

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 975**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2018 PCT/US2018/044032**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019 WO19027822**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2018 E 18753005 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 3662025**

54 Título: **Composiciones de pretratamiento, aleaciones de aluminio recubiertas, y métodos para elaborarlas**

30 Prioridad:

31.07.2017 US 201762538993 P
18.12.2017 US 201762599873 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2024

73 Titular/es:

NOVELIS INC. (100.0%)
3560 Lenox Road, Suite 2000
Atlanta, GA 30326, US

72 Inventor/es:

BASSI, CORRADO;
BERNER, MICHÈLE EDITH y
RADERMACHER, CHRISTOPH ERNST JOSEPH

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 983 975 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

Composiciones de pretratamiento, aleaciones de aluminio recubiertas, y métodos para elaborarlas

5 Campo

La presente descripción se refiere a los campos de la ciencia de materiales, química de materiales, ciencia de las superficies, fabricación de metal, aleaciones de aluminio, y fabricación de aluminio. En el presente documento se describen composiciones y métodos que pueden emplearse en aplicaciones automotrices, de transporte, electrónicas, industriales y otras. Las composiciones y métodos descritos en la presente documento son particularmente adecuados para su uso en vehículos de motor.

Antecedentes

Las aleaciones de aluminio a menudo se emplean en entornos que pueden someter la aleación a la corrosión. Las aleaciones de aluminio a menudo se unen con metales o aleaciones diferentes durante los procedimientos de fabricación de vehículos de motor, de productos electrónicos, industriales y de transporte. Unir aleaciones de aluminio a metales o aleaciones diferentes puede inducir corrosión galvánica y aumentar así el riesgo de corrosión. Por ejemplo, cuando dos metales diferentes con potenciales de electrodo diferentes se unen entre sí por medios físicos o químicos (p. ej., al soldar una aleación de aluminio al acero) y se exponen a un electrolito (p. ej., agua impura), un metal puede actuar como un ánodo y el otro puede actuar como un cátodo, formando una celda galvánica. En esta celda galvánica, un metal se corroe preferentemente y este acoplamiento galvánico acelerará el proceso de corrosión, lo que conducirá a una corrosión más rápida que en ausencia del metal diferente en contacto. El metal o la aleación de ánodo se disuelve en el electrolito, puede formar productos de corrosión sobre la superficie del metal o, en algunos casos, depositarse nuevamente en las áreas catódicas. Esta disolución puede provocar el fallo de la unión.

La unión de aleaciones de aluminio con metales diferentes puede hacerse de varias maneras, incluidos adhesivos, remaches, tornillos u otros elementos de unión mecánica. Por ejemplo, una forma de unir aleaciones de aluminio con metales y aleaciones diferentes (es decir, acero galvanizado) es unir los metales entre sí mediante adhesivos a base de epoxi. El área donde ambos materiales se superponen es crítico con respecto a la corrosión porque los materiales están en contacto directo, particularmente en regiones con falta de adhesivo (o, asimismo, en regiones donde los materiales están en contacto a través de remaches, tornillos u otros elementos de unión mecánica). La combinación es propensa a la corrosión galvánica.

Los esfuerzos previos para prevenir la corrosión galvánica no han sido prácticos. Estos métodos incluyen aislamiento eléctrico, aislamiento electrolítico, conexión a tierra, galvanoplastia, aplicación de un ánodo de sacrificio y/o suministro de una corriente directa a los metales diferentes unidos. El aislamiento eléctrico emplea materiales externos (p. ej., polímeros) que debilitan la unión entre los metales diferentes. El aislamiento electrolítico requiere una encapsulación difícil del área unida. La conexión a tierra no es práctica en aplicaciones de transporte y/o vehículos de motor. La galvanoplastia requiere el uso de etapas de procesamiento y metales caros. Emplear un ánodo de sacrificio dentro de la unión es costoso y temporal. Aplicar una corriente continua al área unida es altamente ineficiente. Un método actual utilizado por la industria automotriz es aislar las áreas unidas con selladores y ceras para que ningún líquido pueda entrar en el área donde se superponen ambos metales. Esta tecnología, aunque muy eficiente, genera altos costes para la industria automotriz.

El documento WO 2004/009714 A1 describe una composición inhibidora de la corrosión que comprende un silano organofuncional soluble en agua y un inhibidor lixiviable tal como un inhibidor de cromato lixiviable en una concentración que varía entre 2.000 partes por millón y 80.000 partes por millón.

Wim J. van Ooij et al. (Silicon Chemistry 2006, Vol. 3, páginas 11-30) se refiere al potencial de los silanos para reemplazar los cromatos en las industrias de acabado de metales.

El documento EP 1 852 523 A1 describe un agente para el tratamiento de superficies metálicas acuoso que comprende un compuesto de silicio orgánico, al menos un polímero orgánico y opcionalmente un compuesto metálico que contiene un ion bivalente o más metálico.

El documento US 2006/0134339 se refiere a una resina que comprende partículas de óxido metálico coloidal, un silano y un polímero dispersable en agua.

Sigue existiendo la necesidad de métodos rentables para inhibir la corrosión donde dos metales diferentes se unen entre sí, especialmente porque las uniones de materiales mixtos están cada vez más presentes en la fabricación de vehículos de motor.

65

Compendio

Las realizaciones de la invención abarcadas se definen por las reivindicaciones y no en este compendio. Este compendio es una descripción general de alto nivel de diversos aspectos de la invención e introduce algunos de los conceptos que se describen de forma adicional en la sección Descripción detallada que figura más adelante. Este compendio no pretende identificar características clave o esenciales de la materia reivindicada, ni pretende utilizarse de forma aislada para determinar el alcance de la materia reivindicada. La materia debe entenderse en referencia a las partes apropiadas de la memoria descriptiva completa, cualquiera o todos los dibujos y cada reivindicación.

En el presente documento se describe una estructura unida, que comprende una aleación de aluminio tratada con una composición de pretratamiento que comprende: al menos un metal de tierras raras o una sal del mismo y una solución que comprende al menos un silano, en donde al menos un metal de tierras raras o una sal del mismo está presente en una cantidad de 50 a 7500 ppm y la solución que comprende el al menos un silano está presente en una cantidad de 5% en vol. a 50% en vol. y en donde la composición de pretratamiento comprende además un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico en una cantidad de 50 ppm a 5000 ppm, en donde el inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico comprende partículas de arcilla y otro metal o aleación. Las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento comprenden al menos un metal de tierras raras o sal del mismo y una solución que contiene al menos un silano. Opcionalmente, el al menos un silano se dispersa o disuelve en agua. El al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en una cantidad de 50 ppm a 7500 ppm. La solución que contiene el al menos un silano está presente en una cantidad de 5% en volumen a 50% en volumen. Opcionalmente, el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende al menos uno de cerio, itrio, iterbio o lantano. Opcionalmente, el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende nitrato de cerio (III). En algunos casos, el nitrato de cerio (III) puede estar presente en una cantidad de 500 ppm y la solución que contiene el al menos un silano puede estar presente en una cantidad de 10% en volumen. La composición de pretratamiento comprende además partículas de arcilla.

La aleación de aluminio comprende un recubrimiento superficial. El recubrimiento superficial comprende al menos un metal de tierras raras o sal del mismo dispersado en una matriz que comprende al menos un silano. Opcionalmente, el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en una cantidad 50 ppm a 3000 ppm (p. ej., de más de 100 ppm a menos de 3000 ppm). Opcionalmente, el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende cerio, itrio, iterbio, lantano o combinaciones de los mismos. En algunos casos, el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende nitrato de cerio (III). Opcionalmente, el al menos un silano en la matriz comprende al menos uno de (3-aminopropil)triétoxosilano, 1,2-bis(triétoxosilil)etano, glicidiloxipropil-trimétoxosilano, tetraétoxosilano, viniltriétoxosilano, bis[3-(trimétoxosilil)propil]amina, viniltrimétoxosilano y metiltriétoxosilano.

El recubrimiento superficial comprende además un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánica que comprende partículas de arcilla, tales como la montmorillonita (MMT).

La aleación de aluminio puede comprender una aleación de la serie 1xxx, una aleación de la serie 2xxx, una aleación de la serie 3xxx, una aleación de la serie 4xxx, una aleación de la serie 5xxx, una aleación de la serie 6xxx, una aleación de la serie 7xxx o una aleación de la serie 8xxx. El silicio puede estar presente en una superficie de la aleación en una cantidad de 2 mg/m² a 35 mg/m².

El metal o aleación unido con la aleación de aluminio puede diferir en composición de la aleación de aluminio descrita en el presente documento.

Otros objetos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los ejemplos no limitantes y las figuras.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un procedimiento de deposición de recubrimiento con máquina de recubrimiento de rodillos.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de la geometría de ensayo utilizada para evaluar la corrosión galvánica.

La Figura 3 es una imagen 3D de interferómetro de luz blanca.

La Figura 4A es una imagen digital de una aleación de aluminio no pretratada después del ensayo con contacto eléctrico y separación del acero galvanizado.

La Figura 4B es una imagen digital de una aleación de aluminio no pretratada después del ensayo sin contacto eléctrico y separación del acero galvanizado.

La Figura 5 es un gráfico de un efecto de iones de cerio en una matriz de silano.

La Figura 6A y la Figura 6B son imágenes de interferómetro de luz blanca de aleaciones sometidas a condiciones de corrosión.

5 La Figura 7A y la Figura 7B son imágenes de interferómetro de luz blanca de aleaciones tratadas por los métodos descritos en el presente documento y sometidas a condiciones de corrosión.

La Figura 8 es un gráfico que muestra los efectos de las concentraciones de la matriz de silano.

10 La Figura 9 es un gráfico que muestra los efectos de diferentes concentraciones de matriz de silano con y sin $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 10 es un gráfico que muestra los efectos de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{MMT}$ en una matriz de silano.

15 La Figura 11 es un gráfico que muestra los efectos de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones con partículas de arcilla en la matriz de silano.

20 La Figura 12 es un gráfico que muestra los efectos de diferentes inhibidores orgánicos y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la matriz de silano.

La Figura 13 es un gráfico que muestra los efectos de las matrices de silano y Ti/Zr.

25 La Figura 14 es un gráfico que muestra los efectos de las partículas de cerio y arcilla en las matrices de silano y Ti/Zr.

La Figura 15 es un gráfico que muestra los efectos del curado en el sistema de silano y cerio.

30 La Figura 16 es un gráfico que muestra los efectos del sistema de silano y cerio en comparación con una aleación de aluminio no pretratada.

La Figura 17 es un gráfico de mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) realizadas en muestras de aleación de aluminio pretratadas preparadas como se describe en el presente documento.

35 La Figura 18 es un gráfico que muestra los efectos de inhibidores de corrosión variados en una matriz de silano.

Descripción detallada

40 En el presente documento se proporcionan estructuras unidas tratadas con una composición de pretratamiento. Las composiciones de pretratamiento imparten resistencia a la corrosión a metales y aleaciones (p. ej., aleaciones de aluminio). Pretratamiento, como se usa en el presente documento, se refiere a una modificación de la superficie, por lo general en forma de una solución o suspensión que se aplica y se convierte en una capa a través de reacciones físicas y/o químicas. La capa imparte características y cualidades de rendimiento que tienden a ser significativamente diferentes del grueso del metal o la superficie del metal. Por ejemplo, las
45 composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento proporcionan resistencia a la corrosión mejorada a superficies de aleación en comparación con las superficies de aleación no pretratadas. Además, los recubrimientos descritos mejoran la resistencia a la corrosión galvánica del aluminio y las aleaciones de aluminio cuando se ponen en contacto directo con metales y aleaciones diferentes, por ejemplo, en uniones en automóviles. Inesperadamente, las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento proporcionan propiedades de resistencia a la corrosión mejorada a la vez que incorporan cantidades menores de las composiciones de pretratamiento que las cantidades usadas en recubrimientos de imprimación que se usan por lo general para prevenir la corrosión. En algunos ejemplos, la cantidad de pretratamiento utilizada se reduce aproximadamente de 10 a 100 veces en comparación con los recubrimientos de imprimación que se usan generalmente para prevenir la corrosión. Estos efectos inesperados dan como resultado recubrimientos de
50 pretratamiento más delgados, lo que a su vez reduce los costes asociados con impartir resistencia a la corrosión a las aleaciones.

Definiciones y descripciones:

60 Las expresiones “invención”, “la invención”, “esta invención” y “la presente invención” utilizados en el presente documento pretenden referirse en términos generales a toda la materia de esta solicitud de patente y las reivindicaciones que figuran más adelante. Debe entenderse que las declaraciones que contienen estos términos no limitan la materia descrita en el presente documento ni limitan el significado o el alcance de las reivindicaciones de la patente que figuran más adelante.

65 En esta descripción, se hace referencia a aleaciones identificadas con designaciones de la industria del aluminio,

ES 2 983 975 T3

tales como "serie" o "6xxx". Para comprender el sistema de designación numérica más comúnmente utilizado para la denominación e identificación del aluminio y sus aleaciones, véase "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys" o "Registration Record of Aluminum Association Alloy Designations and Chemical Compositions Limits for Aluminum Alloys in the Form of Castings and Ingot", ambos publicados por The Aluminum Association.

Como se usa en el presente documento, el significado de "un/una" o "el/la" incluye referencias en singular y plural a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

Debe entenderse que todos los intervalos descritos en el presente documento abarcan cualesquiera y todos los subintervalos incluidos en estos. Por ejemplo, debe considerarse que un intervalo establecido de "1 a 10" incluye cualesquiera y todos los subintervalos entre (e inclusive) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más, p. ej., de 1 a 6.1, y que finalizan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, de 5.5 a 10.

Como se usan en el presente documento, las expresiones tales como "producto de aleación de aluminio fundido", "producto de metal fundido", "producto fundido" y similares son intercambiables y se refieren a un producto producido mediante colada por enfriamiento directo (incluida la colada por enfriamiento directo conjunta) o colada semicontinua, colada continua (que incluye, por ejemplo, el uso de una colada de doble banda, una colada de rodillo doble, una colada de bloque o cualquier otra máquina de colada continua), colada electromagnética, colada caliente o cualquier otro método de colada.

Como se usa en el presente documento, una placa generalmente tiene un espesor mayor de aproximadamente 15 mm. Por ejemplo, una placa puede referirse a un producto de aluminio que tiene un espesor mayor de aproximadamente 15 mm, mayor de aproximadamente 20 mm, mayor de aproximadamente 25 mm, mayor de aproximadamente 30 mm, mayor de aproximadamente 35 mm, mayor de aproximadamente 40 mm, mayor de aproximadamente 45 mm, mayor de aproximadamente 50 mm o mayor de aproximadamente 100 mm.

Como se usa en el presente documento, una plancha (también denominada placa de lámina) generalmente tiene un espesor de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 15 mm. Por ejemplo, una plancha puede tener un espesor de aproximadamente 4 mm, aproximadamente 5 mm, aproximadamente 6 mm, aproximadamente 7 mm, aproximadamente 8 mm, aproximadamente 9 mm, aproximadamente 10 mm, aproximadamente 11 mm, aproximadamente 12 mm, aproximadamente 13 mm, aproximadamente 14 mm o aproximadamente 15 mm.

Como se usa en el presente documento, una lámina se refiere generalmente a un producto de aluminio que tiene un espesor menor de aproximadamente 4 mm. Por ejemplo, una lámina puede tener un espesor menor de aproximadamente 4 mm, menor de aproximadamente 3 mm, menor de aproximadamente 2 mm, menor de aproximadamente 1 mm, menor de aproximadamente 0.5 mm, menor de aproximadamente 0.3 mm, o menor de aproximadamente 0.1 mm.

En esta solicitud se hace referencia al temple o condición de la aleación. Para una comprensión de las descripciones de temple de aleación más comúnmente utilizadas, véase "American National Standards (ANSI) H35 on Alloy and Temper Designation Systems". Una condición o temple F se refiere a una aleación de aluminio tal como se fabricó. Una condición o temple O se refiere a una aleación de aluminio después del recocido. Una condición o temple Hxx, también denominado en el presente documento temple H, se refiere a una aleación de aluminio no tratable térmicamente después de la laminación en frío con o sin tratamiento térmico (p. ej., recocido). Los temples H adecuados incluyen los temples HX1, HX2, HX3, HX4, HX5, HX6, HX7, HX8 o HX9. Una condición o temple T1 se refiere a una aleación de aluminio enfriada a partir del trabajo en caliente y envejecida naturalmente (p. ej., a temperatura ambiente). Una condición o temple T2 se refiere a una aleación de aluminio enfriada a partir del trabajo en caliente, trabajada en frío y envejecida naturalmente. Una condición o temple T3 se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente, trabajada en frío y envejecida naturalmente. Una condición o temple T4 se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente y envejecida naturalmente. Una condición o temple T5 se refiere a una aleación de aluminio enfriada a partir del trabajo en caliente y envejecida artificialmente (a temperaturas elevadas). Una condición o temple T6 se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente y envejecida artificialmente. Una condición o temple T7 se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente y envejecida artificialmente en exceso. Una condición o temple T8x se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente, trabajada en frío y envejecida artificialmente. Una condición o temple T9 se refiere a una solución de aleación de aluminio tratada térmicamente, envejecida artificialmente y trabajada en frío. La condición o temple W se refiere a una aleación de aluminio después del tratamiento térmico de la solución.

Como se usa en el presente documento, el significado de "temperatura ambiente" puede incluir una temperatura de aproximadamente 15°C a aproximadamente 30°C, por ejemplo aproximadamente 15°C, aproximadamente 16°C, aproximadamente 17°C, aproximadamente 18°C, aproximadamente 19°C, aproximadamente 20°C, aproximadamente 21°C, aproximadamente 22°C, aproximadamente 23°C, aproximadamente 24°C, aproximadamente 25°C, aproximadamente 26°C, aproximadamente 27°C, aproximadamente 28°C,

ES 2 983 975 T3

aproximadamente 29°C, o aproximadamente 30°C.

5 Las siguientes aleaciones de aluminio se describen en términos de su composición elemental en porcentaje en peso (% en peso) basado en el peso total de la aleación. En ciertos ejemplos de cada aleación, el resto es aluminio, con un % en peso máximo de 0.15% para la suma de las impurezas.

Composiciones de pretratamiento:

10 En el presente documento se proporcionan estructuras unidas tratadas con una composición de pretratamiento según la reivindicación 1. Las composiciones de pretratamiento imparten resistencia a la corrosión a metales y aleaciones. Las composiciones de pretratamiento incluyen inhibidores de corrosión galvánica, una solución que contiene al menos un silano y, opcionalmente, uno o más componentes adicionales. Los inhibidores de corrosión galvánica pueden incluir, por ejemplo, inhibidores de corrosión química inorgánicos, inhibidores de corrosión de tipo barrera inorgánicos, inhibidores de corrosión orgánicos, o cualquier combinación de los mismos. Los
15 componentes de la composición de pretratamiento se describen adicionalmente a continuación.

Inhibidores de corrosión químicos inorgánicos

20 Las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento incluyen uno o más inhibidores de corrosión químicos inorgánicos. Los inhibidores de corrosión químicos inorgánicos para usar en las composiciones de pretratamiento incluyen cualquier especie química inorgánica capaz de inhibir o prevenir químicamente la corrosión de una aleación de aluminio, tal como al reaccionar de alguna manera para formar una sustancia química diferente (p. ej., un óxido) en la superficie de la aleación y/o proporcionar protección adicional a la superficie del metal al incrustarse en el recubrimiento.

25 Los inhibidores de corrosión químicos inorgánicos como se describen en el presente documento incluyen uno o más metales de tierras raras o sales de los mismos. Los metales de tierras raras adecuados para su uso como inhibidores de corrosión químicos inorgánicos pueden incluir, por ejemplo, cerio (Ce), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).
30

El inhibidor de corrosión químico inorgánico es una sal de metal de tierras raras. Opcionalmente, la sal de metal de tierras raras incluye un metal de tierras raras en un estado de oxidación de +1, +2, +3, +4, +5 o +6. Por ejemplo, la sal de metal de tierras raras puede ser una sal de cerio que incluye iones de cerio II, iones de cerio III o iones de cerio IV. En algunos ejemplos, la sal es nitrato de cerio (III) ($Ce(NO_3)_3$).
35

En algunos casos, la sal de metal de tierras raras puede ser una sal anhidra. En algunos casos, la sal de metal de tierras raras puede ser una sal hidratada, por ejemplo, una sal monohidrato, una sal dihidrato, una sal trihidrato, una sal tetrahidrato, una sal pentahidrato, una sal hexahidrato, una sal heptahidrato, una sal octahidrato, una sal nonahidrato, y/o una sal decahidrato. En algunos ejemplos, la sal de metal de tierras raras es un nitrato de metal de tierras raras. Los ejemplos de inhibidores de corrosión químicos inorgánicos adecuados incluyen nitrato de cerio (III) hexahidrato ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), nitrato de itrio hexahidrato ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), nitrato de iterbio hexahidrato ($Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) y nitrato de lantano hexahidrato ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).
40

45 El al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 50 ppm (por ejemplo, al menos 75 ppm, al menos 100 ppm, al menos 500 ppm o al menos 1000 ppm) a 7500 ppm.

La cantidad de inhibidor de corrosión químico inorgánico en la composición de pretratamiento es de 50 ppm a 7500 ppm (p. ej., de 50 ppm a 5000 ppm, de 75 ppm a 3000 ppm, de 100 ppm a 2000 ppm, de 150 ppm a 1000 ppm, o de 200 ppm a 500 ppm) o cualquier valor intermedio. Por ejemplo, la cantidad de inhibidor de corrosión químico inorgánico puede ser de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm, 550 ppm, 600 ppm, 650 ppm, 700 ppm, 750 ppm, 800 ppm, 850 ppm, 900 ppm, 950 ppm, 1000 ppm, 1050 ppm, 1100 ppm, 1150 ppm, 1200 ppm, 1250 ppm, 1300 ppm, 1350 ppm, 1400 ppm, 1450 ppm, 1500 ppm, 1550 ppm, 1600 ppm, 1650 ppm, 1700 ppm, 1750 ppm, 1800 ppm, 1850 ppm, 1900 ppm, 1950 ppm, 2000 ppm, 2050 ppm, 2100 ppm, 2150 ppm, 2200 ppm, 2250 ppm, 2300 ppm, 2350 ppm, 2400 ppm, 2450 ppm, 2500 ppm, 2550 ppm, 2600 ppm, 2650 ppm, 2700 ppm, 2750 ppm, 2800 ppm, 2850 ppm, 2900 ppm, 2950 ppm, 3000 ppm, 3050 ppm, 3100 ppm, 3150 ppm, 3200 ppm, 3250 ppm, 3300 ppm, 3350 ppm, 3400 ppm, 3450 ppm, 3500 ppm, 3550 ppm, 3600 ppm, 3650 ppm, 3700 ppm, 3750 ppm, 3800 ppm, 3850 ppm, 3900 ppm, 3950 ppm, 4000 ppm, 4050 ppm, 4100 ppm, 4150 ppm, 4200 ppm, 4250 ppm, 4300 ppm, 4350 ppm, 4400 ppm, 4450 ppm, 4500 ppm, 4550 ppm, 4600 ppm, 4650 ppm, 4700 ppm, 4750 ppm, 4800 ppm, 4850 ppm, 4900 ppm, 4950 ppm, 5000 ppm, 5050 ppm, 5100 ppm, 5150 ppm, 5200 ppm, 5250 ppm, 5300 ppm, 5350 ppm, 5400 ppm, 5450 ppm, 5500 ppm, 5550 ppm, 5600 ppm, 5650 ppm, 5700 ppm, 5750 ppm, 5800 ppm, 5850 ppm, 5900 ppm, 5950 ppm, 6000 ppm, 6050 ppm, 6100 ppm, 6150 ppm, 6200 ppm, 6250 ppm, 6300 ppm, 6350 ppm, 6400 ppm, 6450 ppm, 6500 ppm, 6550 ppm, 6600 ppm, 6650 ppm, 6700 ppm, 6750 ppm, 6800 ppm, 6850 ppm, 6900 ppm, 6950 ppm o 7000 ppm.
50
55
60
65

La cantidad preferida de inhibidor de corrosión químico inorgánico dependerá de la identidad del inhibidor de corrosión. Por ejemplo, el cerio presente en una cantidad de aproximadamente 500 ppm puede proporcionar una inhibición de corrosión comparable equivalente a una cantidad diferente de otro inhibidor de corrosión, tal como itrio o lantano. En otro ejemplo, el itrio presente en una cantidad de aproximadamente 1000 ppm puede proporcionar una inhibición de corrosión comparable equivalente a una cantidad diferente de otro inhibidor de corrosión, tal como iterbio o europio. En otro ejemplo adicional, el iterbio presente en una cantidad de aproximadamente 1000 ppm puede proporcionar una inhibición de corrosión comparable equivalente a una cantidad diferente de otro inhibidor de corrosión, tal como terbio u holmio. En algunos ejemplos, el inhibidor de corrosión químico inorgánico es eficaz a niveles bajos y no necesita superar, por ejemplo, 500 ppm - 1000 ppm.

Soluciones que contienen silano

Las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento incluyen al menos un silano. Los silanos adecuados para su uso en las composiciones de pretratamiento pueden incluir, por ejemplo, (3-aminopropil)triatoxisilano (APS), 1,2-bis(triatoxisilil)etano (BTSE), glicidil-oxipropil-triatoxisilano (GPS), tetraatoxisilano (TEOS), viniltriatoxisilano (VTES), bis[3-(triatoxisilil)propil]amina, viniltriatoxisilano, metiltriatoxisilano (MTES) y combinaciones de estos. La solución que contiene al menos un silano forma el material de matriz en la aleación tratada con la composición de pretratamiento, como se describe más adelante. El al menos un silano también se denominan en el presente documento componentes de la matriz.

El silano se puede introducir en la composición de pretratamiento como una solución que contiene al menos un silano y un medio acuoso, un disolvente orgánico o una combinación de estos. El medio acuoso puede incluir, por ejemplo, agua corriente, agua purificada, agua destilada y/o agua desionizada. El agua se puede destilar y/o desionizar hasta una pureza de 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (p. ej., de 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o de 5.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, disolventes orgánicos polares. En algunos ejemplos, pueden estar presentes disolventes orgánicos tales como acetona, etanol, metanol, isopropanol y/o acetato de etilo. Opcionalmente, la solución que contiene al menos un silano incluye una combinación de medios acuosos y disolventes orgánicos. En algunos ejemplos, el medio o medios acuosos pueden estar presentes en la solución en una cantidad de al menos 5% en volumen, al menos 10% en volumen, al menos 15% en volumen, al menos 20% en volumen, al menos 25% en volumen, al menos 30% en volumen, al menos 35% en volumen, al menos 40% en volumen, al menos 45% en volumen, al menos 50% en volumen, al menos 55% en volumen, al menos 60% en volumen, al menos 65% en volumen, al menos 70% en volumen, al menos 75% en volumen, al menos 80% en volumen, al menos 85% en volumen, al menos 90% en volumen, o al menos 95% en volumen. En algunos ejemplos, el(los) disolvente(s) orgánico(s) pueden estar presentes en la solución en una cantidad de al menos 5% en volumen, al menos 10% en volumen, al menos 15% en volumen, al menos 20% en volumen, al menos 25% en volumen, al menos 30% en volumen, al menos 35% en volumen, al menos 40% en volumen, al menos 45% en volumen, al menos 50% en volumen, al menos 55% en volumen, al menos 60% en volumen, al menos 65% en volumen, al menos 70% en volumen, al menos 75% en volumen, al menos 80% en volumen, al menos 85% en volumen, al menos 90% en volumen, o al menos 95% en volumen. Opcionalmente, la solución que contiene silano es un medio acuoso que puede incluir, por ejemplo, acetona, etanol, metanol, isopropanol y/o acetato de etilo en cantidades de hasta 90% en volumen (p. ej., hasta 85% en volumen, hasta 80% en volumen, hasta 75% en volumen, hasta 70% en volumen, hasta 65% en volumen, hasta 60% en volumen, hasta 55% en volumen, hasta 50% en volumen, hasta 45% en volumen, hasta 40% en volumen, hasta 35% en volumen, hasta 30% en volumen, hasta 25% en volumen, hasta 20% en volumen, hasta 15% en volumen o hasta 10% en volumen).

Componentes adicionales

Las composiciones de pretratamiento incluyen además un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico en una cantidad de 50 a 5000 ppm, en donde el inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico comprende partículas de arcilla. A diferencia de los inhibidores de corrosión químicos inorgánicos descritos en el presente documento, los inhibidores de tipo barrera inorgánicos pueden estabilizar un recubrimiento que resulta de la composición de pretratamiento (es decir, hacen que el recubrimiento resultante sea más inerte a la reacción) al crear una red de silano más fuerte y una estructura más densa. Un recubrimiento más fuerte y más denso, a su vez, resiste la corrosión. En algunos ejemplos, los inhibidores de corrosión de tipo barrera inorgánicos pueden ser partículas de arcilla de cualquier tipo. Las partículas de arcilla pueden inhibir la corrosión al reforzar la matriz de silano y producir una superficie que es más resistente al ataque de corrosión en comparación con una superficie no tratada. Un ejemplo no limitante de un tipo adecuado de partícula de arcilla para usar como el inhibidor de tipo barrera inorgánico es la montmorillonita (MMT). Opcionalmente, el cerio (Ce) funciona como un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico, además de funcionar como un inhibidor de corrosión químico inorgánico como se describió anteriormente.

El inhibidor de corrosión químico inorgánico y el inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico pueden funcionar conjuntamente para mejorar la resistencia a la corrosión. En algunos ejemplos, están presentes partículas de cerio y arcilla en las composiciones de pretratamiento. El inhibidor de corrosión de cerio se precipita

como especies de óxido e hidróxido en las áreas catódicas del metal o aleación que se corroe, formando una capa rica en cerio sobre el metal o aleación. Las partículas de arcilla evitan la corrosión al densificar la matriz de silano y/o al unirse física y/o químicamente a la superficie mientras el metal de tierras raras se activa electroquímicamente para formar la capa aislante.

5 La cantidad de inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico en la composición de pretratamiento es de 50 ppm a 5000 ppm (p. ej., de 50 ppm a 4000 ppm, de 75 ppm a 3000 ppm, de 100 ppm a 2000 ppm, o de 500 ppm a 1500 ppm) o cualquier valor intermedio. Por ejemplo, la cantidad de inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico puede ser de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 10
500 ppm, 550 ppm, 600 ppm, 650 ppm, 700 ppm, 750 ppm, 800 ppm, 850 ppm, 900 ppm, 950 ppm, 1000 ppm, 1050 ppm, 1100 ppm, 1150 ppm, 1200 ppm, 1250 ppm, 1300 ppm, 1350 ppm, 1400 ppm, 1450 ppm, 1500 ppm, 1550 ppm, 1600 ppm, 1650 ppm, 1700 ppm, 1750 ppm, 1800 ppm, 1850 ppm, 1900 ppm, 1950 ppm, 2000 ppm, 2050 ppm, 2100 ppm, 2150 ppm, 2200 ppm, 2250 ppm, 2300 ppm, 2350 ppm, 2400 ppm, 2450 ppm, 2500 ppm, 2550 ppm, 2600 ppm, 2650 ppm, 2700 ppm, 2750 ppm, 2800 ppm, 2850 ppm, 2900 ppm, 2950 ppm, 3000 ppm, 15
3050 ppm, 3100 ppm, 3150 ppm, 3200 ppm, 3250 ppm, 3300 ppm, 3350 ppm, 3400 ppm, 3450 ppm, 3500 ppm, 3550 ppm, 3600 ppm, 3650 ppm, 3700 ppm, 3750 ppm, 3800 ppm, 3850 ppm, 3900 ppm, 3950 ppm, 4000 ppm, 4050 ppm, 4100 ppm, 4150 ppm, 4200 ppm, 4250 ppm, 4300 ppm, 4350 ppm, 4400 ppm, 4450 ppm, 4500 ppm, 4550 ppm, 4600 ppm, 4650 ppm, 4700 ppm, 4750 ppm, 4800 ppm, 4850 ppm, 4900 ppm, 4950 ppm o 5000 ppm.

20 Las composiciones de pretratamiento pueden incluir opcionalmente inhibidores de corrosión orgánicos. Los ejemplos no limitantes de inhibidores de corrosión orgánicos adecuados incluyen mercaptobenzotiazol (MBT), benzotriazol (BTA), salicilaldoxima, ditiouamida, ácido quináldico, tioacetamida, 8-hidroxiquinolina (HXQ) y mezclas de estos. La cantidad de inhibidor de corrosión orgánico en la composición de pretratamiento puede ser de 50 a 5000 ppm (por ejemplo, de 50 ppm a 4000 ppm, de 75 ppm a 3000 ppm, de 100 ppm a 2000 ppm, o de 500 ppm a 1500 ppm) o cualquier valor intermedio. Por ejemplo, la cantidad de inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico puede ser de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm, 550 ppm, 600 ppm, 650 ppm, 700 ppm, 750 ppm, 800 ppm, 850 ppm, 900 ppm, 950 ppm, 1000 ppm, 1050 ppm, 1100 ppm, 1150 ppm, 1200 ppm, 1250 ppm, 1300 ppm, 1350 ppm, 1400 ppm, 1450 ppm, 1500 ppm, 1550 ppm, 1600 ppm, 1650 ppm, 1700 ppm, 1750 ppm, 1800 ppm, 1850 ppm, 1900 ppm, 1950 ppm, 2000 ppm, 2050 ppm, 2100 ppm, 2150 ppm, 2200 ppm, 2250 ppm, 2300 ppm, 2350 ppm, 2400 ppm, 2450 ppm, 2500 ppm, 2550 ppm, 2600 ppm, 2650 ppm, 2700 ppm, 2750 ppm, 2800 ppm, 2850 ppm, 2900 ppm, 2950 ppm, 3000 ppm, 3050 ppm, 3100 ppm, 3150 ppm, 3200 ppm, 3250 ppm, 3300 ppm, 3350 ppm, 3400 ppm, 3450 ppm, 3500 ppm, 3550 ppm, 3600 ppm, 3650 ppm, 3700 ppm, 3750 ppm, 3800 ppm, 3850 ppm, 3900 ppm, 3950 ppm, 4000 ppm, 4050 ppm, 4100 ppm, 4150 ppm, 4200 ppm, 4250 ppm, 4300 ppm, 4350 ppm, 4400 ppm, 4450 ppm, 4500 ppm, 4550 ppm, 4600 ppm, 4650 ppm, 4700 ppm, 4750 ppm, 4800 ppm, 4850 ppm, 4900 ppm, 4950 ppm o 5000 ppm.

Opcionalmente, las composiciones de pretratamiento pueden incluir además uno o más aditivos tales como adhesivos, pigmentos y/o tensioactivos.

40 Las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento se pueden preparar combinando un inhibidor de corrosión químico inorgánico que incluye al menos un metal de tierras raras o sal del mismo como se describe en el presente documento, una solución que contiene al menos un silano como se describe en el presente documento y uno o más componentes adicionales (p. ej., un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico o un inhibidor de corrosión orgánico) como se describe en el presente documento, incluyendo un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico que comprende partículas de arcilla. Los componentes se pueden combinar con un medio acuoso y/o basado en disolvente. El medio acuoso puede incluir agua corriente, agua purificada, agua destilada y/o agua desionizada. El agua se puede destilar y/o desionizar hasta una pureza de 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como se describió anteriormente. Opcionalmente, además del agua, el medio acuoso puede incluir uno o más disolventes orgánicos polares. Por ejemplo, el medio acuoso puede incluir acetona, etanol, metanol, isopropanol y/o acetato de etilo en cantidades de hasta 90% en volumen (p. ej., hasta 85% en volumen, hasta 80% en volumen, hasta 75% en volumen, hasta 70% en volumen, hasta 65% en volumen, hasta 60% en volumen, hasta 55% en volumen, hasta 50% en volumen, hasta 45% en volumen, hasta 40% en volumen, hasta 35% en volumen, hasta 30% en volumen, hasta 25% en volumen, hasta 20% en volumen, hasta 15% en volumen o hasta 10% en volumen).

En algunos ejemplos, la solución que contiene el al menos un silano puede diluirse más antes de combinarse con los otros componentes para formar la composición de pretratamiento. Por ejemplo, la solución que contiene el al menos un silano se puede diluir en agua de modo que el silano esté presente en una cantidad de 5% en volumen a 50% en volumen, por ejemplo, de modo que el silano esté presente en una cantidad de 5% en volumen a 45% en volumen. En algunos casos, la solución que contiene el silano se diluye en agua de modo que el silano está presente en una cantidad de 10% en volumen.

En otros ejemplos adicionales, una solución que contiene un silano y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puede diluirse en agua de modo que el silano esté presente en una cantidad de 8% en volumen a 12% en volumen y el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ esté presente en una cantidad de 450 ppm a 550 ppm. Por ejemplo, la solución que contiene el silano y

Ce(NO₃)₃•6H₂O se puede diluir en agua de modo que el silano esté presente en una cantidad de 10% en volumen y el Ce(NO₃)₃•6H₂O esté presente en una cantidad de 500 ppm.

5 La Tabla 1 enumera ejemplos de composiciones de pretratamiento. Los componentes de las composiciones se dispersan o disuelven en agua.

Tabla 1

Matriz		Inhibidores						
Silano (% en vol.)	Ti/Zr (mg/m ²)	Sal de metal de tierras raras				Arcilla	Orgánico	
		Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	Yb(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	Y(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	MMT (ppm)	MBT (ppm)	BTA (ppm)
5-50	0-12	0-7500	0-7500	0-7500	0-7500	0-2500	0-500	0-500
10-40	0-10	50-5000	50-5000	50-5000	50-5000	50-1000	0-125	0-300
10	0	500	0	0	0	0	0	0

10 Aleaciones de aluminio tratadas con composición de pretratamiento

En el presente documento se describen estructuras unidas que comprenden una aleación de aluminio, que contienen al menos una superficie que se trata con una composición de pretratamiento como se describe en el presente documento. Los recubrimientos descritos en el presente documento son adecuados para proporcionar protección contra la corrosión a cualquier metal o aleación (p. ej., una aleación de aluminio). Los recubrimientos descritos en el presente documento, que también pueden denominarse película o capa, inhiben la corrosión galvánica, que puede ocurrir cuando piezas de aleación de aluminio se unen entre sí o se unen a diversos metales y aleaciones que no son a base de aluminio. Si bien se describen y ejemplifican aleaciones de aluminio, las composiciones descritos en el presente documento también pueden usarse para tratar otros metales y aleaciones, incluso acero dulce, acero galvanizado y aleaciones de magnesio, por nombrar algunas. Los metales y aleaciones tienen recubrimientos resistentes a la corrosión que incluyen inhibidores de corrosión químicos dispersados en una matriz.

25 Específicamente, las estructuras unidas tienen una capa de recubrimiento superficial que incluye al menos un inhibidor de corrosión químico inorgánico y un material de matriz formado a partir de la solución que contiene silano. El inhibidor inorgánico puede insertarse en la estructura del recubrimiento y estar implicado en el proceso general que ocurre en la superficie del metal, proporcionando protección adicional. En este sentido, puede actuar como un inhibidor de corrosión de tipo barrera, por ejemplo, reaccionando con la red de silano y creando una estructura más densa. El inhibidor de corrosión químico inorgánico incluye al menos un metal de tierras raras o una sal del mismo. La capa de recubrimiento superficial que incluye el inhibidor de corrosión químico inorgánico protege la superficie de la aleación de aluminio de la corrosión galvánica.

35 Al menos una superficie de un sustrato de aleación de aluminio (p. ej., una bobina de aleación de aluminio) puede recubrirse aplicando una composición de pretratamiento como se describe en el presente documento a la aleación para formar una capa de recubrimiento inicial. La composición de pretratamiento se puede aplicar a al menos una superficie de una aleación de aluminio mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, los recubrimientos descritos en el presente documento pueden aplicarse mediante recubrimiento con rodillo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, electrodeposición, recubrimiento de esmalte o recubrimiento por goteo con una composición de pretratamiento adecuada. Estos métodos son generalmente conocidos en la técnica.

45 Opcionalmente, el método incluye una etapa de desengrasado de la superficie de aleación de aluminio y/o una etapa de grabado de la superficie de aleación de aluminio antes de la aplicación del recubrimiento. El método puede incluir además limpiar la aleación de aluminio, enjuagar la aleación de aluminio y secar la aleación de aluminio antes de aplicar la solución de pretratamiento.

50 Después de la etapa de aplicación, el método de tratamiento de una aleación de aluminio puede incluir además curar la capa de recubrimiento inicial resultante para formar una aleación de aluminio que incluye un recubrimiento superficial. El recubrimiento superficial también se denomina en el presente documento una capa de recubrimiento. El recubrimiento superficial incluye un material de matriz en el que están dispersos los inhibidores de corrosión y/o componentes adicionales.

55 El recubrimiento superficial incluye un inhibidor de corrosión químico inorgánico y un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico.

En general, el inhibidor de corrosión químico inorgánico (metal de tierras raras o sal del mismo), en combinación con uno o más componentes adicionales como se describió anteriormente, se dispersa en una matriz adecuada

que se adherirá o se unirá químicamente al sustrato metálico para proporcionar protección contra la corrosión al sustrato. La matriz incluye productos químicos a base de silano. En algunos ejemplos no limitantes, la matriz es a base de silano. La matriz a base de silano puede incluir, por ejemplo, (3-aminopropil)trióxido de silano (APS), 1,2-bis(trióxido de silil)etano (BTSE), glicidil-oxipropil-trióxido de silano (GPS), tetraóxido de silano (TEOS), viniltrióxido de silano (VTES), bis[3-(trióxido de silil)propil]amina, viniltrimetoxisilano, metiltrióxido de silano (MTES) y/o una mezcla de los mismos. En un ejemplo, la matriz a base de silano promueve la adhesión a la superficie de la aleación.

En cantidades de recubrimiento suficientemente altas, una matriz de silano sola puede proporcionar cierta protección contra la corrosión; sin embargo, para resistir suficientemente la corrosión, son necesarias densidades de recubrimiento grandes, p. ej., de 40 mg/m² a 80 mg/m². Dichas capas pesadas no son aceptadas, por ejemplo, por la industria de vehículos a motor debido a la incompatibilidad con el procedimiento de pintura. Las densidades de recubrimiento pesadas requeridas para la protección contra la corrosión son mucho mayores que las utilizadas en las composiciones descritas en el presente documento. En contraste, una composición de pretratamiento que incluye Ce(NO₃)₃·6H₂O en una matriz de silano, como se describe en el presente documento, proporciona una buena protección contra la corrosión con niveles de matriz de silano de hasta 80% menores que los requeridos para la protección con una matriz de silano sola. Las densidades de recubrimiento de silano utilizadas en las composiciones descritas en el presente documento están dentro del intervalo compatible con los procedimientos de pintura de la industria de vehículos de motor (p. ej., aplicación de fosfatado de zinc, galvanoplastia y pintura), donde la densidad de recubrimiento sobre la lámina a pintar puede ser de hasta 35 mg/m².

La cantidad de Si en el material de matriz (p. ej., silano) en la capa de recubrimiento generalmente puede ser de 2 mg/m² a 35 mg/m². Por ejemplo, la cantidad de Si en el material de matriz puede ser de 10 mg/m² a 13.5 mg/m². Por ejemplo, el Si presente en el material de matriz puede ser de 2 mg/m², 3 mg/m², 4 mg/m², 5 mg/m², 6 mg/m², 7 mg/m², 8 mg/m², 9 mg/m², 10 mg/m², 11 mg/m², 12 mg/m², 13 mg/m², 14 mg/m², 15 mg/m², 16 mg/m², 17 mg/m², 18 mg/m², 19 mg/m², 20 mg/m², 21 mg/m², 22 mg/m², 23 mg/m², 24 mg/m², 25 mg/m², 26 mg/m², 27 mg/m², 28 mg/m², 29 mg/m², 30 mg/m², 31 mg/m², 32 mg/m², 33 mg/m², 34 mg/m² o 35 mg/m², o cualquier valor intermedio. El peso/cantidad de recubrimiento de Si sobre el metal o aleación se puede medir mediante métodos espectroscópicos que incluyen fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y otras técnicas que proporcionan información sobre los pesos del recubrimiento.

La matriz a base de silano sirve como vehículo para poner el inhibidor de corrosión químico inorgánico cerca de la superficie de la aleación de aluminio. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que, en algunos ejemplos, si el inhibidor de corrosión inorgánico está muy cerca de la superficie de la aleación de aluminio y la superficie está en condiciones de corrosión, el inhibidor de corrosión químico precipita sobre un área específica de la superficie que se corroe formando así una capa de barrera y por lo tanto inhibiendo la corrosión. Como un ejemplo no limitante, cuando una matriz de silano que comprende Ce(NO₃)₃·6H₂O se aplica como un pretratamiento a una aleación de aluminio, en respuesta a condiciones corrosivas, precipitan iones de cerio y se depositan sobre la superficie del aluminio e inhiben la corrosión. El Ce(NO₃)₃·6H₂O no inhibe la adhesión de la matriz de silano a la superficie de aluminio. En algunos ejemplos, el Ce(NO₃)₃·6H₂O puede estar presente en el recubrimiento en una cantidad de 50 ppm a 5000 ppm (p. ej., de 100 ppm a 3000 ppm o de 300 ppm a una cantidad de 700 ppm). Por ejemplo, el Ce(NO₃)₃·6H₂O puede estar presente en el recubrimiento en una cantidad de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm, 550 ppm, 600 ppm, 650 ppm, 700 ppm, 750 ppm, 800 ppm, 850 ppm, 900 ppm, 950 ppm, 1000 ppm, 1050 ppm, 1100 ppm, 1150 ppm, 1200 ppm, 1250 ppm, 1300 ppm, 1350 ppm, 1400 ppm, 1450 ppm, 1500 ppm, 1550 ppm, 1600 ppm, 1650 ppm, 1700 ppm, 1750 ppm, 1800 ppm, 1850 ppm, 1900 ppm, 1950 ppm, 2000 ppm, 2050 ppm, 2100 ppm, 2150 ppm, 2200 ppm, 2250 ppm, 2300 ppm, 2350 ppm, 2400 ppm, 2450 ppm, 2500 ppm, 2550 ppm, 2600 ppm, 2650 ppm, 2700 ppm, 2750 ppm, 2800 ppm, 2850 ppm, 2900 ppm, 2950 ppm, 3000 ppm, 3050 ppm, 3100 ppm, 3150 ppm, 3200 ppm, 3250 ppm, 3300 ppm, 3350 ppm, 3400 ppm, 3450 ppm, 3500 ppm, 3550 ppm, 3600 ppm, 3650 ppm, 3700 ppm, 3750 ppm, 3800 ppm, 3850 ppm, 3900 ppm, 3950 ppm, 4000 ppm, 4050 ppm, 4100 ppm, 4150 ppm, 4200 ppm, 4250 ppm, 4300 ppm, 4350 ppm, 4400 ppm, 4450 ppm, 4500 ppm, 4550 ppm, 4600 ppm, 4650 ppm, 4700 ppm, 4750 ppm, 4800 ppm, 4850 ppm, 4900 ppm, 4950 ppm o 5000 ppm. En algunos casos, el Ce(NO₃)₃·6H₂O está presente en una cantidad de 500 ppm.

La capa de recubrimiento incluye además un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico como se describe en el presente documento. En algunos ejemplos, la cantidad de inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico (IBTCI) en el recubrimiento puede ser al menos una parte en tres del Si en la matriz de silano (p. ej., IBTCI:Si=1:3).

La capa de recubrimiento puede incluir opcionalmente inhibidores de corrosión orgánicos como se describió anteriormente. La capa de recubrimiento puede incluir además aditivos tales como adhesivos, pigmentos y tensioactivos.

Las aleaciones de aluminio recubiertas son parte de una estructura unida que incluye una aleación de aluminio recubierta y otro metal o aleación. Opcionalmente, las aleaciones de aluminio recubiertas pueden ser parte de

ES 2 983 975 T3

una estructura unida que incluye la aleación de aluminio recubierta y un segundo metal o aleación de una composición diferente. Por ejemplo, la aleación de aluminio recubierta puede ser una aleación de la serie 1xxx, una aleación de la serie 2xxx, una aleación de la serie 3xxx, una aleación de la serie 4xxx, una aleación de la serie 5xxx, una aleación de la serie 6xxx, una aleación de la serie 7xxx o una aleación de la serie 8xxx, preparada a partir de un producto de aleación de aluminio fundido, que se une a otra aleación o metal.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 1xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA1100, AA1100A, AA1200, AA1200A, AA1300, AA1110, AA1120, AA1230, AA1230A, AA1235, AA1435, AA1145, AA1345, AA1445, AA1150, AA1350, AA1350A, AA1450, AA1370, AA1275, AA1185, AA1285, AA1385, AA1188, AA1190, AA1290, AA1193, AA1198 o AA1199.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 2xxx de acuerdo con una de las siguientes denominaciones de aleaciones de aluminio: AA2001, AA2002, AA2004, AA2005, AA2006, AA2007, AA2007A, AA2007B, AA2008, AA2009, AA2010, AA2011, AA2011A, AA2111, AA2111A, AA2111B, AA2012, AA2013, AA2014, AA2014A, AA2214, AA2015, AA2016, AA2017, AA2017A, AA2117, AA2018, AA2218, AA2618, AA2618A, AA2219, AA2319, AA2419, AA2519, AA2021, AA2022, AA2023, AA2024, AA2024A, AA2124, AA2224, AA2224A, AA2324, AA2424, AA2524, AA2624, AA2724, AA2824, AA2025, AA2026, AA2027, AA2028, AA2028A, AA2028B, AA2028C, AA2029, AA2030, AA2031, AA2032, AA2034, AA2036, AA2037, AA2038, AA2039, AA2139, AA2040, AA2041, AA2044, AA2045, AA2050, AA2055, AA2056, AA2060, AA2065, AA2070, AA2076, AA2090, AA2091, AA2094, AA2095, AA2195, AA2295, AA2196, AA2296, AA2097, AA2197, AA2297, AA2397, AA2098, AA2198, AA2099 o AA2199.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 3xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA3002, AA3102, AA3003, AA3103, AA3103A, AA3103B, AA3203, AA3403, AA3004, AA3004A, AA3104, AA3204, AA3304, AA3005, AA3005A, AA3105, AA3105A, AA3105B, AA3007, AA3107, AA3207, AA3207A, AA3307, AA3009, AA3010, AA3110, AA3011, AA3012, AA3012A, AA3013, AA3014, AA3015, AA3016, AA3017, AA3019, AA3020, AA3021, AA3025, AA3026, AA3030, AA3130 o AA3065.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 4xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA4004, AA4104, AA4006, AA4007, AA4008, AA4009, AA4010, AA4013, AA4014, AA4015, AA4015A, AA4115, AA4016, AA4017, AA4018, AA4019, AA4020, AA4021, AA4026, AA4032, AA4043, AA4043A, AA4143, AA4343, AA4643, AA4943, AA4044, AA4045, AA4145, AA4145A, AA4046, AA4047, AA4047A o AA4147.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 5xxx de acuerdo con una de las siguientes denominaciones de aleaciones de aluminio: AA5005, AA5005A, AA5205, AA5305, AA5505, AA5605, AA5006, AA5106, AA5010, AA5110, AA5110A, AA5210, AA5310, AA5016, AA5017, AA5018, AA5018A, AA5019, AA5019A, AA5119, AA5119A, AA5021, AA5022, AA5023, AA5024, AA5026, AA5027, AA5028, AA5040, AA5140, AA5041, AA5042, AA5043, AA5049, AA5149, AA5249, AA5349, AA5449, AA5449A, AA5050, AA5050A, AA5050C, AA5150, AA5051, AA5051A, AA5151, AA5251, AA5251A, AA5351, AA5451, AA5052, AA5252, AA5352, AA5154, AA5154A, AA5154B, AA5154C, AA5254, AA5354, AA5454, AA5554, AA5654, AA5654A, AA5754, AA5854, AA5954, AA5056, AA5356, AA5356A, AA5456, AA5456A, AA5456B, AA5556, AA5556A, AA5556B, AA5556C, AA5257, AA5457, AA5557, AA5657, AA5058, AA5059, AA5070, AA5180, AA5180A, AA5082, AA5182, AA5083, AA5183, AA5183A, AA5283, AA5283A, AA5283B, AA5383, AA5483, AA5086, AA5186, AA5087, AA5187 o AA5088.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 6xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA6101, AA6101A, AA6101B, AA6201, AA6201A, AA6401, AA6501, AA6002, AA6003, AA6103, AA6005, AA6005A, AA6005B, AA6005C, AA6105, AA6205, AA6305, AA6006, AA6106, AA6206, AA6306, AA6008, AA6009, AA6010, AA6110, AA6110A, AA6011, AA6111, AA6012, AA6012A, AA6013, AA6113, AA6014, AA6015, AA6016, AA6016A, AA6116, AA6018, AA6019, AA6020, AA6021, AA6022, AA6023, AA6024, AA6025, AA6026, AA6027, AA6028, AA6031, AA6032, AA6033, AA6040, AA6041, AA6042, AA6043, AA6151, AA6351, AA6351A, AA6451, AA6951, AA6053, AA6055, AA6056, AA6156, AA6060, AA6160, AA6260, AA6360, AA6460, AA6460B, AA6560, AA6660, AA6061, AA6061A, AA6261, AA6361, AA6162, AA6262, AA6262A, AA6063, AA6063A, AA6463, AA6463A, AA6763, AA6963, AA6064, AA6064A, AA6065, AA6066, AA6068, AA6069, AA6070, AA6081, AA6181, AA6181A, AA6082, AA6082A, AA6182, AA6091 o AA6092.

Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 7xxx de acuerdo con una de las siguientes denominaciones de aleaciones de aluminio: AA7011, AA7019, AA7020, AA7021, AA7039, AA7072, AA7075, AA7085, AA7108, AA7108A, AA7015, AA7017, AA7018, AA7019A, AA7024, AA7025, AA7028, AA7030, AA7031, AA7033, AA7035, AA7035A, AA7046, AA7046A, AA7003, AA7004, AA7005, AA7009, AA7010, AA7011, AA7012, AA7014, AA7016, AA7116, AA7122, AA7023, AA7026, AA7029, AA7129, AA7229, AA7032, AA7033, AA7034, AA7036, AA7136, AA7037, AA7040, AA7140, AA7041, AA7049, AA7049A,

AA7149, AA7249, AA7349, AA7449, AA7050, AA7050A, AA7150, AA7250, AA7055, AA7155, AA7255, AA7056, AA7060, AA7064, AA7065, AA7068, AA7168, AA7175, AA7475, AA7076, AA7178, AA7278, AA7278A, AA7081, AA7181, AA7185, AA7090, AA7093, AA7095 o AA7099.

5 Opcionalmente, la aleación de aluminio puede ser una aleación de aluminio de la serie 8xxx de acuerdo con una de las siguientes designaciones de aleaciones de aluminio: AA8005, AA8006, AA8007, AA8008, AA8010, AA8011, AA8011A, AA8111, AA8211, AA8112, AA8014, AA8015, AA8016, AA8017, AA8018, AA8019, AA8021, AA8021A, AA8021B, AA8022, AA8023, AA8024, AA8025, AA8026, AA8030, AA8130, AA8040, AA8050, AA8150, AA8076, AA8076A, AA8176, AA8077, AA8177, AA8079, AA8090, AA8091, o AA8093.

10 La aleación de aluminio puede tener cualquier temple adecuado. En un ejemplo no limitante, el otro metal o aleación es acero galvanizado.

15 La aleación de aluminio recubierta se puede fabricar en un producto de aleación de aluminio, que incluye una placa, lámina o plancha de aleación de aluminio. En algunos ejemplos, la aleación se puede fabricar en una lámina de aleación de aluminio que incluye cualquier recubrimiento descrito en el presente documento. En algunos ejemplos, la aleación puede fabricarse en un artículo conformado formado a partir de cualquier lámina de aleación de aluminio descrita en el presente documento y que incluye cualquier capa de recubrimiento formada a partir de una composición de pretratamiento como se describe en el presente documento. En algunos
20 ejemplos, la aleación es un artículo conformado formado a partir de cualquier lámina de aleación de aluminio descrita en el presente documento e incluye cualquier recubrimiento descrito en el presente documento, en donde el artículo conformado se une a otro artículo formado a partir de una aleación diferente o un metal diferente (p. ej., un segundo metal o una segunda aleación). En algunos ejemplos no limitantes, la aleación de aluminio y el segundo metal y/o aleación están unidos para formar una junta de cualquier configuración adecuada, que incluye traslape, de borde, a tope, a tope en T, de dobladillo, de borde en T y similares.

25 Los recubrimientos y métodos descritos mejoran la resistencia a la corrosión galvánica del aluminio y las aleaciones de aluminio cuando se ponen en contacto directo con metales y aleaciones diferentes. Las aleaciones que se beneficiarían de las capas de recubrimiento protector descritas en el presente documento incluyen las utilizadas en la industria de vehículos a motor (p. ej., en juntas de automóviles), aplicaciones de fabricación, aplicaciones electrónicas, aplicaciones industriales y otras. Opcionalmente, la aleación forma parte de una estructura unida, tal como, por ejemplo, el chasis de un automóvil u otro vehículo de motor. El chasis puede estar en la carrocería en fase blanca o pintado.

30 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar adicionalmente la presente invención sin que, sin embargo, constituyan una limitación de la misma.

Ejemplos

40 Ejemplo 1: Formulación de la solución de pretratamiento

Para preparar las composiciones de pretratamiento a base de silano, se utilizó PERMATREAT 1003 A, disponible en el comercio de Chemetall (Frankfurt, Alemania), sin purificación. Se formularon composiciones de pretratamiento a base de silano añadiendo $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ a la solución de PERMATREAT 1003 A. Se incluyó
45 MMT en algunas de las soluciones de pretratamiento a base de silano. Se incluyeron los inhibidores orgánicos MBT y BTA en algunas de las soluciones de pretratamiento a base de silano.

Se prepararon varias composiciones de pretratamiento mediante el mismo método general. Para las soluciones de pretratamiento que contenían inhibidores inorgánicos y orgánicos, se añadió una barra de agitación magnética a un matraz graduado de 250 ml. La cantidad deseada de compuesto que contiene inhibidor (p. ej.,
50 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ o y/o inhibidor orgánico) se añadió lentamente a un matraz de 250 ml en peso si era sólido, en volumen si era líquido. Se añadió agua purificada (100 ml) y la mezcla se agitó para disolver el(los) inhibidor(es) sólido(s) y/o el(los) inhibidor(es) líquido(s). La cantidad deseada de material de matriz (p. ej., solución que contiene silano) se añadió a la solución. Se añadió además agua purificada para crear un volumen total de 250
55 ml. La solución se dejó agitar hasta volverse estable. Las soluciones propensas a la precipitación se agitaron hasta que se transfirieron a la máquina de recubrimiento de rodillos.

Para las soluciones de pretratamiento que contienen partículas de arcilla, se utilizó el siguiente procedimiento. El polvo de partículas de arcilla se pesó en una cantidad cinco veces mayor que la cantidad deseada. Luego, el polvo se molió durante 30 minutos a mano en un mortero de manera que el polvo resultante fuera lo más fino posible. El polvo se añadió lentamente a 100 ml de agua desionizada con agitación magnética continua. Se
60 añadió una solución de ácido nítrico al 35% (2-10 ml) a las partículas de arcilla dispersadas en forma acuosa para ayudar a la disolución del polvo a evitar la aglomeración. La solución se agitó rápidamente durante 30 minutos y luego se expuso a una fuerte agitación ultrasónica durante 15 minutos. Luego, la solución se agitó magnéticamente durante 15 minutos. La solución se dejó reposar durante 5 minutos. Se eliminó cualquier
65 material precipitado de la solución. La solución se transfirió a un vaso de precipitados limpio y la solución se agitó

ES 2 983 975 T3

magnéticamente. La concentración de MMT se midió transfiriendo una parte alícuota a un vaso de precipitados de 10 ml y evaporando el disolvente. La concentración de MMT se ajustó según lo deseado. Se añadió agua desionizada adicional para producir un volumen de mezcla total de 250 ml. La solución se agitó continuamente antes de la aplicación.

5 La Tabla 2 contiene las composiciones de pretratamiento preparadas mediante el método descrito anteriormente. Las formulaciones 1-7 y 15-17 que carecen de arcilla son ejemplos comparativos. Se prepararon con fines comparativos las Formulaciones 11 y 12, que contienen MBT y BTA, respectivamente, como inhibidores. Se prepararon con fines comparativos las Formulaciones 13 y 14, usando Ti/Zr como matriz. Como se describe con
10 más detalle a continuación, la Formulación 3 proporcionó la resistencia a la corrosión más deseable.

Tabla 2

Formulación	Matriz		Inhibidores						
	Silano (% en vol.)	Ti/Zr (mg/m ²)	Tierra rara				Arcilla	Orgánico	
Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)			La(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	Yb(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	Y(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	MMT (ppm)	MBT (ppm)	BTA (ppm)	
1	10								
2	10		100						
3	10		500						
4	10			500					
5	10				500				
6	10					500			
7	10		3000						
8	10		50				1000		
9	10		100				1000		
10	10		500				1000		
11	10							100	
12	10								250
13		8							
14		8	100				500		
15	40								
16	40		500						
17	40		5000						

15 Ejemplo 2: Aplicación de la solución de pretratamiento al sustrato de aleación de aluminio

Las soluciones de pretratamiento enumeradas en la Tabla 2 se aplicaron como recubrimiento con rodillo sobre una lámina de aleación de aluminio de 1 mm de calibre. La Fig. 1 es un esquema del procedimiento de recubrimiento con rodillo que incluye un recipiente 110 para la solución de pretratamiento, un rodillo estriado 120 para aplicar la solución 130 y un rodillo de impresión 140 para hacer avanzar el sustrato 150 y aplicar presión. El rodillo estriado 120 recogía la solución 130 y depositaba el pretratamiento sobre el sustrato 150, recubriendo el lado inferior de la lámina 150. La densidad volumétrica se mantuvo constante a 4 ml/m² en toda la superficie de la lámina. Los recubrimientos se curaron luego en un horno. El recubrimiento con rodillo proporcionó una densidad de recubrimiento promedio final después del curado de 12 mg/m² de silicio cuando se usaba una solución que contenía 10% en volumen de PERMATREAT 1003 A. La densidad del recubrimiento se puede controlar cambiando la concentración de la solución, la presión del rodillo de impresión de la máquina de recubrimiento de rodillos o la velocidad de recubrimiento, por nombrar algunos parámetros.

30 Ejemplo 3: Ensayo de corrosión galvánica

La protección galvánica se ensayó utilizando una geometría especial desarrollada para tener un área definida en la que la aleación de aluminio y el acero galvanizado están en contacto eléctrico mediante alambres de metal insertados en un adhesivo. La Figura 2 es una ilustración esquemática de la geometría de ensayo. La lámina de aleación de aluminio 200 se recubrió por completo con la solución de pretratamiento. Tanto la lámina de aleación de aluminio 200 como la lámina de acero 220 se fosfataron con zinc completamente y se recubrieron con un electrorecubrimiento 230. La lámina de aleación de aluminio 200 se unió a la lámina de acero 220 con el adhesivo 240. Se insertaron alambres de metal 250 en el adhesivo 240 para crear el contacto eléctrico. Se empleó una superposición controlada 260 de 1 cm por 7 cm en la geometría de ensayo. Esta geometría

proporcionaba un espacio reproducible para resultados de ensayo fiables. Las láminas utilizadas en los ejemplos incluyeron la aleación de aluminio 6014 y el acero galvanizado HX340LAD+Z10. La composición de aleación de aluminio se indica en la Tabla 3, totalizando las impurezas hasta 0.15% en peso y el resto es Al. Todos los valores se proporcionan en % en peso.

5 Tabla 3

Aleación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V
AA6014	0.3-0.6	0.35	0.25	0.05-0.2	0.4-0.8	0.2	0.1	0.1	0.05-0.2

La composición del acero se indica en la Tabla 4. Todos los valores se proporcionan en % en peso.

10 Tabla 4

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Al
HX340LAD	0-0.11	0-0.5	0-1.0	0-0.025	0-0.025	0-0.15	0-0.09	0.015- N.º Máx

15 Se empleó el ensayo de pulverización de sal de ácido acético acelerado con cobre (CASS) (ASTM B368) para proporcionar un entorno corrosivo en el que las muestras experimentan corrosión galvánica. La duración del ensayo CASS fue de veinte (20) días. Los sustratos luego se separaron para evaluar la corrosión.

20 La evaluación de la aleación de aluminio corroída se hizo mediante formación de imágenes tridimensionales (3-D) usando un interferómetro de luz blanca Polytec Inc. El grado de corrosión se determinó por la pérdida de volumen de la aleación de aluminio (mm³). Una imagen representativa se presenta en la Fig. 3, donde diferentes tonos de gris indican la profundidad de la corrosión. La Fig. 4A y la Fig. 4B muestran los resultados del ensayo CASS de muestras de aleaciones que no fueron pretratadas. La Fig. 4A muestra el grado de corrosión en la aleación de aluminio cuando el alambre de aluminio se colocó entre la aleación de aluminio y el acero galvanizado para crear un contacto eléctrico. La imagen óptica inicial muestra un corte transversal que presenta el grado de la corrosión. Se observó corrosión fuerte con picaduras profundas. La Fig. 4B presenta el grado de corrosión en la aleación de aluminio cuando no había contacto eléctrico con el acero galvanizado. La imagen óptica inicial muestra un corte transversal que presenta el grado de la corrosión. La corrosión aparecía en menos áreas y era menos avanzada. Estos resultados demuestran que se induce corrosión galvánica cuando se usa esta geometría de ensayo. Este ensayo simula la corrosión galvánica que ocurre en juntas de metal diferentes en la carrocería de un vehículo de motor. Las juntas se pueden unir adhesivamente cerca de áreas remachadas y/o soldadas.

Ejemplo comparativo 4

35 Las superficies de las láminas de aleación de aluminio se pretrataron según los métodos descritos en el Ejemplo 2. Las Formulaciones 1, 3, 15 y 16 se aplicaron a una aleación de aluminio AA6014 con una máquina de recubrimiento de rodillos. La aleación de aluminio y las láminas de acero se unieron como se describe en el Ejemplo 3. Las láminas de aleación de aluminio y las láminas de acero se fosfataron con zinc y se electrorrecubrieron, excepto en la superposición unida y controlada (Fig. 2).

40 La Fig. 5 es un gráfico que muestra el efecto de los iones de cerio sobre la resistencia a la corrosión del silano. Las aleaciones de aluminio recubiertas con las Formulaciones 1 y 3 se compararon con la muestra no pretratada (denominada "Grabado solamente") para demostrar la capacidad de las formulaciones para inhibir la corrosión. El gráfico muestra la resistencia a la corrosión como el volumen de metal eliminado durante el ensayo CASS. Menos volumen eliminado indica mayor resistencia a la corrosión. Para la muestra sin recubrimiento de pretratamiento alguno, se eliminaron aproximadamente 11 mm³ de metal de la muestra. Para la Formulación 1, la matriz de silano sin aditivos, el volumen de metal eliminado se redujo a aproximadamente 8.5 mm³. La Formulación 3, el recubrimiento que contiene tanto partículas de silano como de cerio, proporcionó una mayor resistencia a la corrosión. Con la Formulación 3, solo se eliminaron aproximadamente 3 mm³ de metal.

50 La Fig. 6A y la Fig. 6B son imágenes de interferómetro 3-D de muestras pretratadas con la Formulación 1. La Fig. 7A y la Fig. 7B son imágenes de interferómetro 3-D de muestras pretratadas con la Formulación 3. Las Figuras 6A, 6B, 7A y 7B muestran la correlación positiva entre las imágenes de interferómetro de la aleación de aluminio corroída y el volumen cuantitativo de corrosión.

55 La Fig. 8 es un gráfico que muestra el efecto de cambiar la concentración de silano sin inhibidores añadidos. La aleación de aluminio recubierta con una solución de silano de mayor concentración, la Formulación 15, se comparó con la muestra no pretratada y una muestra pretratada con la Formulación 1 para demostrar la capacidad de la matriz de silano puro para inhibir la corrosión. La Formulación 15 mejoró la resistencia a la corrosión, ya que solo se eliminaron aproximadamente 3 mm³ de metal.

La Fig. 9 es un gráfico que muestra la mejora de la resistencia a la corrosión al añadir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (en forma de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a las matrices que tienen diferentes concentraciones de silano, en donde 500 ppm de dispersiones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ se añadieron a la solución de silano al 10% en volumen (Formulación 3) y a la solución de silano al 40% en volumen (Formulación 16). La adición de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ayudó a la resistencia a la corrosión en la matriz de silano en una concentración de 10% en volumen. Con silano al 40% en volumen, no se observaron cambios importantes en la resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión más deseable, ejemplificada en las Figs. 5, 8 y 9, se logró cuando el silano se diluyó en agua en una cantidad de aproximadamente 10% en volumen y el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ está presente en una concentración de aproximadamente 500 ppm.

10 Ejemplo 5

Se trataron láminas de aleación de aluminio según el método descrito en el Ejemplo 2. Las Formulaciones 1, 3, 8, 9 y 10 se aplicaron a los sustratos de aleación de aluminio con una máquina de recubrimiento de rodillos.

15 La Fig. 10 es un gráfico que compara una composición de pretratamiento que incluye $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en una matriz de silano con una composición de pretratamiento que incluye tanto $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como MMT en una matriz de silano. Los pretratamientos proporcionaron una protección similar contra la corrosión galvánica con o sin las partículas de arcilla. La MMT proporciona poca o ninguna protección adicional contra la corrosión frente a la proporcionada por $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, como se puede ver comparando los datos presentados para una matriz de silano al 10% en volumen que incluye 500 ppm de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y MMT, con los datos para el mismo pretratamiento sin la MMT. La Formulación 3 ofrece la resistencia a la corrosión más deseable.

25 La Fig. 11 es un gráfico que muestra el efecto sobre la resistencia a la corrosión de los pretratamientos que incluyen tanto $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como partículas de MMT. Las formulaciones emplearon diversas cantidades de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Los sustratos de aleación de aluminio recubiertos con las Formulaciones 8, 9 y 10 se compararon con la muestra no pretratada. La mejor resistencia a la corrosión se obtuvo con el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en una concentración de 500 ppm (Formulación 10). El $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 100 ppm (Formulación 9) también mejoró la resistencia a la corrosión, pero no tan bien como la Formulación 10. El recubrimiento con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en 50 ppm en el silano (Formulación 8) no proporcionó protección adicional contra la corrosión por encima del silano solo. La Formulación 10 es la Formulación 3 con partículas de arcilla añadidas, que demuestra que el silano diluido en agua en una cantidad de 10% en volumen con el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ presente en 500 ppm proporcionó una resistencia a la corrosión deseable.

Ejemplo 6

35 Se trataron láminas de aleación de aluminio según el método descrito en el Ejemplo 2. Las Formulaciones 1, 3, 10, 11, 12, 13 y 14 se aplicaron a las láminas con una máquina de recubrimiento de rodillos y se curaron.

40 La Figura 12 es un gráfico que muestra el efecto sobre la resistencia a la corrosión cuando se añadieron MBT y BTA a una matriz de silano puro. Se compararon sustratos de aleación de aluminio recubiertos con la Formulación 11 (MBT) y la Formulación 12 (BTA) con la muestra no pretratada y con una muestra pretratada con la Formulación 1 para demostrar la capacidad de los aditivos orgánicos para inhibir la corrosión. Los inhibidores orgánicos proporcionaron una resistencia a la corrosión mejorada pero no en el grado del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Cada una de las formulaciones con los inhibidores orgánicos permitió eliminar aproximadamente 6 mm³ de metal. La formulación que contenía solo nitrato de cerio permitió eliminar aproximadamente 3 mm³.

45 La Fig. 13 es un gráfico que muestra la resistencia a la corrosión de la matriz de Ti/Zr. Se comparó un sustrato de aleación de aluminio recubierto con la Formulación 13 con una muestra no pretratada y con una muestra pretratada con la Formulación 1 para demostrar la capacidad de la capa de Ti/Zr para inhibir la corrosión. La matriz de Ti/Zr proporcionó resistencia a la corrosión similar a la matriz de silano.

50 La Fig. 14 es un gráfico que compara la inhibición de la matriz de silano puro, la matriz de Ti/Zr puro y ambas matrices que incluyen tanto $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como MMT. Los pretratamientos con silano puro y Ti/Zr puro proporcionaron una resistencia a la corrosión similar. El pretratamiento con Ti/Zr que contenía $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y MMT no proporcionó ninguna resistencia a la corrosión, permitiendo que se eliminaran aproximadamente 11 mm³ de metal. El pretratamiento con silano que contiene $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y MMT proporciona una mayor resistencia a la corrosión, lo que permite que solo se eliminen aproximadamente 3 mm³ de metal.

Ejemplo comparativo 7

60 Se trataron láminas de aleación de aluminio según los métodos descritos en el Ejemplo 2. Las Formulaciones 1 y 3 se aplicaron sobre las láminas con una máquina de recubrimiento de rodillos y se curaron.

65 La Fig. 15 es un gráfico que presenta el efecto de diversas recetas de curado sobre la resistencia a la corrosión de la matriz de silano que contiene 500 ppm de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Los parámetros de curado incluyeron 105°C durante 30 minutos, 80°C durante 10 minutos, 90°C durante 2 horas y 250°C durante 10 segundos. Como se muestra en la Fig. 15, los diferentes parámetros de curado tienen poco efecto sobre la resistencia a la corrosión.

Ejemplo comparativo 8

5 Se trataron láminas de aleación de aluminio según los métodos descritos en el Ejemplo 2. La Formulación 3 se aplicó sobre una lámina con una máquina de recubrimiento de rodillos y se curó. Se analizó una muestra no tratada con fines comparativos.

10 La Fig. 16 es un gráfico que presenta el efecto de la resistencia a la corrosión proporcionada por la matriz de silano que contiene $Ce(NO_3)_3$ después de preparar la Formulación 3. La aleación de aluminio tratada continúa presentando resistencia a la corrosión en comparación con una muestra de aleación de aluminio no tratada.

Ejemplo comparativo 9

15 Se trataron láminas de aleación de aluminio con las composiciones de pretratamiento enumeradas en la Tabla 5 según los métodos descritos en el Ejemplo 2. Las Formulaciones 18, 19, 20, 21 y 22 (Tabla 5) se aplicaron sobre las láminas con una máquina de recubrimiento de rodillos y se curaron.

Tabla 5

Formulación	Matriz	Inhibidores			
		Ce(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (ppm)	Y(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (mg/l)	Yb(NO ₃) ₃ •6H ₂ O (mg/l)	HXQ (mg/l)
18	10				
19	10	1000			
20	10		1000		
21	10			1000	
22					160

20 Se empleó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) combinado con corriente alterna corriente continua (ACDC) para simular corrosión galvánica en muestras de aleación de aluminio recubiertas con pretratamiento. Las muestras se expusieron a una solución de NaCl 0.1 M y se tomaron mediciones de EIS para medir el estado del pretratamiento antes y después de la degradación. La medición de EIS se realizó de 0.1 Hz a 10⁵ Hz, donde la amplitud de oscilación era de 10 mV y la oscilación se aplicó alrededor del valor del potencial de circuito abierto (OCP). La muestra, en solución, se polarizó durante cinco minutos a -0.6 V. La polarización se eliminó de la muestra durante un período de relajación de 1 minuto y luego la medición de EIS se realizó como se describió anteriormente. Este procedimiento se repitió cinco veces. La Fig. 17 es un gráfico que ilustra la impedancia de las láminas durante la estimulación electroquímica para la primera medición de EIS y la quinta medición de EIS. Los valores de impedancia disminuidos sugieren degradación del pretratamiento y la liberación de iones de metal de tierras raras como se describió anteriormente. Los valores de impedancia aumentados sugieren que el inhibidor de corrosión químico precipita en áreas de la superficie que se corroe formando así una capa de barrera, aumentando la resistividad de la superficie de la lámina de aleación de aluminio. La precipitación del inhibidor de corrosión químico sobre la superficie de la lámina de aleación de aluminio proporciona mayor inhibición de la corrosión. Como se muestra en la Fig. 17, todas las aleaciones recubiertas con pretratamiento demostraron una mayor resistencia a la corrosión en comparación con la aleación tratada solo con la matriz (silano al 10% en volumen).

Ejemplo comparativo 10

40 Se determinaron las resistencias a la corrosión impartidas por las matrices solas, sin ningún inhibidor de corrosión como se describe en el presente documento. Específicamente, se compararon las resistencias a la corrosión de una aleación no tratada (etiquetada como Grabado solamente), una aleación recubierta con una matriz de silano puro que tiene un porcentaje de silano de 10% en volumen (etiquetado como Silano al 10%), una aleación recubierta con una matriz de Ti/Zr (20 mg/m²) aplicada con una máquina de recubrimiento de rodillos (etiquetado como recubrimiento de rodillos de Ti/Zr 2.5 g/l), una aleación recubierta con una matriz de Ti/Zr (8 mg/m²) aplicado en una línea de producción (etiquetada como Ti/Zr prod), una película que incluye 10% en volumen de un compuesto que contiene polihidroxiestireno (etiquetado como B2 10%) y una capa de película anodizada delgada (etiquetada como TAF46) (véase la Figura 18). Cada aleación recubierta mostró una mayor resistencia a la corrosión en comparación con la aleación no tratada (solo grabado).

REIVINDICACIONES

1. Una estructura unida que comprende
- 5 una aleación de aluminio tratada con una composición de pretratamiento que comprende: al menos un metal de tierras raras o sal del mismo y una solución que comprende al menos un silano, en donde el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en una cantidad de 50 a 7500 ppm y la solución que comprende el al menos un silano está presente en una cantidad de 5% en volumen a 50% en volumen, y en donde la
- 10 composición de pretratamiento comprende además un inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico en una cantidad de 50 ppm a 5000 ppm, en donde el inhibidor de corrosión de tipo barrera inorgánico comprende partículas de arcilla, y
- otros metal o aleación
- 15 2. La estructura unida de la reivindicación 1, en donde el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende al menos uno de cerio, itrio, iterbio y lantano.
3. La estructura unida de la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo comprende nitrato de cerio (III).
- 20 4. La estructura unida de la reivindicación 3, en donde el nitrato de cerio (III) está presente en una cantidad de 500 ppm y la solución que comprende el al menos un silano está presente en una cantidad de 10% en volumen.
- 25 5. La estructura unida de las reivindicaciones 1-4, en donde el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en una cantidad de 50 ppm a 3000 ppm, y/o
- en donde el al menos un metal de tierras raras o sal del mismo está presente en una cantidad de más de 100 ppm a menos de 3000 ppm.
- 30 6. La estructura unida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el al menos un silano comprende al menos uno de (3-aminopropil)triétoxissilano, 1,2-bis(triétoxissilil)etano, glicidil-oxipropil-trimétoxissilano, tetraétoxissilano, viniltriétoxissilano, bis[3-(trimétoxissilil)propil]amina, viniltrimétoxissilano y metiltriétoxissilano.
- 35 7. La estructura unida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde las partículas de arcilla comprenden montmorillonita.
8. La estructura unida de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el silicio está presente en una superficie de la aleación de aluminio en una cantidad de 2 mg/m² a 35 mg/m².
- 40

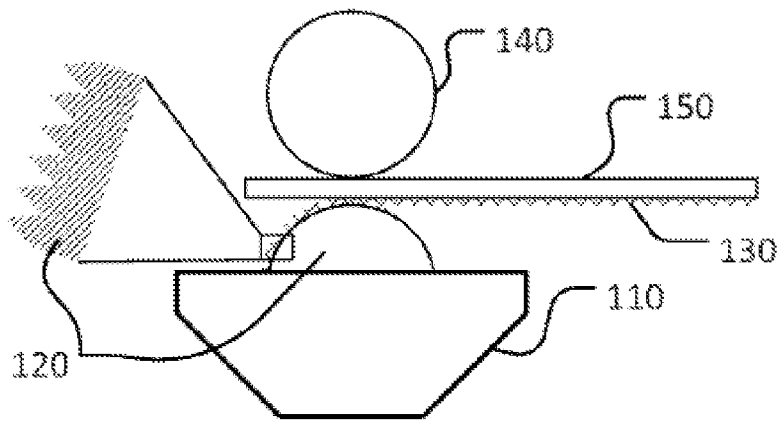


Fig. 1

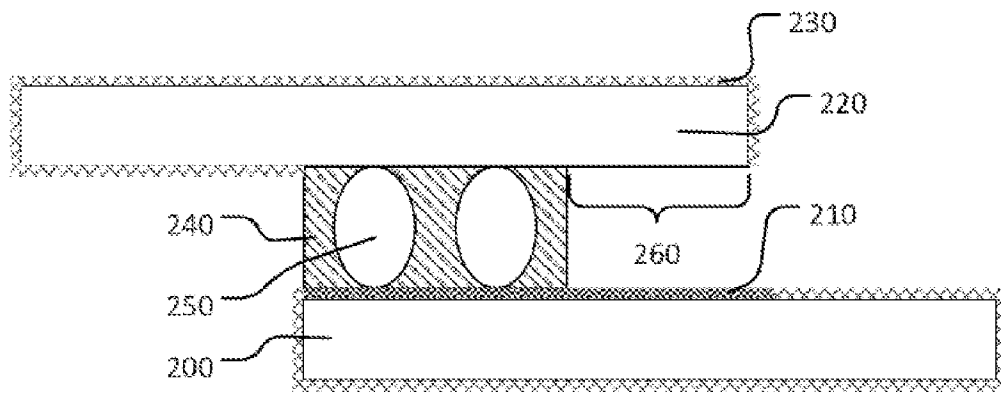


Fig. 2

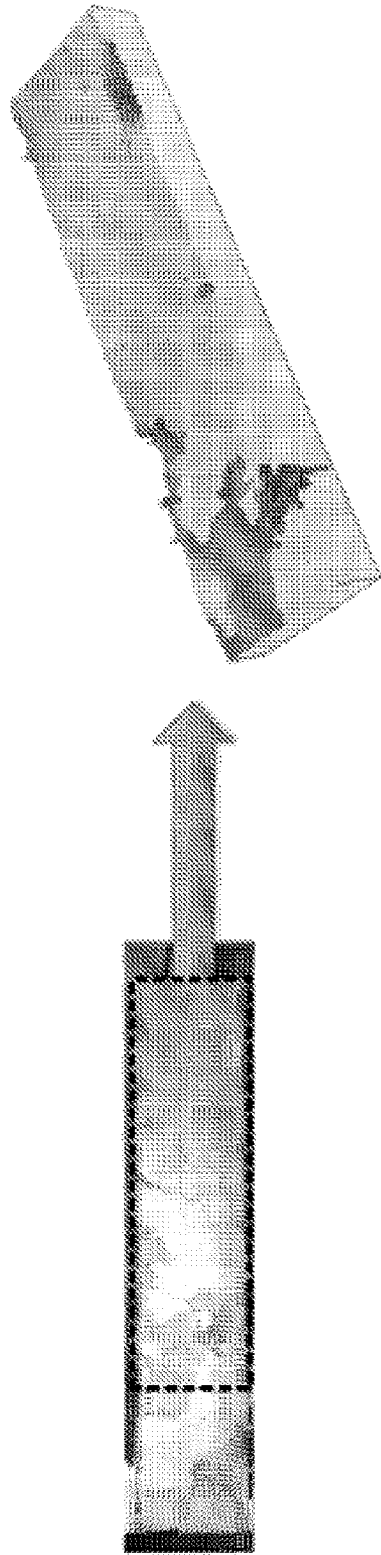
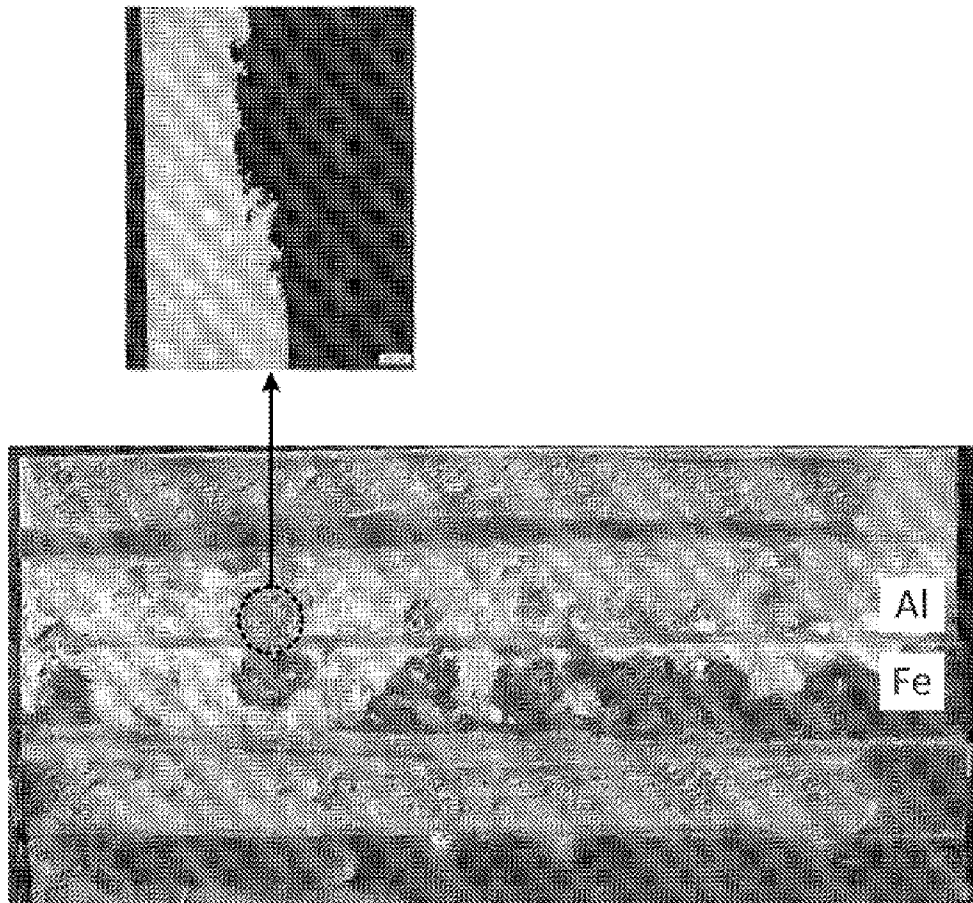


Fig. 3



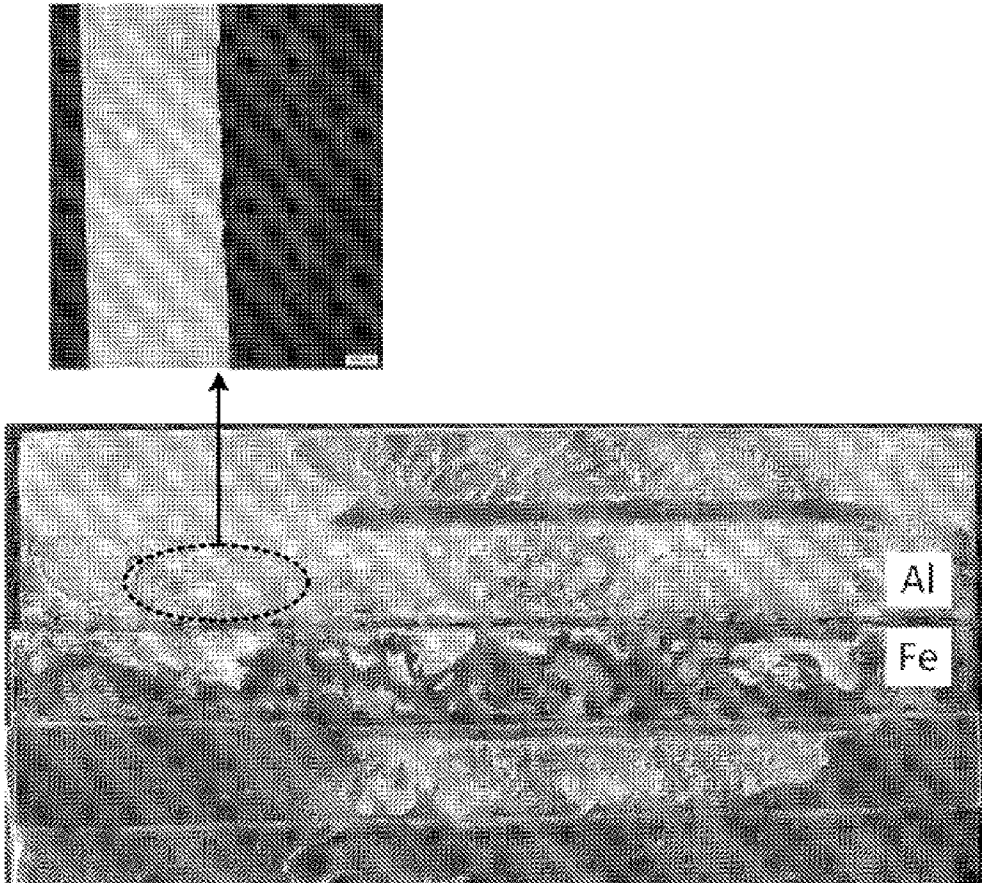
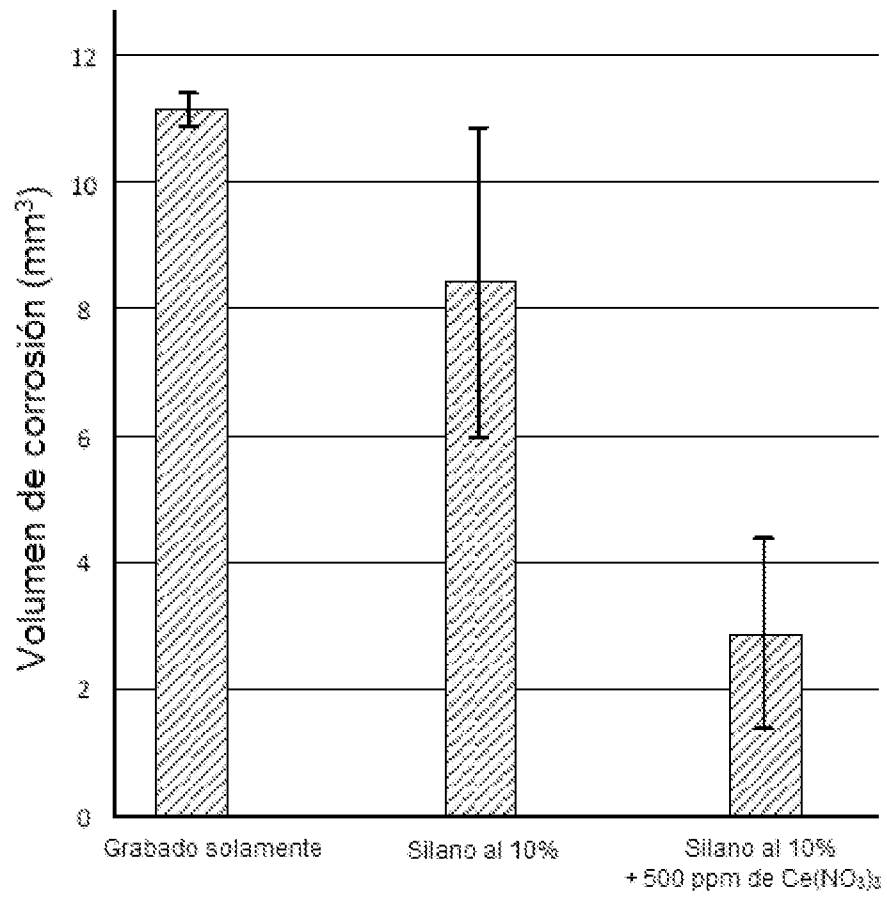


Fig. 4B

*Fig. 5*

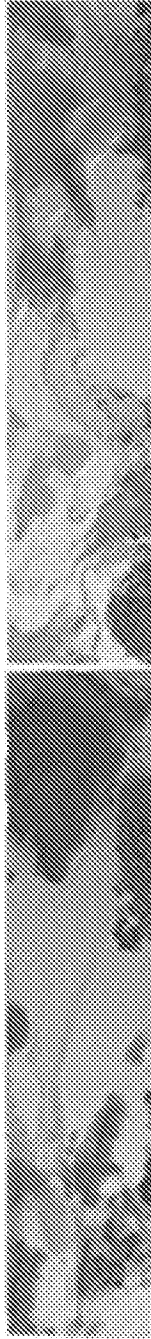


Fig. 6A

Fig. 6B

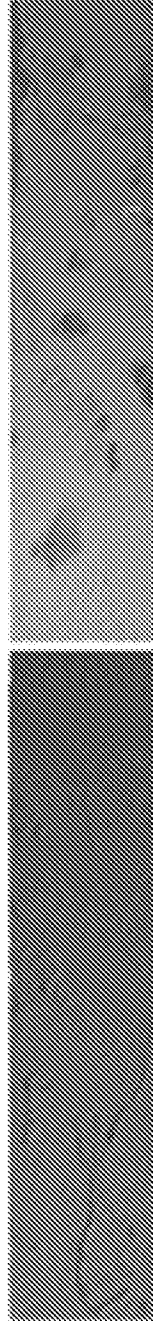


Fig. 7A

Fig. 7B

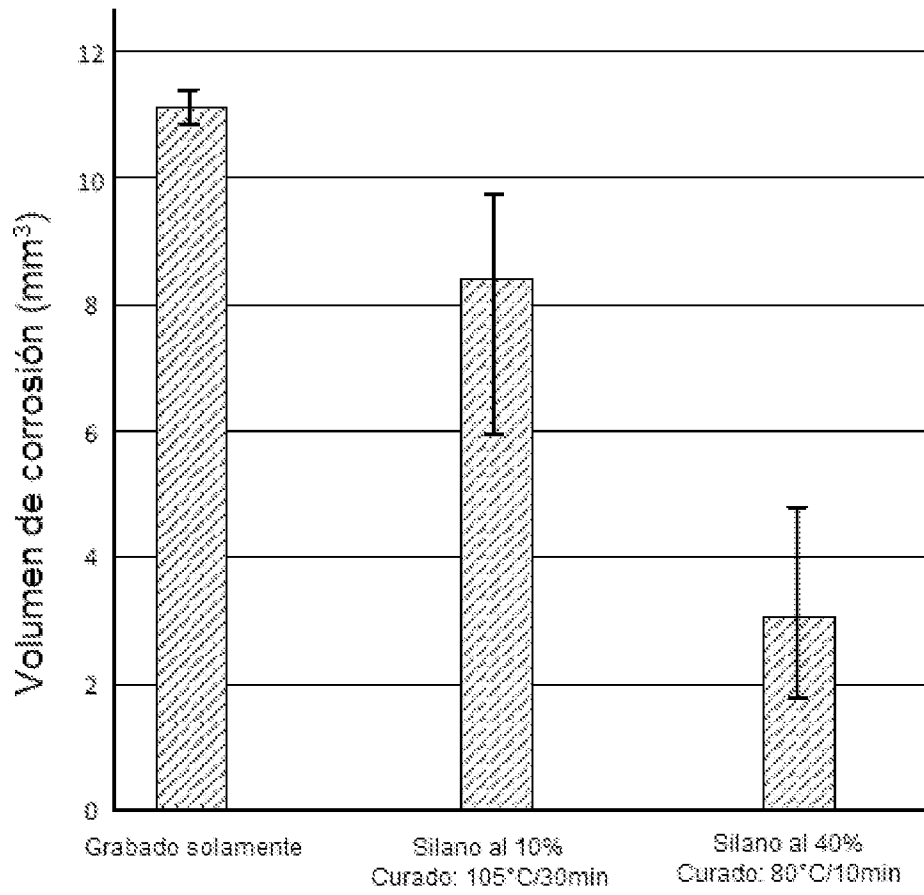


Fig. 8

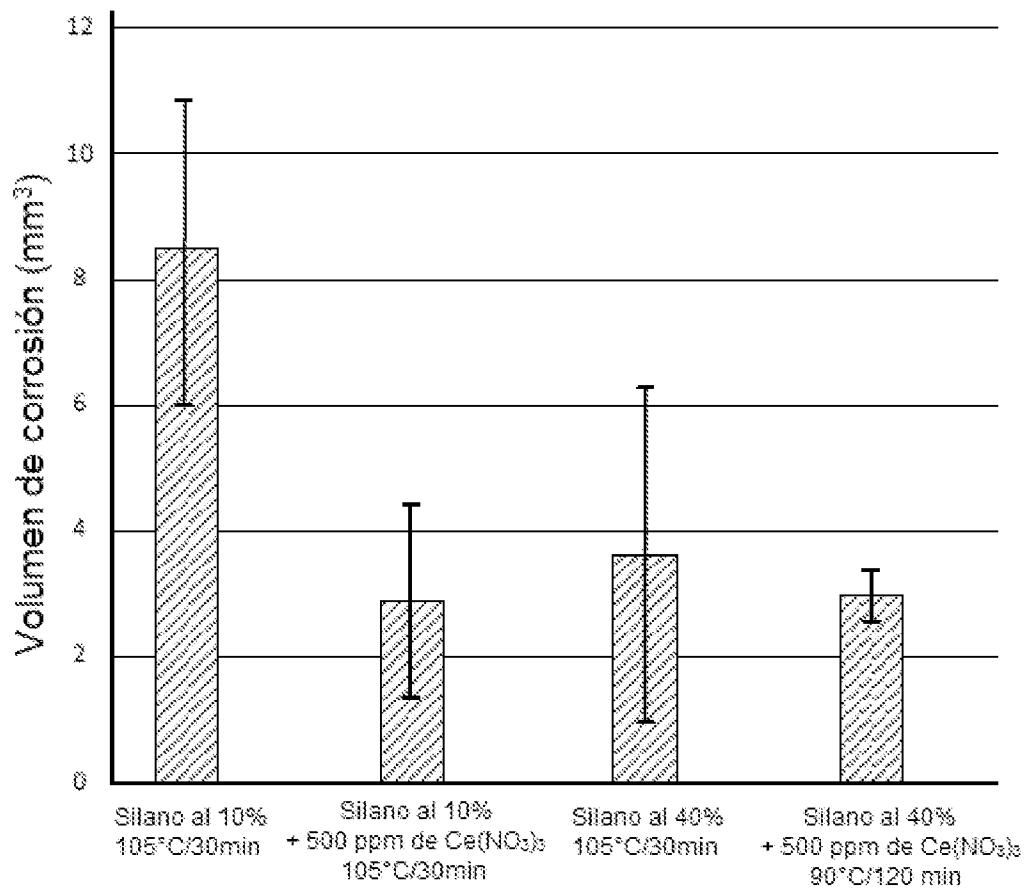


Fig. 9

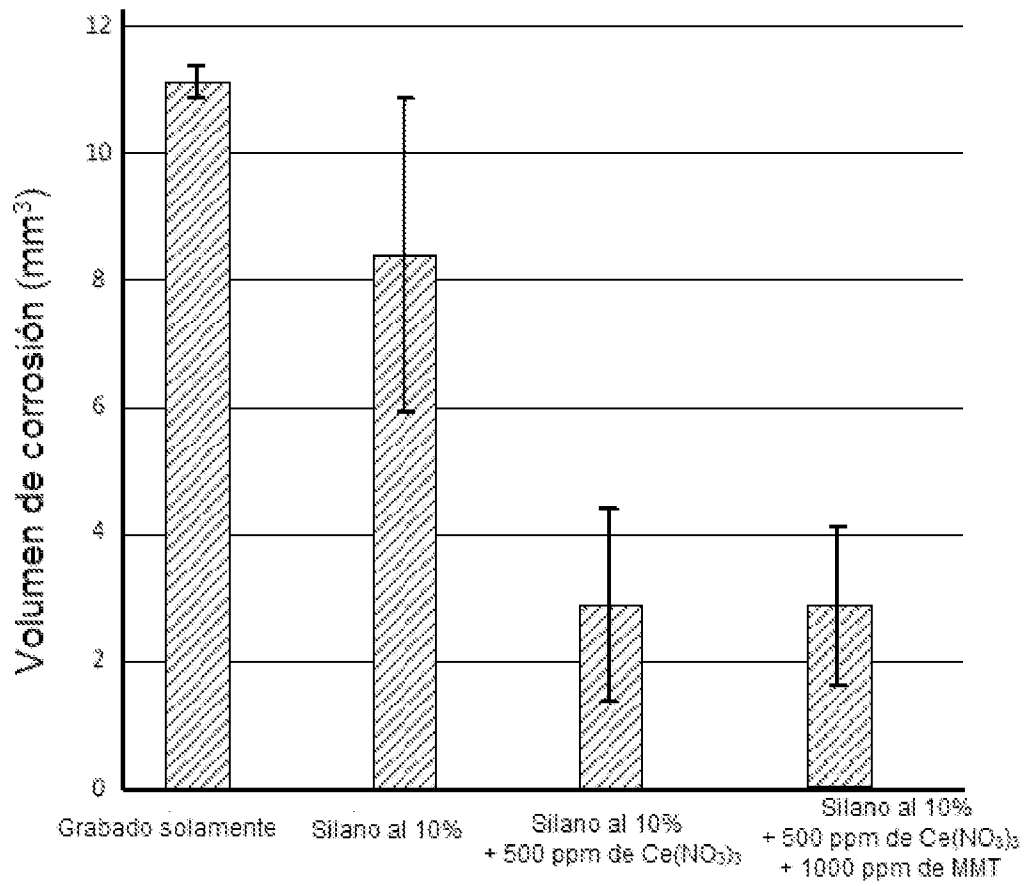


Fig. 10

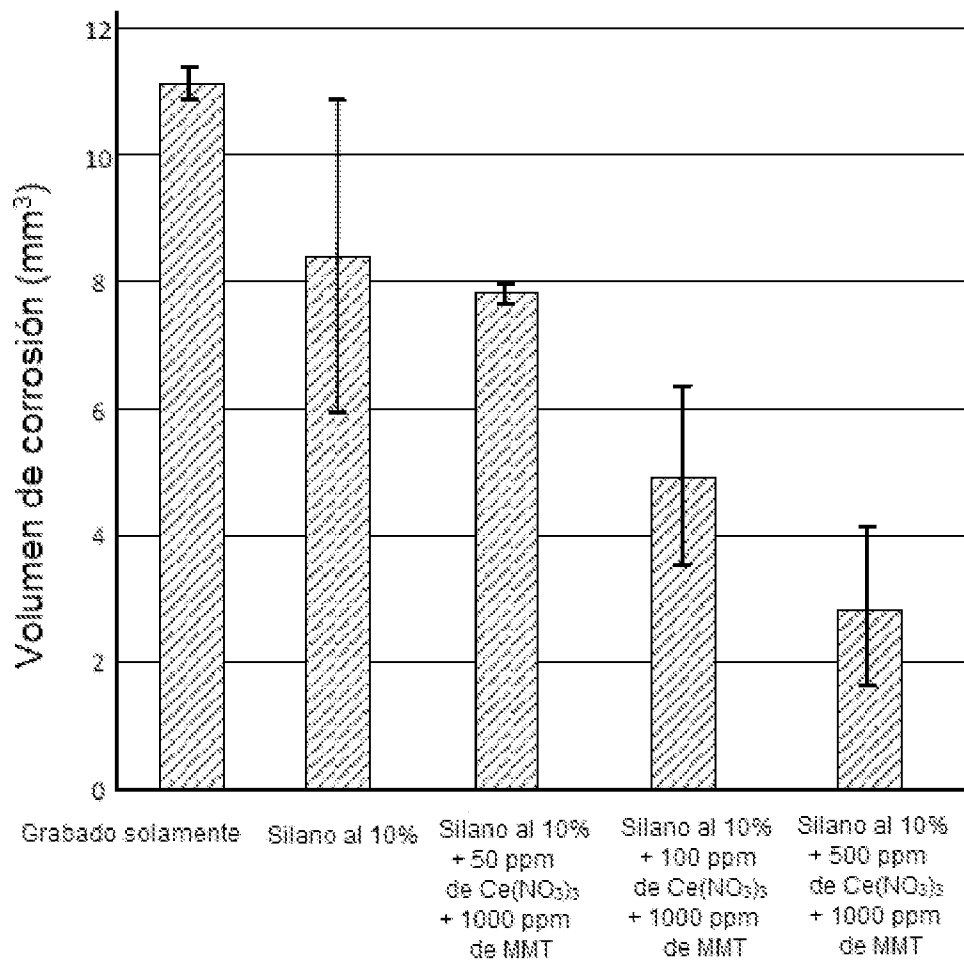


Fig. 11

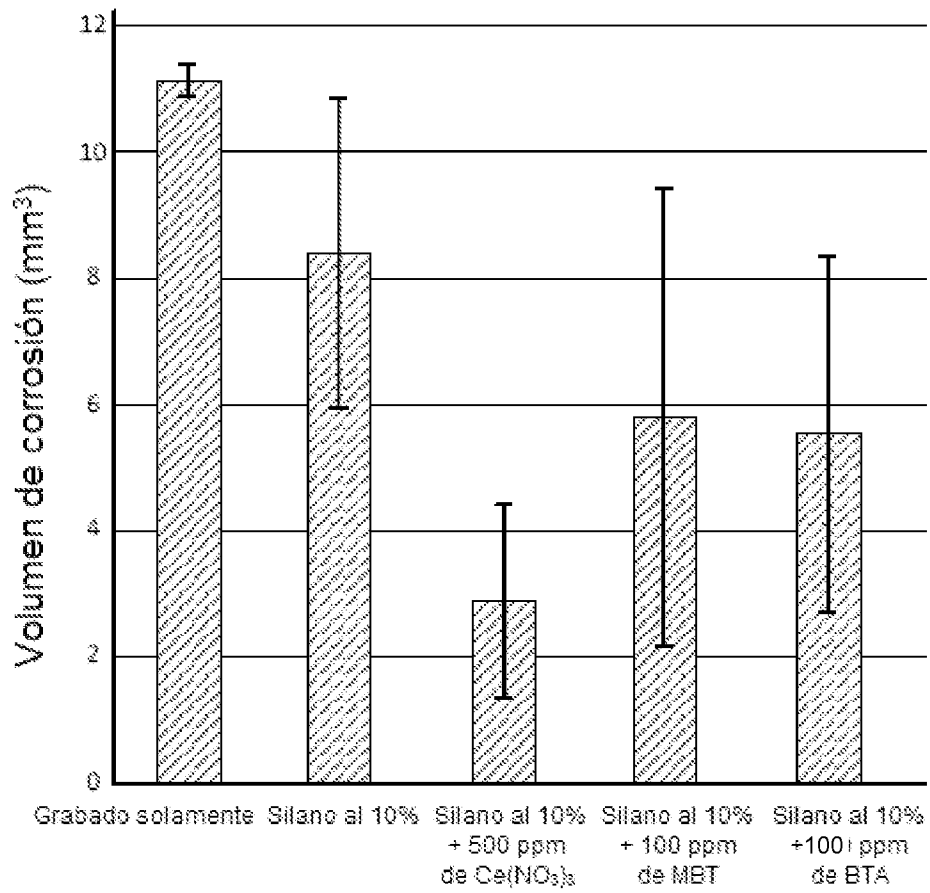


Fig. 12

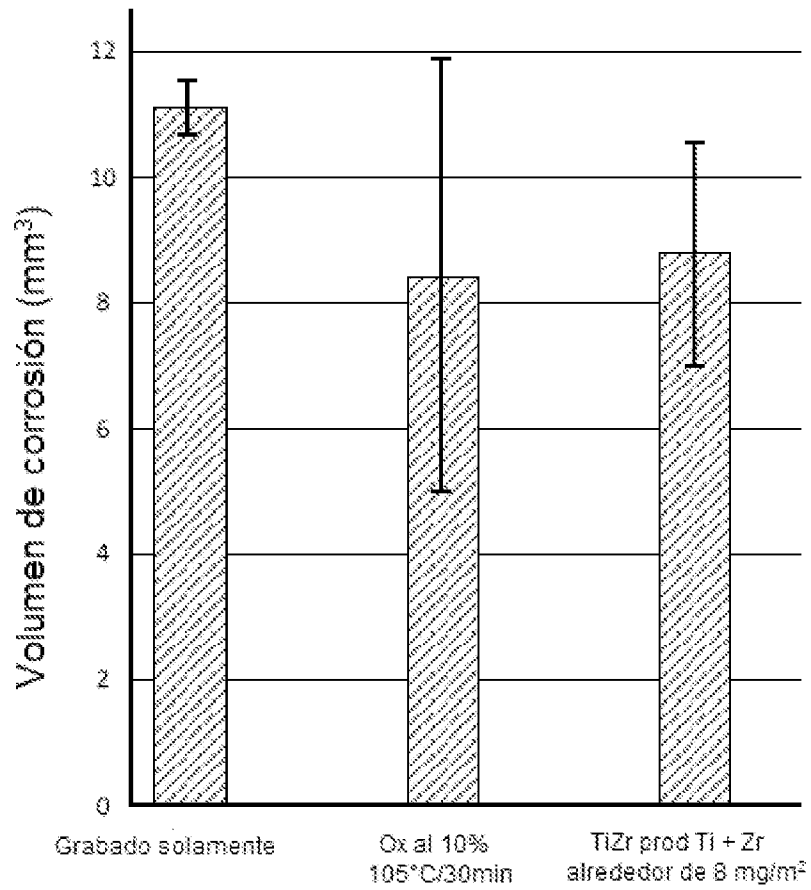


Fig. 13

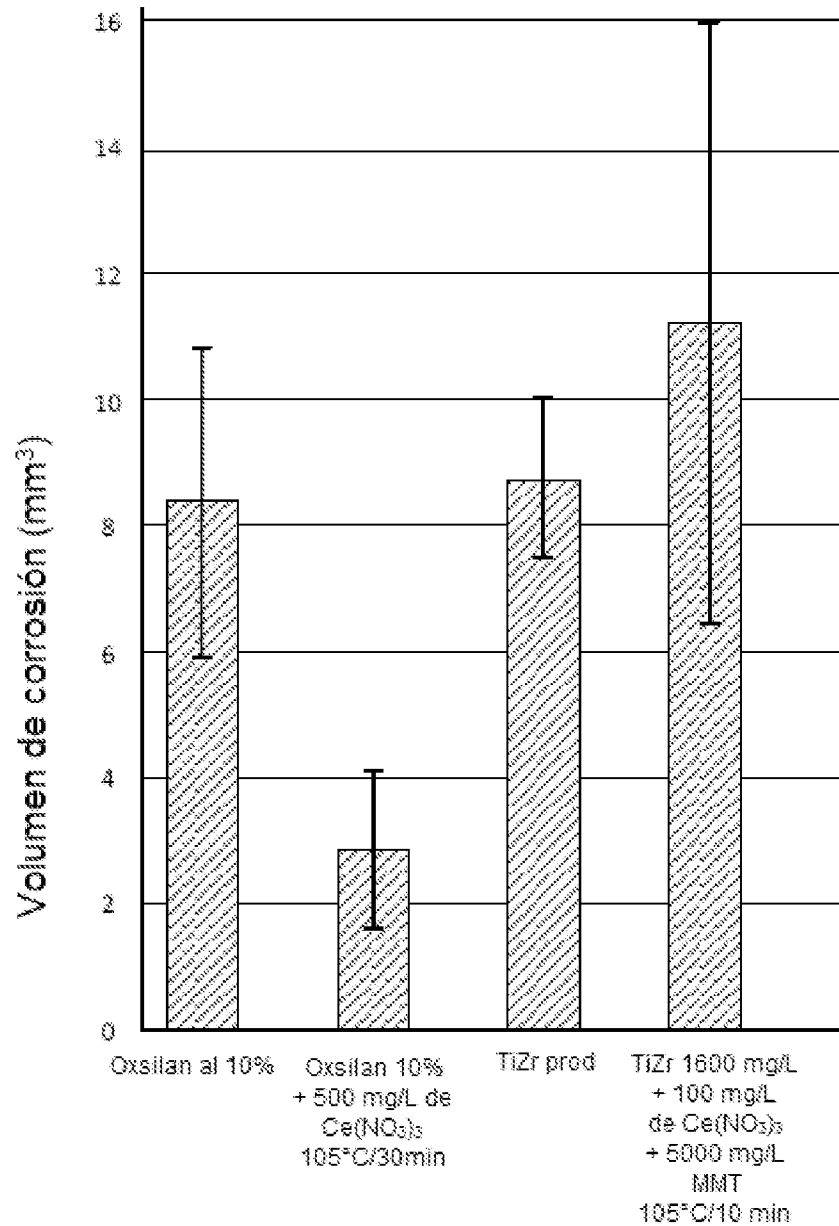


Fig. 14

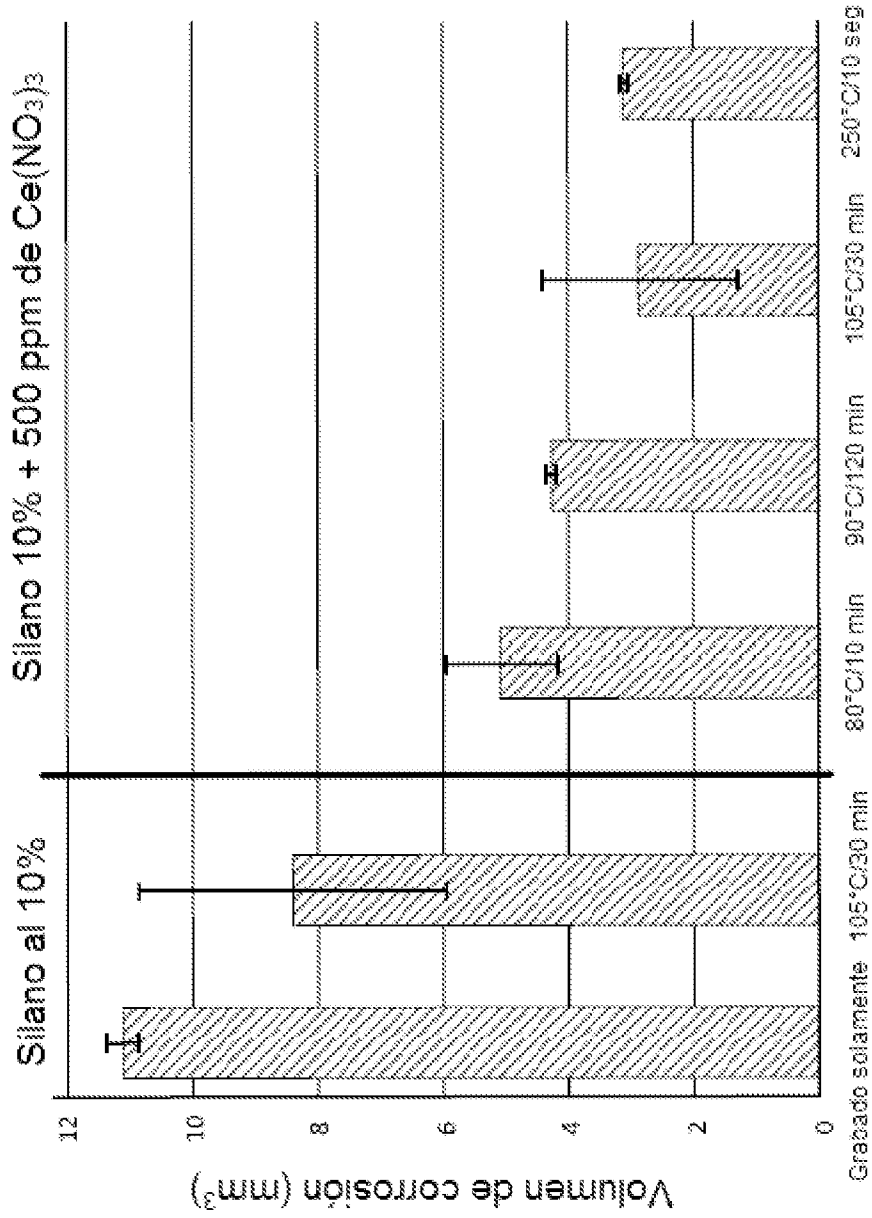


Fig. 15

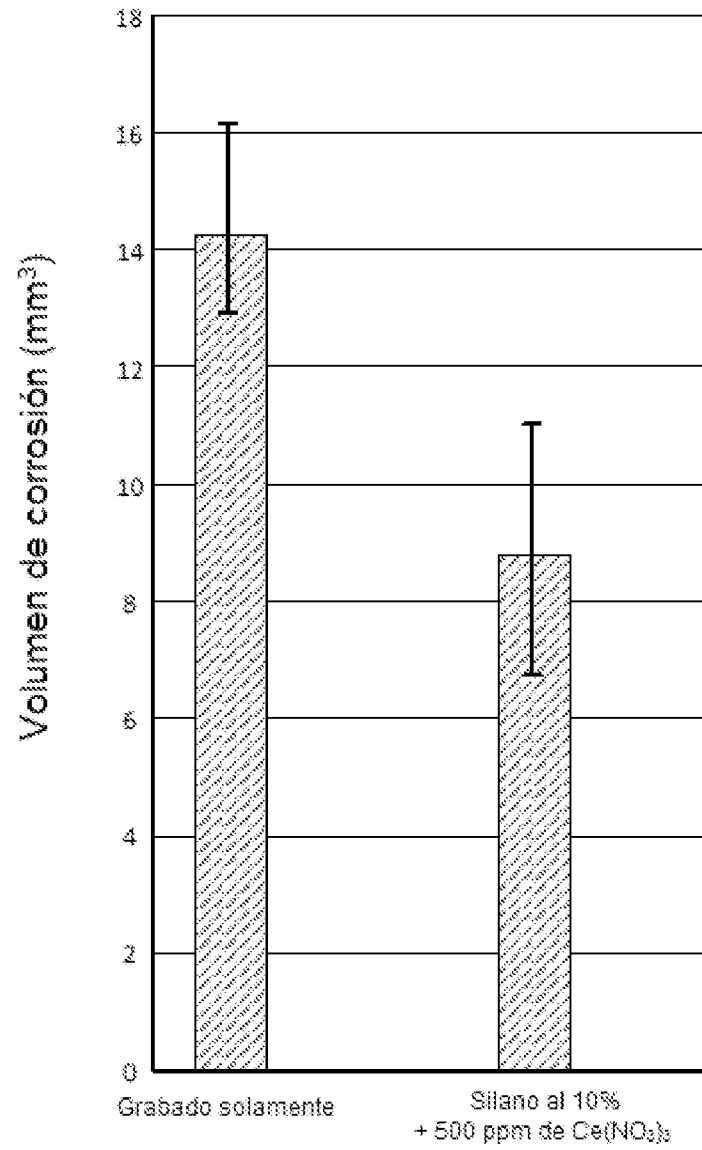


Fig. 16

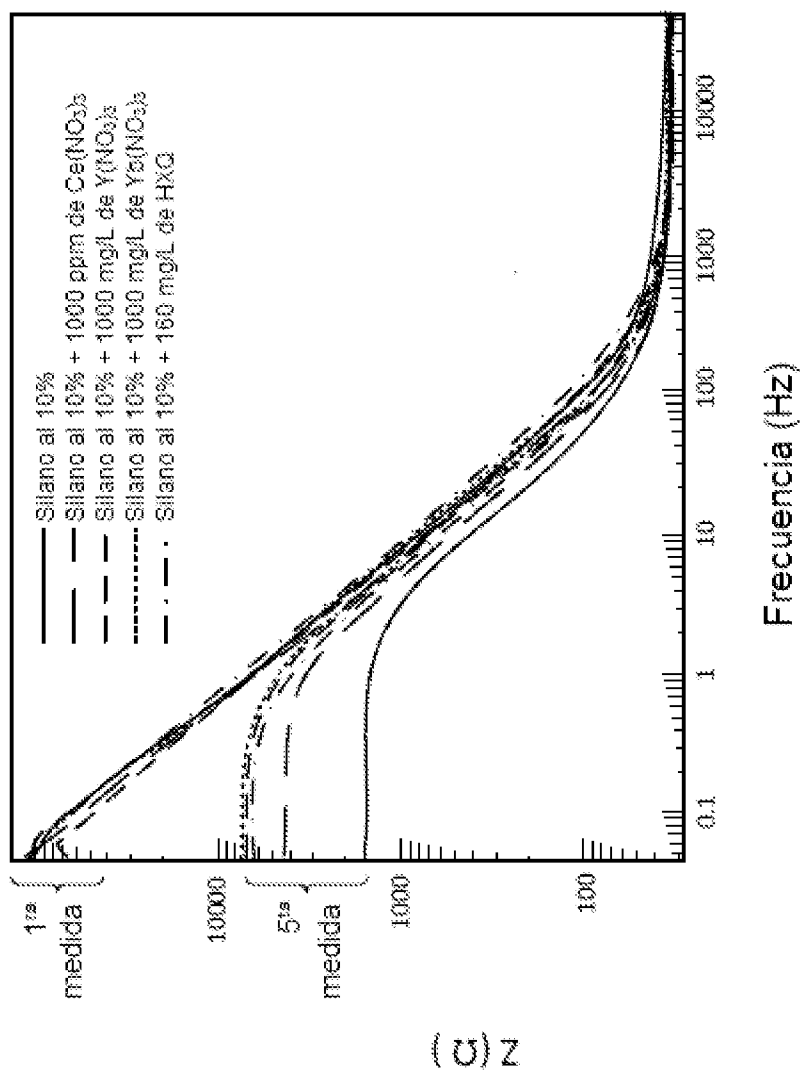


Fig. 17

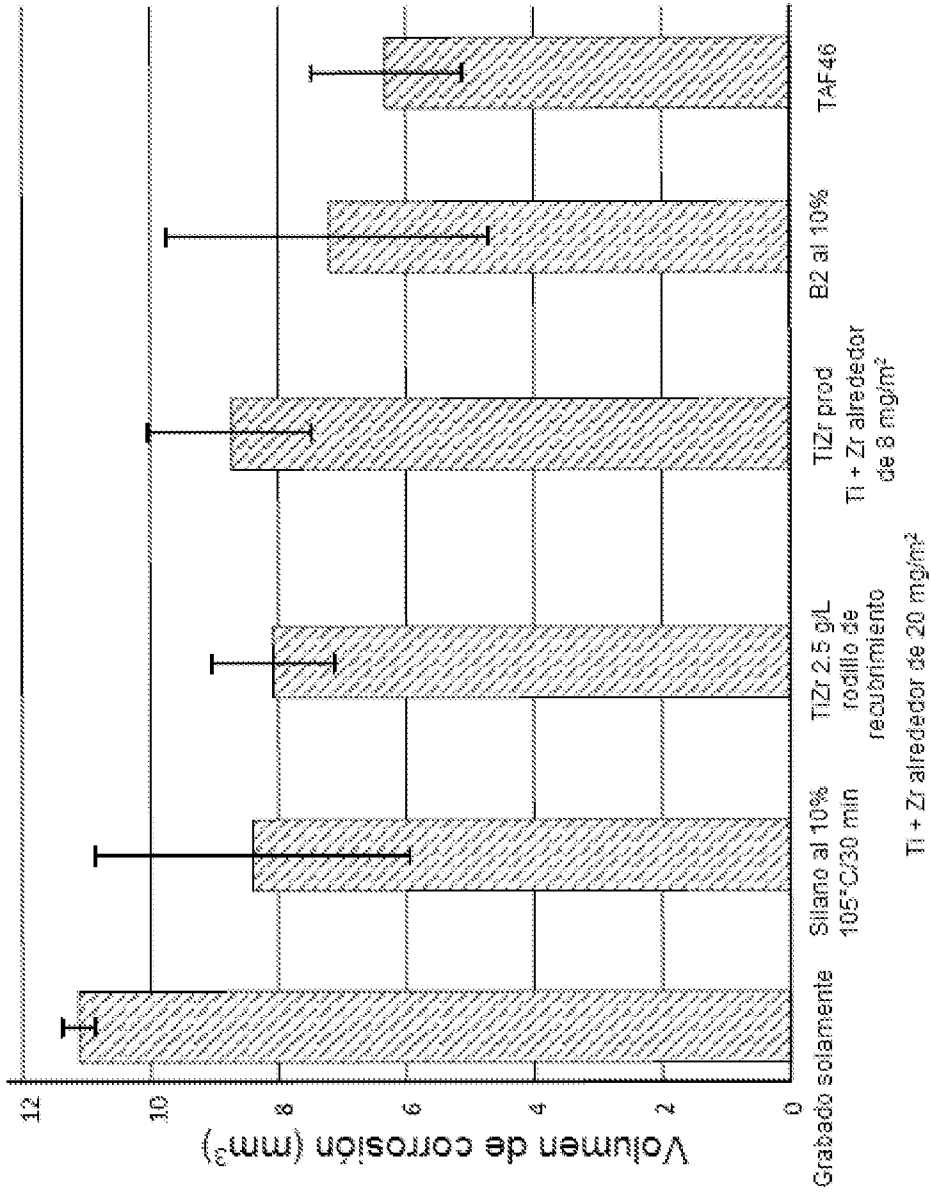


Fig. 18