccionar la polimerización de la solución de tratamiento y para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz híbrida compuesta.

La figura 3 representa la variación de la resistencia superficial de un sustrato metálico sólido tratado mediante un procedimiento de acuerdo con la invención en función de la duración de la inmersión de este sustrato metálico sólido en un baño de corrosión (NaCl 0,05 moles/l en agua). La curva (●) representa la variación de la resistencia superficial de un sustrato metálico sólido tratado según un procedimiento de acuerdo con la invención que consiste en la aplicación sucesiva de una solución de conversión rica en cerio (0,1 moles/l) y después de una solución de tratamiento que comprende cerio (0,01 moles/l). Se observa que la resistencia superficial del sustrato metálico sólido tratado (●) disminuye más lentamente que la resistencia superficial de un sustrato metálico sólido (Δ) tratado con la misma solución de tratamiento (0,01 moles/l de Ce) pero sin la capa de conversión.

Los valores numéricos se proporcionan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Duración de la inmersión, h	Resistencia superficial, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	
	Con capa de conversión	Sin capa de conversión
1	7870000	8080000
5	7710000	7760000
24	5280000	3980000
48	4050000	2120000
72	2750000	1111000
148	1310000	1080000
240	1180000	1030000
336	1190000	1020000

Se observa en particular que, después de 48 h de inmersión en el baño de corrosión, la resistencia superficial del sustrato no tratado (Δ) alcanza un valor de aproximadamente $2,12 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la resistencia superficial del sustrato ($\bullet$) tratado sigue siendo de aproximadamente $4,05 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Después de 72 h de inmersión en el baño de corrosión, la resistencia superficial del sustrato no tratado (Δ) alcanza un valor límite de aproximadamente $1,1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la resistencia superficial del sustrato ($\bullet$) tratado sigue siendo de aproximadamente $2,75 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Los inventores también han observado de forma completamente sorprendente e inesperada que el tratamiento anticorrosión de sustrato metálico sólido de acuerdo con la invención con una solución de tratamiento que comprende una concentración de cerio comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l permite, no solamente obtener una resistencia superficial del revestimiento anticorrosión, medida por espectroscopia de impedancia electroquímica (figura 4), que es óptima para una duración de la inmersión del sustrato metálico sólido en un baño de corrosión de 1 día (Δ), 7 días ($\circ$) y 14 días ($\bullet$) en una solución acuosa de NaCl 0,05 moles/l, sino que un tratamiento de ese tipo también permite obtener una nanodureza (figura 5), un módulo de Young (figura 6) y una resistencia a la deslaminación ($\circ$, figura 7), una resistencia al agrietamiento ($\blacktriangle$, figura 7) y un valor límite de la resistencia a la deformación plástica ($\square$, figura 7) también máxima.

Se analiza mediante espectroscopia de impedancia electroquímica la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico sólido Al 2024-T3 tratado o no tratado con una solución de conversión y posteriormente expuesto a una etapa de corrosión por inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,05 moles/l. Los resultados se muestran en la figura 8 según la representación de Nyquist.

El tratamiento de una pieza de aluminio 2024-T3 tratada con una solución de conversión por inmersión en una solución de corrosión (NaCl 0,05 moles/l) durante 30 minutos a temperatura ambiente confiere a esta última una resistencia superficial Z' en la representación de "Nyquist" de aproximadamente $4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($\circ$, figura 8). Como comparación, el tratamiento de una pieza de aluminio 2024-T3 bruta (es decir, no tratada con una solución de conversión) por inmersión en una solución de corrosión confiere a esta última una resistencia superficial Z' de aproximadamente $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($\blacktriangle$, figura 8).

El tratamiento de una pieza de aluminio 2024-T3 sometida previamente a una inmersión en una solución de conversión constituida por agua y cerio (0,01 moles/l) y sin inmersión en un baño de corrosión, confiere una resistencia superficial Z' con un valor superior a $6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. El aumento de la duración de la inmersión en el baño de corrosión hasta 168 horas reduce la resistencia superficial de la pieza de aluminio hasta el valor característico de la capa de óxido de aluminio de aproximadamente $5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

El aumento de la concentración de cerio en la solución de conversión y el aumento de la duración de la inmersión de la pieza metálica de aluminio en la solución de conversión producen un aumento de la resistencia superficial de la pieza metálica de aluminio.

En particular, la resistencia superficial residual Z' de dicha pieza de aluminio después de 1 hora de inmersión en la solución de corrosión es de aproximadamente $1,1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 1 s, de aproximadamente $2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,05 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 1 s y de aproximadamente $3,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,1 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 1 s.

La resistencia superficial residual Z' de una pieza de aluminio después de 1 hora de inmersión en la solución de corrosión es de aproximadamente $1,1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 1 s, de aproximadamente $2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 60 s y de aproximadamente $3,8 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,01 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 300 s.

La resistencia superficial residual Z' de una pieza de aluminio después de 1 hora de inmersión en la solución de corrosión es de aproximadamente $3,2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,1 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 1 s, de aproximadamente $4,0 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,1 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 60 s y de aproximadamente $9,0 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para una concentración de cerio de 0,1 moles/l en la solución de conversión y una duración del tratamiento de conversión de 300 s. Una inmersión prolongada en el baño de corrosión lleva a una disminución del valor de resistencia superficial, que alcanza el valor de la resistencia superficial del óxido de aluminio en 10 horas.

La resistencia superficial Z' de una pieza de aluminio tratada con una solución de conversión que contiene cerio a una concentración de 0,5 moles/l durante un período de 1 s, 60 s et 300 s sigue siendo superior a $1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de, respectivamente, 40 horas, 70 horas y 90 horas de inmersión de la pieza de aluminio en el baño de corrosión.

Los análisis químicos (figura 9) con EDS permiten mostrar la presencia de cerio Ce(III) en la superficie del sustrato metálico sólido tratado durante 300 s con una solución de conversión que contiene cerio a una concentración de 0,5 moles/l. La señal mayoritaria es característica del sustrato de aluminio.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Reivindicaciones

1. Procedimiento de tratamiento anticorrosión en el que se prepara una solución, denominada solución de tratamiento, líquida, que comprende:

- o al menos un alcoxisilano, y
- o al menos un catión de cerio (Ce);

en una composición hidroalcohólica líquida, aplicando después dicha solución de tratamiento a una superficie oxidable de un sustrato metálico sólido, estando dicha solución de tratamiento:

- adaptada para poder formar en la superficie del sustrato metálico sólido, una matriz híbrida mediante hidrólisis/condensación de cada alcoxisilano en presencia de cada catión de cerio (Ce), y
- presentando una relación molar (Si/Ce) del elemento silicio del (de los) alcoxisilano(s) con respecto al (a los) catión(es) de cerio (Ce) comprendida entre 50 y 500;

caracterizada por que la solución de tratamiento se prepara de tal manera que en la solución de tratamiento, el (los) catión(es) de cerio (Ce) tiene(n) una concentración comprendida entre 0,005 moles/l y 0,015 moles/l.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** cada alcoxisilano se selecciona del grupo formado por:

- tetraalcoxisilanos de la fórmula general (I) siguiente;



en la que:

- o Si es el elemento silicio, O es el elemento oxígeno;
- o R_1 se selecciona entre el grupo formado por:
 - un grupo hidrocarburo de fórmula $[-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;
 - el grupo 2-hidroxietilo ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), y;
 - un grupo acilo de la fórmula general $-\text{CO}-\text{R}'_1$ en la que R'_1 es un grupo hidrocarburo de fórmula $[-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;

- alcoxisilanos de la fórmula general (II) siguiente:



en la que:

- o R_2 se selecciona entre el grupo formado por
 - un grupo hidrocarburo de fórmula $[-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;
 - el grupo 2-hidroxietilo ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), y;
 - un grupo acilo de la fórmula general $-\text{CO}-\text{R}'_1$ en la que R'_1 es un grupo hidrocarburo de fórmula $[-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$, siendo n un número entero superior o igual a 1, y;
- o R_3 es un grupo orgánico unido al elemento silicio (Si) del alcoxisilano mediante un enlace Si-C;
- o a es un número entero natural del intervalo $]0 ; 4[$.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la solución de tratamiento comprende al menos un alcóxido metálico.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** cada alcóxido metálico tiene la fórmula general (VII) siguiente:

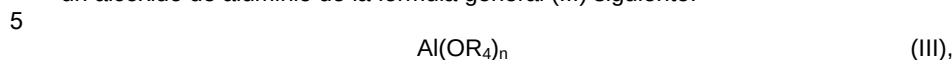


en la que:

- o M' es un elemento metálico seleccionado entre el grupo formado por aluminio (Al), vanadio (V), titanio (Ti) y circonio (Zr),
- o R_g es un grupo hidrocarburo alifático de fórmula $[-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$ en la que n es un número entero superior o igual a 1, y;

o n es un número entero natural que representa la valencia del elemento metálico M' .

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado por que** cada alcóxido metálico es un alcóxido de aluminio de la fórmula general (III) siguiente:



en la que:

- o Al y O son respectivamente los elementos aluminio y oxígeno, y;
- o R_4 es un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
- o n un número entero natural que representa la valencia del elemento aluminio (Al).

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el sustrato metálico sólido está formado por un material seleccionado entre el grupo formado por materiales oxidables.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que**, antes de aplicar la solución de tratamiento, dicha superficie oxidable del sustrato metálico sólido se sumerge en una solución, denominada solución de conversión, líquida formada por al menos un inhibidor de la corrosión en agua, seleccionándose dicho inhibidor de la corrosión entre el grupo formado por cationes de lantánido y dicha superficie oxidable del sustrato metálico sólido se mantiene en contacto con la solución de conversión durante un periodo de tiempo adecuado para formar una capa de conversión formada por dicho lantánido unida por al menos un enlace covalente a la superficie oxidable y que se extiende sobre la superficie del sustrato metálico sólido.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la solución de conversión tiene una concentración de inhibidor de la corrosión comprendida entre 0,001 moles/l y 0,5 moles/l.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la solución de tratamiento se aplica por inmersión/retirada del sustrato metálico sólido en dicha solución de tratamiento.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la solución de tratamiento se aplica por pulverización atmosférica de la solución de tratamiento a la superficie del sustrato metálico sólido.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la composición hidroalcohólica está formada por agua y al menos un alcohol.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el catión cerio de la solución de tratamiento se selecciona del grupo formado por cloruros de cerio y nitratos de cerio.

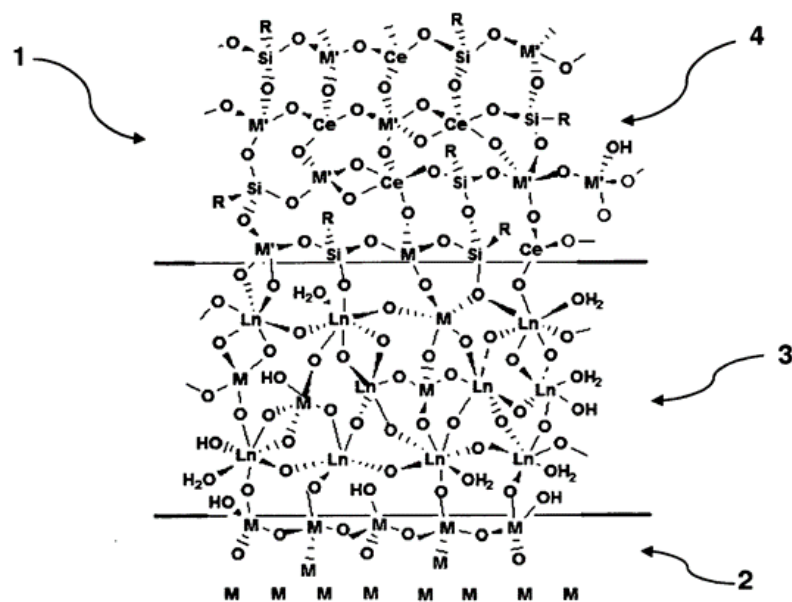


Fig 1



Fig 2

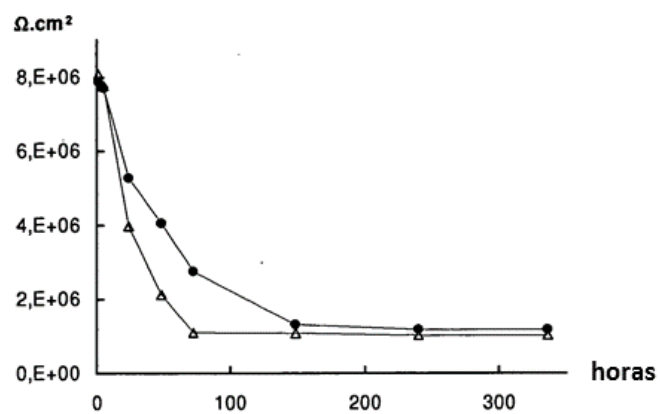


Fig 3

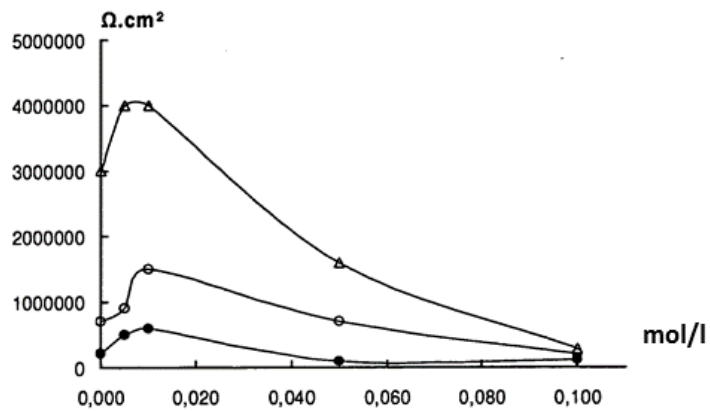


Fig 4

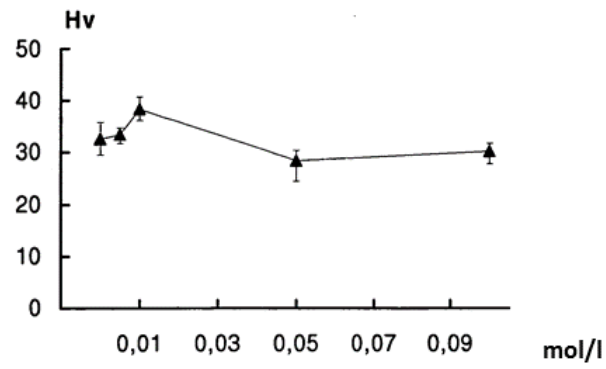


Fig 5

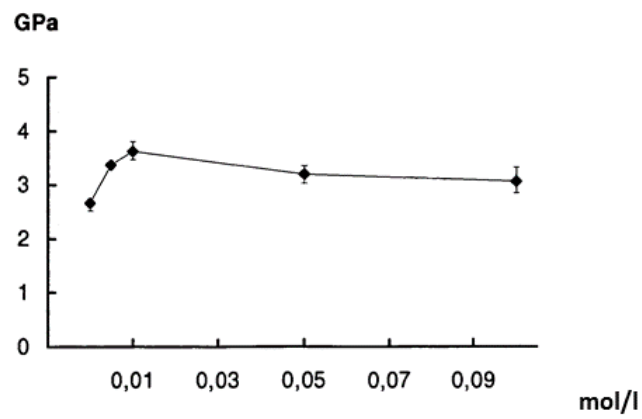


Fig 6

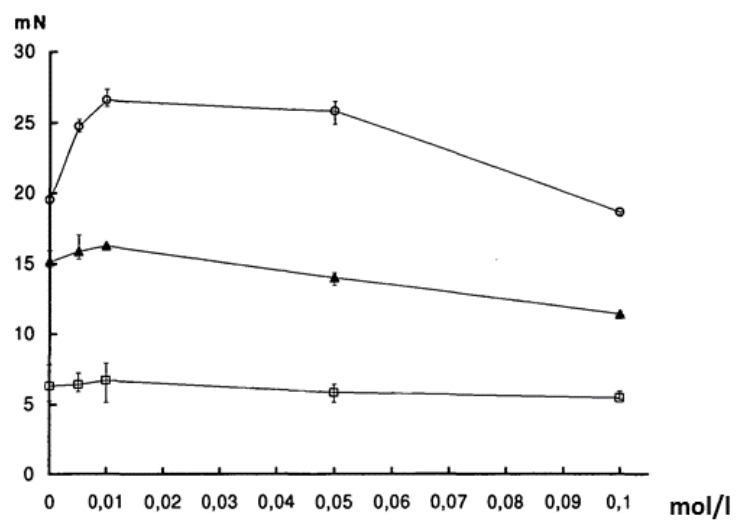


Fig 7

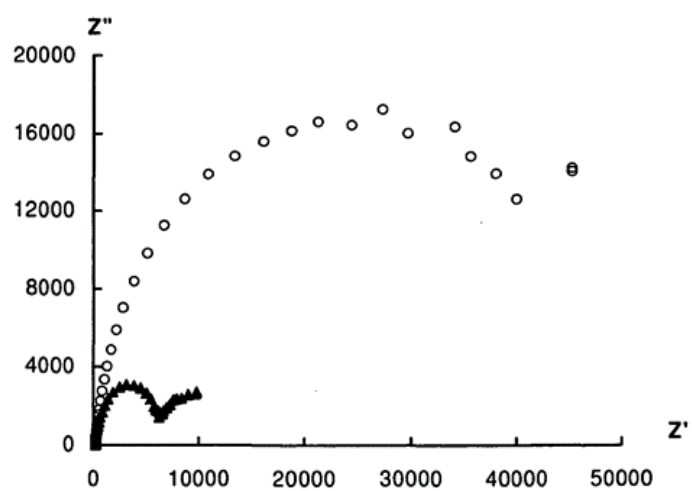


Fig 8

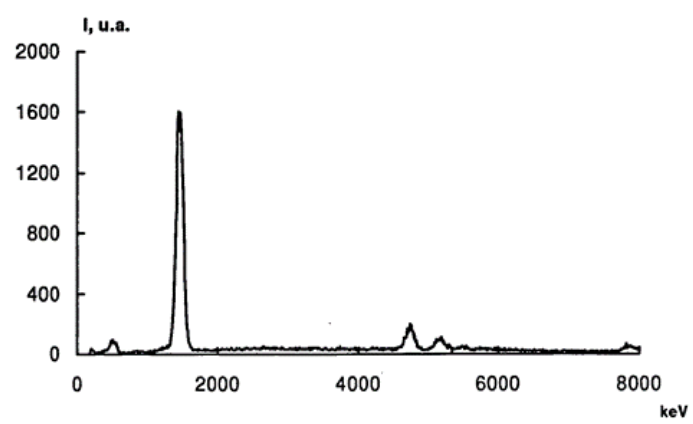


Fig 9