

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902062046A1

Publication Date

20131221

Applicant

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

Title

METODO PER IL TRATTAMENTO DI SUPERFICI METALLICHE PER  
CONFERIRE ALLE STESSE UNA ELEVATA IDROFOBICITA' ED  
OLEOFOBICITA'

## DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER IL TRATTAMENTO DI SUPERFICI METALLICHE PER  
CONFERIRE ALLE STESSE UNA ELEVATA IDROFOBICITA' ED  
OLEOFOBICITA'"

1) CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

di nazionalità italiana

con sede: PIAZZALE ALDO MORO, 7

ROMA (RM)

2) AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E  
LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA)

di nazionalità italiana

con sede: LUNGOTEVERE G.A. THAON DI REVEL 76

ROMA (RM)

Inventori: RAIMONDO Mariarosa, BEZZI Federica, BLOSI Magda,  
MINGAZZINI Claudio

\* \* \*

La presente invenzione è relativa ad un metodo per il  
trattamento di superfici metalliche.

In molti campi industriali da tempo è sentita la  
necessità di intervenire sulle superfici metalliche, al  
fine di conferire alle stesse elevate caratteristiche di  
idrofobicità (repellenza all'acqua) e oleofobicità  
(repellenza agli oli). Come è noto ai tecnici di diversi  
settori industriali, dove i metalli o loro leghe

costituiscono parti strutturali e interfacce di rilievo, la possibilità di dotare una superficie metallica di una elevata idrofobicità si traduce nei vantaggi di prevenire l'adesione di sporco e contaminanti di diversa natura, anche di origine biologica, evitare la formazione di ghiaccio e brina in condizioni ambientali avverse, limitare efficacemente fenomeni di usura e corrosione, ridurre, o addirittura evitare, fenomeni di fouling da agenti diversi, consentire condizioni fluidodinamiche più favorevoli nelle vicinanze della superficie, con conseguenti guadagni anche in termini energetici.

Dai vantaggi sopra elencati può risultare immediato come i settori della nautica, della marina in genere e dell'aerospazio siano tra i più sensibili nella ricerca che mira ad impartire alle superfici metalliche una elevata idrofobicità e oleofobicità

E' noto che l'idrofobicità di una superficie e, quindi, il suo grado di repulsione nei confronti dell'acqua, dipenda dall'opportuna combinazione tra le caratteristiche strutturali, in termini di dimensioni della rugosità, e l'energia della superficie stessa, a sua volta legata al chimismo. Convenzionalmente, una superficie si definisce idrofoba quando l'angolo di contatto ( $\theta$ ) che la stessa forma con una goccia d'acqua è superiore a  $90^\circ$ ; si parla di idrofobicità via via crescente quanto più l'angolo

di contatto  $\theta$  sale al di sopra di tale valore limite. La superidrofobicità si raggiunge quando l'angolo di contatto della superficie con una goccia d'acqua è superiore ai  $150^\circ$ . Analogamente, tanto più elevato è l'angolo di contatto che la superficie forma con una goccia di olio, tanto più elevato è il grado di oleofobicità.

In aggiunta alla valutazione dell'angolo di contatto statico  $\theta$  (idrofobicità statica), ci sono altri parametri dinamici che definiscono il comportamento idrofobo di una superficie (idrofobicità dinamica). L'idrofobicità dinamica è legata alla capacità di una goccia d'acqua di "rotolare" o "scivolare" lungo una superficie e, quindi abbandonare la stessa una volta che si inizia ad aumentare l'angolo di inclinazione. Sperimentalmente, l'idrofobicità dinamica può essere espressa in due modi, attraverso il valore minimo dell'angolo di inclinazione che la superficie deve presentare perché si verifichi il "rotolamento" o lo "scivolamento" di una goccia di dimensioni note, oppure mediante la misura del valore di isteresi (differenza) tra l'angolo di contatto con cui una goccia di volume noto avanza ( $\theta_A$ ) su un piano inclinato e l'angolo di recessione ( $\theta_R$ ).

A tale riguardo, perché si attivi un reale meccanismo di autopulenza a carico della superficie, è necessario che le gocce d'acqua che si depositano abbiano poi la capacità

di "abbandonare" la superficie stessa, portandosi dietro, con un meccanismo di rotolamento o scivolamento, le particelle di sporco ed eliminandone i residui dalla superficie. Di conseguenza, perché la rimozione dello sporco risulti della massima efficacia, lo scivolamento o rotolamento delle gocce sulla superficie deve poter avvenire per bassi angoli di inclinazione della superficie (basso angolo di inclinazione equivale ad una elevata idrofobicità dinamica). In letteratura, l'idrofobicità dinamica viene misurata facendo riferimento al comportamento di una goccia d'acqua di 30  $\mu$ l.

La letteratura in merito testimonia come la relazione tra idrofobicità statica e idrofobicità dinamica è complessa e, in molti casi, anche se l'angolo di contatto statico è sufficientemente elevato ( $>150^\circ$ ), ad esso non corrisponde una idrofobicità dinamica sufficiente. Questo perché se l'interazione della goccia con la superficie dipende in maniera più o meno diretta dalla rugosità e dall'energia superficiali, il suo movimento sulla stessa risente di parametri addizionali, quali disomogeneità fisiche, differenze di chimismo e composizione, dimensione di particelle, etc, la cui influenza è di difficile interpretazione.

Un'altra proprietà funzionale di grande interesse per le superfici metalliche è l'oleofobicità, ossia la

repellenza nei confronti di oli, grassi, etc. Il conferimento di questa proprietà aggiuntiva ad una superficie metallica consente di prevenire fisicamente l'adesione dello sporco e delle particelle di grasso, in modo da implementare ulteriormente le prestazioni di "autopulenza". Il grado di oleofobicità di una superficie dipende fortemente dalla energia della superficie stessa o, meglio, dalla differenza tra la tensione superficiale della sostanza oleosa e l'energia della superficie stessa; tanto più bassa sarà quest'ultima, tanto maggiore sarà la repellenza della superficie verso l'adesione di sostanze con tensione superficiale più elevata. In letteratura, è documentata la difficoltà di generare superfici oleofobiche, soprattutto a causa della necessità di avere energie superficiali estremamente basse ( $<5\text{mN/m}$ ) [Tsujii K. Et al. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1997, 36 (9), 1011-1012)].

Fino ad oggi, le soluzioni per impartire alle superfici metalliche una elevata idrofobicità sono risultate particolarmente complesse e costose e, quindi, non idonee ad essere applicate su scala industriale. Infatti, tali soluzioni richiedono generalmente materiali costosi, lunghi tempi di preparazione e procedure multi-step, oltre a risultare in angoli di contatto dinamici generalmente superiori ai  $10^\circ$ . Inoltre, generalmente i

trattamenti dell'arte nota prevedono la necessità di utilizzo di solventi organici, i quali, come è noto, su scala industriale comportano una serie di problematiche ambientali, oltre che problematiche legate alla sicurezza e alla salute dei lavoratori preposti al trattamento.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare superfici metalliche presentanti una elevata idrofobicità e oleofobicità senza per questo compromettere la loro realizzazione su scala industriale.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per il trattamento di superfici metalliche caratterizzato dal fatto di comprendere in successione:

- una fase di deposizione di un rivestimento di ossido metallico, in cui su di una superficie metallica viene depositato un sol realizzato da una sospensione colloidale in acqua di uno o più alcossidi metallici  $M(OR)_n$  in presenza di un catalizzatore acido,

in cui:

M è compreso nel gruppo composto da Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr;

R è un catena alifatica C1-C4 lineare o ramificata;

- una fase di consolidamento, in cui detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 150°C e 400°C;

- una fase di funzionalizzazione, in cui detto

rivestimento è trattato con acqua bollente e/o con vapore per la realizzazione di gruppi ossidrilici;

- una seconda fase di consolidamento, in cui detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 150°C e 400°C; e

- una fase di attivazione chimica superficiale, in cui detto rivestimento è trattato con un composto alchilsilano.

Preferibilmente, in detta fase di attivazione chimica superficiale detto composto alchilsilano è fluorurato.

Preferibilmente, il metodo comprende una terza fase di consolidamento, in cui dopo essere stato trattato con un composto alchilsilano il detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 50°C e 300°C.

Preferibilmente, la fase di deposizione prevede che il detto sol sia depositato mediante una tecnica di dip coating o di spray coating o di spin-coating.

Preferibilmente, detto rivestimento ha uno spessore compreso tra 50 e 500nm

Preferibilmente, in detta fase di fluorurazione detto rivestimento è trattato con un composto fluorurato mediante una tecnica di dip coating o di spray coating o di spin-coating.

Preferibilmente, il detto composto fluorurato è un fluoroalchilsilano.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un

componente metallico avente un rivestimento superficiale realizzato mediante il metodo oggetto della presente invenzione.

Per una migliore comprensione dell'invenzione sono riportate di seguito delle forme di realizzazione a puro titolo illustrativo e non limitativo.

#### ESEMPI

Di seguito è descritto un metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo una preferita forma di realizzazione della presente invenzione. Per confronto il metodo è stato applicato anche su di una superficie ceramica e su di una superficie di vetro.

Sempre a scopo di confronto, il metodo è stato ripetuto sulle medesime superfici metalliche con l'unica variante che nella fase di preparazione del sol, come solvente è stato utilizzato alcol isopropilico anziché acqua.

In particolare, la superficie metallica utilizzata è alluminio, e la superficie ceramica utilizzata è grès porcellanato e la superficie vetrosa è un vetro sodico-calcico (Superfrost-Carlo Erba), tutte opportunamente sgrassate e pretrattate.

Di seguito sono riportati i passaggi procedurali di una preferita forma di realizzazione del metodo oggetto della presente invenzione.

- Preparazione del sol comprendente nano particelle  
di allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) -

Una sospensione colloidale di allumina è stata preparata mediante peptizzazione dell'alluminio tri-sec-butossido in soluzione acquosa allo 0,5 M in presenza di acido nitrico come catalizzatore acido. Le reazioni di idrolisi e condensazione che portano alla formazione del sol avvengono mantenendo il sistema in agitazione a 80°C. I rapporti molari del sol sono i seguenti:

|           |                                                     |
|-----------|-----------------------------------------------------|
| alluminio | tri-sec-butossido:acqua:acido<br>nitrico=1:100:0.07 |
|-----------|-----------------------------------------------------|

- Trattamento -

Le superfici prese in esame (metallica, ceramica e vetro) sono state sottoposte ad una operazione di "dip coating" nel sol a temperatura ambiente. L'operazione di "dip coating" è stata realizzata con una velocità di immersione ed emersione di 120 mm/min ed un tempo di stasi nel sol di 5 secondi. Una volta che ogni singolo substrato è emerso dal sol, il solvente acqua viene evaporato promuovendo la transizione allo stato di gel costituito dalle nano particelle di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parzialmente idrolizzate.

Dopo che l'acqua è evaporata, i substrati sono stati trattati termicamente in un forno a 400°C per 10 minuti al fine di eliminare i residui organici e di promuovere la densificazione del rivestimento formatosi.

Per ottimizzare l'adesione tra il film e la superficie, prima della deposizione il substrato viene preferibilmente pulito ed attivato, ad esempio mediante attacchi acidi/basici delle superfici, trattamenti termici in aria, lavorazione meccanica o altro.

Successivamente, per promuovere la reattività della superficie con la formazione di gruppi funzionali ossidrilici e per modulare la rugosità superficiale su scala nanometrica, le superfici trattate sono state immerse in acqua bollente per 30 minuti e nuovamente trattati termicamente in un forno a 400°C per 10 minuti.

Alternativamente all'immersione in acqua bollente, parte delle superfici metalliche sono state trattate con un getto di vapore per un tempo di 30 min per essere successivamente trattate termicamente in un forno a 400°C per 10 minuti come sopra descritto.

Infine, le superfici trattate sono state sottoposte ad una ulteriore operazione di "dip coating" in una soluzione contenente un composto alchilsilano. In particolare, il composto utilizzato è un fluoroalchilsilano commercializzato con la sigla F8263 dalla società EVONIK.

L'operazione di "dip coating" è stata realizzata con una velocità di immersione ed emersione di 120 mm/min ed un tempo di stasi di 2 minuti.

Una volta emersi dalla soluzione contenente un

composto fluoroalchilsilano, le superfici trattate sono state mantenute in stufa a 150°C per 15 minuti al fine di promuovere l'attivazione chimica superficiale del film di allumina.

Questo ultimo passaggio in stufa può anche essere evitato. Infatti, il cross linking del polimero alla superficie inorganica può anche avvenire a temperatura ambiente con, ovviamente, tempi di reazione più lunghi.

Ognuna delle superfici trattate con il metodo sopra descritto ha presentato un rivestimento assolutamente trasparente. Tale requisito garantisce il conferimento delle proprietà ricercate senza compromettere le caratteristiche estetiche (colore, aspetto, ecc) presenti sulle superfici interessate al trattamento.

- Test di idrofobicità e oleofobicità -

Le superfici trattate come sopra descritto sono state sottoposte a test per verificare le caratteristiche di: idrofobicità statica con acqua (angolo di contatto con l'acqua ( $\theta_{st}$ )); idrofobicità dinamica (espressa sia come angolo di inclinazione minimo della superficie a cui inizia lo scorrimento di una goccia d'acqua di 30  $\mu$ l ( $\theta_{dn}$ ) sia come valori di isteresi ( $\theta_A - \theta_R$ )); oleofobicità (angolo di contatto con olio di paraffina ( $\theta_{ol}$ )); l'energia superficiale; idrofobicità statica dopo abrasione.

L'abrasione è stata realizzata simulando la procedura

operativa standardizzata nel caso di vetri rivestiti per edilizia (UNI EN 1096-2, Appendice E: Prova di resistenza all'abrasione). In particolare, è stato utilizzato un tampone di feltro abrasivo rotante (spessore  $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ ) con diametro  $5.0 \text{ cm} \pm 0.5 \text{ cm}$  e azionato ad una velocità di 30 giri/minuto. In queste condizioni il tampone di feltro è stato applicato alle superfici trattate con una forza pari a 4N e per un tempo pari a 30 secondi.

In Tabella I sono riportati i valori rilevati delle caratteristiche sopra riportate.

In Tabella I con SM1 si indica la superficie metallica trattata con la fase di immersione in acqua bollente; con SM2 si indica la superficie metallica trattata con la fase di applicazione del getto di vapore; con SC si indica la superficie ceramica trattata; con SV si indica la superficie vetrosa trattata; con SMalc. si indica la superficie metallica trattata avendo utilizzato alcol isopropilico anziché acqua nella fase di preparazione del sol.

TABELLA I

|        | $\vartheta_{st} (^\circ)$ | $\vartheta_{dn} (^\circ)$ | $\vartheta_A - \vartheta_R (^\circ)$ | $\vartheta_{ol} (^\circ)$ | Energia<br>superficiale<br>(mN/m) | $\vartheta_{st} (^\circ)$<br>dopo<br>abrasione |
|--------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| SM1    | $172 \pm 8$               | 5                         | 0,4                                  | $130 \pm 3$               | 0,34                              | $168 \pm 3$                                    |
| SM2    | $164 \pm 8$               | 6                         | 1,0                                  | $121 \pm 3$               | 0,58                              | $150 \pm 4$                                    |
| SMalc. | $158 \pm 4$               | 10                        | 6,2                                  | $110 \pm 2$               | 0,18                              | $142 \pm 3$                                    |
| SC     | $161 \pm 13$              | 47,5                      | 1,4                                  | $121 \pm 8$               | 0,50                              | $123 \pm 6$                                    |
| SV     | $116 \pm 1$               | 48                        | 1,1                                  | $102 \pm 3$               | 0.55                              | $115 \pm 1$                                    |

I valori riportati in Tabella I evidenziano gli

effetti inaspettati e sorprendenti del metodo oggetto della presente invenzione.

Infatti, si può constatare sia come il metodo risulti più efficace quando applicato su superfici metalliche anziché su superfici ceramiche o di vetro, sia come l'uso dell'acqua nella fase di preparazione del sol produca effetti migliori rispetto all'uso di un alcol. Quest'ultima evidenza risulta essere particolarmente sorprendente, esaltando al contempo uno dei più importanti vantaggi della presente invenzione. Infatti, la presente invenzione, non utilizzando solventi organici ma acqua, non solo garantisce migliori caratteristiche di idrofobicità ed oleofobicità alle superfici metalliche, ma in una dimensione industriale comporta anche enormi vantaggi in termini di sicurezza, di salute del personale, di gestione produttiva, sostenibilità ambientale ed economica.

Va inoltre evidenziato come i valori di idrofobicità dinamica risultino sorprendentemente migliori di quelli ottenuti sulla superficie ceramica o sulla superficie vetrosa.

I valori di idrofobicità dinamica riscontrabili sulle superfici metalliche trattate con il metodo della presente invenzione sono tali da garantire elevata repulsione allo sporco e contaminanti di diversa natura, anche di origine biologica, evitare in condizioni ambientali avverse la

formazione di ghiaccio e brina, limitare efficacemente fenomeni di usura e corrosione, ridurre, o addirittura evitare, fenomeni di fouling da agenti diversi, consentire condizioni fluidodinamiche più favorevoli nelle vicinanze della superficie, con conseguenti guadagni anche in termini energetici.

Inoltre, le superfici indicate come SM1 e SM2 sono state sottoposte a prove di gelo/disgelo secondo la norma UNI EN 539-2(2006). In particolare, le superfici SM1 e SM2 sono state sottoposte a cicli successivi di gelo/disgelo in cella climatica in cui avvengono continue escursioni termiche da +11°C a -17°C ed in cui la fase di disgelo avviene per immersione in acqua e la successiva fase di gelo avviene dopo aver drenato l'acqua dall'interno della cella climatica. Il numero di cicli di gelo/disgelo a cui sono state sottoposte le superfici SM1 e SM2 sono stati pari a: 36, 119, 234, 345, 447. La valutazione della resistenza ai cicli di gelo/disgelo è basata sulle misure dell'idrofobicità statica (angolo di contatto statico) e dell'idrofobicità dinamica (isteresi) dopo ognuno dei suddetti cicli di gelo/disgelo. In tabella II sono riportati i valori rilevati di angolo di contatto statico e di isteresi.

Tabella II

| Numero cicli | Angolo contatto | Isteresi (°) |
|--------------|-----------------|--------------|
|--------------|-----------------|--------------|

|     | statico (°) |        |
|-----|-------------|--------|
| 36  | 145 ± 3     | 12 ± 3 |
| 119 | 140 ± 2     | 12 ± 2 |
| 234 | 140 ± 5     | 11 ± 3 |
| 345 | 140 ± 5     | 19 ± 5 |
| 447 | 134 ± 3     | 7 ± 4  |

Dai valori riportati in Tabella II si evince come anche dopo i cicli di gelo/disgelo le superfici trattate con il metodo oggetto della presente invenzione continuano a manifestare elevate caratteristiche di idrofobicità.

Il risultato ottenuto dalle prove di gelo/disgelo è una ulteriore prova della struttura nanometrica del rivestimento confermata dalle osservazioni effettuate al microscopio a scansione elettronica con sorgente ad emissione di campo (SEM-FEG), dell'efficacia del metodo della presente invenzione e delle sue potenzialità in ambito industriale.

## RIVENDICAZIONI

1. Metodo per il trattamento di superfici metalliche per conferire alle stesse una elevata idrofobicità ed oleofobicità, statica e dinamica, caratterizzato dal fatto di comprendere in successione:

- una fase di deposizione di un rivestimento di ossido metallico, in cui su di una superficie metallica viene depositato un sol realizzato da una sospensione colloidale in acqua di uno o più alcossidi metallici  $M(OR)_n$  in presenza di un catalizzatore acido,

in cui:

M è compreso nel gruppo composto da Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr;

R è un catena alifatica C1-C4 lineare o ramificata;

- una fase di consolidamento, in cui detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 150°C e 400°C;

- una fase di funzionalizzazione, in cui detto rivestimento è trattato con acqua bollente e/o con vapore per la realizzazione di gruppi ossidrilici e per modulare la rugosità superficiale su scala nanometrica;

- una seconda fase di consolidamento, in cui detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 150°C e 400°C; e

- una fase di attivazione chimica superficiale, in cui

detto rivestimento è trattato con un composto alchilsilano.

2. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che in detta fase di attivazione chimica superficiale detto composto alchilsilano è fluorurato.

3. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto di comprendere una terza fase di consolidamento, in cui dopo essere stato trattato con un composto alchilsilano il detto rivestimento è sottoposto ad una temperatura compresa tra 50°C e 300°C.

4. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la fase di deposizione prevede che il detto sol sia depositato mediante una tecnica di dip coating o di spray coating o di spin-coating.

5. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto rivestimento ha uno spessore compreso tra 50 e 500nm.

6. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta fase di attivazione chimica superficiale detto rivestimento è trattato con un composto fluorurato mediante una tecnica di dip coating o di spray

coating o di spin-coating.

7. Metodo per il trattamento di superfici metalliche secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detto composto florurato è un fluoroalchilsilano.

8. Elemento metallico avente un rivestimento superficiale realizzato mediante il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

p.i.: 1) CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

2) AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,

L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA)

**Cesare BOSMAN**

TITLE:"METHOD FOR THE TREATMENT OF METAL SURFACES FOR  
BESTOWING THEREON A HIGH HYDROPHOBICITY AND OLEOPHOBICITY "

CLAIMS

1. A method for the treatment of metal surfaces characterised in that it comprises in sequence:

- a deposition step for the deposition of a metal oxide coating, wherein a sol is deposited on a metal surfaces, said sol being obtained with a colloidal suspension in water of one or more metal alkoxides  $M(OR)_n$  in the presence of an acid catalyst,

wherein:

M is comprised in the group consisting of Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr;

R is a straight or branched aliphatic chain C1-C4.

- a consolidation step, during which said coating is subject to a temperature ranging from 150°C to 400°C;

- a functionalization step, during which said coating is treated with boiling water and/or with vapour for obtaining hydroxyl groups;

- a second consolidation step, during which said coating is subject to a temperature ranging from 150°C to 400°C; and

- a surface chemical activation step, during which said coating is treated with an alkylsilane compound.

2. A method for the treatment of metal surfaces according to claim 1, characterised in that, during said surface

chemical activation step, said alkylsilane compound is fluoridated.

3. A method for the treatment of metal surfaces according to claim 1 or 2, characterised in that it comprises a third consolidation step, during which said coating, after having been treated with an alkylsilane compound, is subject to a temperature ranging from 50°C to 300°C.

4. A method for the treatment of metal surfaces according to any of the previous claims, characterised in that, during the deposition step, said sol is deposited by means of a dip coating technique or of a spray coating technique or of a spin-coating technique.

5. A method for the treatment of metal surfaces according to any of the previous claims, characterised in that said coating has a thickness ranging from 50 to 500 nm.

6. A method for the treatment of metal surfaces according to any of the previous claims, characterised in that, during said surface chemical activation step, said coating is treated with a fluoridated compound by means of a dip coating technique or of a spray coating technique or of a spin-coating technique.

7. A method for the treatment of metal surfaces according to claim 6, characterised in that said fluoridated compound is a fluoroalkylsilane.

8. A metal element having a surface coating obtained by means of the method described in any of the previous claims.