

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 878**

51 Int. Cl.:

C09D 1/02 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2020** **PCT/EP2020/084732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021** **WO21110964**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2020** **E 20820138 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 4069786**

54 Título: **Recubrimientos protectores para metales**

30 Prioridad:

05.12.2019 GB 201917790

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

22.11.2024

73 Titular/es:

MCT HOLDINGS LTD (100.0%)
Palm Grove House, P.O. Box 438, Road Town
Tortola, VG

72 Inventor/es:

MACKIEWICZ, AGNIESZKA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 988 878 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

Recubrimientos protectores para metales

5 Campo de la invención

La invención divulgada en la presente se dirige a recubrimientos inorgánicos protectores para metales recubiertos que tienen propiedades mejoradas y métodos para su preparación.

Antecedentes de la invención

10

La pasivación es un ejemplo de una clase general de recubrimientos de conversión, en los que la superficie metálica se convierte en el recubrimiento por medio de un proceso químico o electroquímico. La presente invención está diseñada para su uso junto con un recubrimiento pasivo.

15

El proceso de formación de una capa de óxido sobre titanio/aleaciones de titanio y acero inoxidable es un procedimiento industrial bien conocido y ampliamente usado para producir recubrimientos protectores y/o decorativos sobre titanio y/o aleaciones de titanio y/o acero inoxidable. Una capa pasiva sobre titanio metálico está compuesta principalmente de dióxido de titanio, mientras que una capa pasiva sobre acero inoxidable está compuesta principalmente de óxido de cromo (III), que también se puede considerar óxido de cromo. En aras de la brevedad, las referencias a "óxido de cromo" en la presente incluyen "óxido de cromo (III)", a menos que el contexto indique lo contrario.

20

En muchos otros metales, el óxido forma una capa fuertemente adherida que aumenta la resistencia a la corrosión y al desgaste, y proporciona un sustrato mejor que el metal desnudo para la adherencia de capas secundarias tales como pinturas, cebadores y pegamentos.

25

La capa de óxido, que protege al metal base de la corrosión, se puede obtener generalmente de dos maneras. El primer proceso se conoce como pasivación. Este proceso se produce de forma natural cuando muchos metales entran en contacto con un ambiente oxidante. Los óxidos naturales que se dejan desarrollar por sí solos a lo largo de un largo período y/o sin parámetros controlados son típicamente ásperos, irregulares y no continuos. Se puede obtener una mejor estructura superficial en el proceso tecnológico de eliminación de la capa de óxido existente de forma natural por medios químicos o mecánicos (por ejemplo, por decapado o tratamiento mecánico tal como el chorreado abrasivo) y pasivación en condiciones controladas, lo que proporciona una capa de óxido más uniforme.

30

Otra forma de crear una capa protectora de óxido es la anodización (también llamada anodizado). La anodización es un proceso de pasivación electrolítica que se usa para aumentar el grosor de la capa de óxido natural de la superficie del metal. La formación electroquímica de capas de óxido sobre metales es un procedimiento industrial bien conocido y ampliamente usado. Se conocen muchos procesos diferentes de anodizado. Por ejemplo, los materiales de titanio/aleación de titanio/acero inoxidable se pueden anodizar en electrolitos, tales como ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido fosfórico, ácido oxálico y cualquier otro electrolito, por la aplicación de corrientes de AC o DC (por sus siglas en inglés, respectivamente) (también oxidación electrolítica por plasma) en un baño a un amplio rango de temperaturas. Las variaciones en este tratamiento pueden cambiar el grosor y el color de la capa de óxido. La capa de óxido creada es transparente pero, como resultado de la interferencia de la película fina, se puede obtener un efecto de color que depende del grosor de la película de óxido.

40

45

En el caso del titanio/aleaciones de titanio/acero inoxidable, la pasivación es una creación natural de una capa de óxido amorfo con un grosor de varios nanómetros, mientras que la anodización puede modificar la textura microscópica de la superficie y puede cambiar la estructura cristalina del metal cerca de la superficie y dar una estructura cristalina de dióxido de titanio.

50

El anodizado y la pasivación son métodos efectivos para generar un recubrimiento protector fino y duro sobre metales tales como el titanio, las aleaciones de titanio, el acero inoxidable y otros metales. Los recubrimientos resultantes son todos porosos hasta cierto punto, lo que mejora la adhesión de recubrimientos secundarios tales como pinturas. Los tratamientos de recubrimiento disponibles en la actualidad no son del todo satisfactorios en cuanto a efectividad para prevenir la corrosión, resistencia a las manchas, termorresistencia, resistencia a los rayos UV, impacto medioambiental y coste. Del mismo modo, el titanio/aleación de titanio/acero inoxidable pasivo, incluso con los tratamientos de recubrimiento disponibles en la actualidad, muestra susceptibilidad a la oxidación posterior a altas temperaturas, lo que resulta en un cambio de color de la superficie, que usualmente no se desea.

55

WO2009/117379 y W02016/039809 describen métodos de aplicación de recubrimientos protectores para metales, incluida una capa anodizada.

60

Se necesita un medio alternativo de recubrimiento o de mejora de la resistencia a la oxidación a alta temperatura y de otras características. Se han intentado recubrimientos adicionales, pero se necesitan recubrimientos mejorados con estabilidad a pH alto y bajo, pruebas de corrosión acelerada, nebulización y resistencia a la oxidación a alta temperatura.

65

Breve descripción de la invención

En la presente se divulga un método para preparar un recubrimiento metálico o un producto de aleación metálica como se presenta en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones anexas.

El producto de recubrimiento incluye una capa de óxido portadora de un metal base; y una capa de silicato similar al vidrio directamente portadora de la capa de óxido y que tiene una composición de capa de silicato similar al vidrio que consiste o consiste esencialmente en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio, y opcionalmente boro. La composición de la capa de silicato similar al vidrio está libre de elementos metálicos básicos y de aleaciones metálicas (distintos de silicio, sodio y/o litio y, opcionalmente, boro). La composición de la capa de silicato similar al vidrio está, por lo tanto, libre de titanio, cromo y otros elementos de aleación de aceros inoxidables (distintos del silicio, sodio y/o litio y, opcionalmente, boro).

En un primer aspecto de la invención se proporciona un proceso para preparar un producto metálico o de aleación metálica recubierto, el proceso comprende:

proporcionar un sustrato metálico que se selecciona de aluminio, una aleación de aluminio, titanio, una aleación de titanio o acero inoxidable;

eliminar cualquier capa de óxido existente del sustrato metálico por decapado, limpieza mecánica, o una combinación de los mismos;

formar una capa de óxido en la superficie del sustrato metálico al poner en contacto el sustrato metálico con una solución pasivante que comprende un ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, peróxido de hidrógeno o dicromato de sodio, o cualquier combinación de los mismos,

y/o exponer el sustrato metálico a un ambiente gaseoso oxidante por un período de hasta 48 horas;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la capa de óxido del sustrato metálico; y curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

- a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o
- b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

De manera general, los productos metálicos o de aleaciones metálicas usados en la invención tendrán casi siempre una capa de óxido existente, a menos que (por ejemplo) la capa de óxido haya sido eliminada y se haya mantenido en un ambiente protector para prevenir la formación de una capa de óxido. Por lo tanto, los métodos comprenden un paso para eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica.

Un paso de la exposición a un medio gaseoso oxidante puede comprender secar el metal o de la aleación metálica. Generalmente, el secado se lleva a cabo en el aire y, por lo tanto, implica la exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante.

El método también puede comprender un paso para limpiar la superficie del metal o de la aleación metálica antes de eliminar cualquier capa de óxido existente. En algunas realizaciones, tales como cuando la limpieza se realiza por un tratamiento mecánico (por ejemplo, chorreado abrasivo como el chorreado con arena), la eliminación de una capa de óxido existente se realiza simultáneamente con la limpieza.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para preparar un producto metálico o de aleación metálica recubierto, que comprende:

proporcionar un sustrato metálico con la capa de óxido eliminada (por ejemplo, proporcionar un metal decapado o una aleación metálica) de acuerdo con un método descrito en la presente;

formar una capa de óxido en la superficie del sustrato metálico usando una solución pasivante química que comprende ácido nítrico o ácido cítrico y tiene un pH de aproximadamente 1;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al sustrato metálico, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 13, comprende SiO_2 , M_2O , y B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2,0 y una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y

curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

- a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o

b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

En un tercer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para preparar un producto metálico o de aleación metálica recubierto, que comprende:

proporcionar un sustrato metálico con capa de óxido eliminada y posteriormente pasivada de acuerdo con un método descrito en la presente;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la capa de óxido metálico o de aleación metálica; y curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato:

a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o

b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

Por ejemplo, se proporciona un proceso para preparar un producto de metal o aleación de metal recubierto, que comprende:

proporcionar un sustrato de metal decapado y posteriormente pasivado de acuerdo con un método descrito en la presente;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la capa de óxido de metal o aleación de metal;

y curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o

b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

También se proporciona metal recubierto o aleaciones metálicas obtenidas u obtenibles por cualquier método descrito en la presente.

En otro aspecto de la invención, también se proporciona un método para preparar un artículo recubierto que comprende aplicar (o fijar o adherir) un producto de metal o aleación de metal recubierto a dicho artículo (por ejemplo, un componente de un producto complejo, en donde el componente comprende el metal o aleación de metal recubierto). El metal o la aleación metálica recubiertos se preparan de acuerdo con un método descrito en la presente. La invención también proporciona un método para preparar un artículo recubierto que comprende aplicar una solución acuosa de silicato a un componente metálico o de aleación metálica de dicho artículo de acuerdo con un método descrito en la presente. También se proporcionan artículos recubiertos obtenidos por tales métodos.

La presente invención se definirá a continuación de acuerdo con los siguientes atributos preferidos.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Fotografía de dos placas metálicas (aleación de titanio) sometidas a una prueba de alta temperatura. A la izquierda, la muestra sin una capa de silicato similar al vidrio (muestra Ti 7). A la derecha, la muestra con una capa de silicato similar al vidrio aparece como una superficie uniforme e ininterrumpida sin decoloración (muestra Ti 4).

Figura 2. Fotografía de dos placas metálicas (acero inoxidable) sometidas a la prueba CASS (por sus siglas en inglés) por 48 h. A la izquierda, la muestra sin una capa de silicato similar al vidrio (muestra SS 11). A la derecha, la muestra con una capa de silicato similar al vidrio (muestra SS 5).

Figura 3. Fotografía de dos placas metálicas (aleación de titanio) sometidas a la prueba de resistencia al agua de los recubrimientos usando inmersión en agua. A la izquierda, la muestra sin una capa de silicato similar al vidrio (muestra Ti 7). A la derecha, la muestra con una capa de silicato similar al vidrio (muestra Ti 4).

Figura 4. Fotografía de una placa metálica (aleación de titanio) sometida a la "prueba de llama abierta". En la esquina superior izquierda de la superficie de la muestra, el área sin una capa de silicato similar al vidrio. Resto de la superficie de la muestra, el área con una capa de silicato similar al vidrio (muestra Ti 5).

Figura 5. Microfotografía SEM (por sus siglas en inglés) de un producto metálico de la presente invención (muestra Ti 2).

Figura 6. Fotografía de cinco placas metálicas (acero inoxidable) con gotas de agua en la superficie para demostrar las diferencias de humectabilidad (hidrofobicidad). Fila superior, desde la izquierda: muestra curada a 120 °C (muestra SS 16), a 200 °C (muestra SS 17); a 230 °C (muestra SS 18). Fila inferior, desde la izquierda: muestra curada a 300 °C (muestra SS 19); en horno IR (muestra SS 20).

Descripción detallada de la invención

La presente divulgación está dirigida a procesos de fabricación y a productos metálicos que demuestran una excelente durabilidad y facilidad de preparación. En general, un producto incluye un sustrato metálico o de aleación metálica, una capa de óxido en la superficie del sustrato metálico o de aleación metálica y una capa similar al vidrio sobre la capa de óxido que es un vidrio de silicato o borosilicato.

Se proporciona un proceso para la producción de tales productos metálicos, que comprende:

- eliminar cualquier capa de óxido existente en el metal o aleación metálica;
- formar una capa de óxido en la superficie del sustrato metálico o de aleación metálica usando pasivación química o exposición a un medio gaseoso oxidante;
- aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la capa de óxido metálico o de aleación metálica; y curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:
 - a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o
 - b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

Alternativamente, el método divulgado en la presente puede comenzar en el paso de aplicar el recubrimiento de la solución acuosa de silicato al metal o aleación metálica. Por ejemplo, el método de la invención puede comprender:

- proporcionar un metal o una aleación metálica, en donde se ha eliminado una capa de óxido previa existente del metal o la aleación metálica y se ha formado una nueva capa de óxido en la superficie del sustrato de metal o aleación metálica por pasivación química o exposición a un ambiente oxidante gaseoso;
- aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al metal o aleación metálica; y curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:
 - a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o
 - b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

Sustrato

Los procesos descritos en la presente se llevan a cabo sobre metales o sustratos de aleaciones metálicas. Los métodos pueden comenzar con un paso en el que se proporciona un sustrato metálico o de aleación metálica. El metal o la aleación metálica tendrá generalmente una capa de óxido existente (antigua). En aras de la brevedad, las referencias a "metal" o "metales" en la presente incluyen "aleación metálica" o "aleaciones metálicas", a menos que el contexto indique lo contrario. El metal o la aleación metálica del producto metálico puede ser cualquier metal que permita la fijación firme de una capa de óxido. La capa de óxido, que está firmemente adherida al metal base, es un óxido metálico que no se separa o despegas fácilmente de la capa metálica subyacente.

Los procesos de la invención definidos en la presente se pueden usar en una variedad de metales/aleaciones metálicas. En una realización, el metal o aleación metálica se puede seleccionar del grupo que consiste en zinc, manganeso, magnesio, aluminio, titanio, hierro, cromo, níquel, plomo, acero inoxidable, cobre, molibdeno, estaño, niobio y combinaciones de los mismos, y cualquier otro metal con una capa de óxido y combinaciones de los mismos.

En una realización particular, el metal o aleación metálica se selecciona de acero inoxidable, titanio o aleación de titanio.

Debido a sus propiedades, el titanio y sus aleaciones han encontrado amplias aplicaciones. Las propiedades del titanio y sus aleaciones son una combinación de alta resistencia y rigidez, baja densidad y buena resistencia a la corrosión. Recientemente, debido a su durabilidad, el titanio y sus aleaciones se están convirtiendo en un material muy usado en joyería, a pesar de que hasta hace poco se consideraba que el titanio y sus aleaciones eran demasiado difíciles de procesar y moldear en patrones complejos y precisos. Uno de los segmentos del mercado de la joyería son los anillos de boda y compromiso de titanio y sus aleaciones, así como los sobres y pulseras para relojes de mano. La principal ventaja de los productos de titanio es que no causan reacciones alérgicas y no se

estropean en el agua. Los artistas usan el titanio y sus aleaciones para crear esculturas y también detalles decorativos y elementos de mobiliario. El titanio y sus aleaciones también se usan para fabricar equipamiento deportivo. Se usan cuando se necesita una gran resistencia con un peso mínimo del producto. Los otros productos de titanio más populares son los equipos de alpinismo, los cuadros de bicicleta (absorben perfectamente las vibraciones y resisten la fatiga), las raquetas de tenis, los trineos de competición, los esquís, los palos de golf, los palos de hockey, los palos de críquet, las fundas de los cascos de rugby y los equipos de pesca. Además, el titanio y sus aleaciones también se encuentran en monturas de gafas (ligeras, duraderas y que no causan alergias cutáneas), en herraduras (sobre todo para caballos de carreras) y, esporádicamente, en trineos. El titanio y sus aleaciones se usan para fabricar equipos de navegación (herrajes, bloques, elementos de cabrestante, jarcias fijas).

El sustrato, por ejemplo, el titanio, la aleación de titanio o el acero inoxidable, puede ser fundido, extruido, laminado en caliente, laminado en frío, recocido o endurecido, etc.

Sobre el sustrato metálico o de aleación metálica se crea la capa de óxido y posteriormente se aplica la capa de silicato o borosilicato similar al vidrio. En un caso, la superficie del metal o de la aleación metálica está compuesta por la capa de óxido. En otro caso, el producto estratificado incluye titanio/aleación de titanio/acero inoxidable; en donde la capa de óxido está directamente unida a la superficie de titanio/aleación de titanio/acero inoxidable; en donde la capa similar al vidrio está directamente unida a la capa de óxido.

El sustrato puede ser, por ejemplo, titanio, aleación de titanio o acero inoxidable. La aleación de titanio se puede seleccionar de todas las aleaciones basadas en titanio. En un ejemplo, la aleación de titanio está formada o consiste esencialmente en los siguientes elementos: 0,5 % de Al, 0,4 % de Si, y el resto de Ti. El acero inoxidable se puede elegir de todas las aleaciones disponibles. En un ejemplo preferible, la aleación de acero inoxidable 304L consiste en o consiste esencialmente en los siguientes elementos: menos de 0,03 % de C, 18-20 % de Cr, 8-12 % de Ni, menos de 0,75 % de Si, menos de 2 % de Mn, menos de 0,045 % de P, menos de 0,03 % de S, menos de 0,10 % de N, y el resto de Fe. En otro ejemplo preferible, el acero inoxidable es la aleación 316L consiste o consiste esencialmente en los siguientes elementos: menos de 0,03 % de C, 16-18 % de Cr, 10-14 % de Ni, 2-3 % de Mo, menos de 0,75 % de Si, menos de 2 % de Mn, menos de 0,045 % de P, menos de 0,03 % de S, menos de 0,10 % de N, y el resto de Fe.

Opcionalmente, el sustrato puede estar compuesto, por ejemplo, de aluminio o de una aleación de aluminio. La aleación de aluminio se puede seleccionar de la serie formada por una aleación de la serie 1000, una aleación de la serie 2000, una aleación de la serie 3000, una aleación de la serie 4000, una aleación de la serie 5000, una aleación de la serie 6000, una aleación de la serie 7000, y una aleación de la serie 8000. En un ejemplo preferible, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 6000; en otro ejemplo preferible, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 3000; en otro ejemplo, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 1000.

El sustrato usado en la presente invención no requiere un recubrimiento sacrificial (por ejemplo, un recubrimiento de zinc). Los recubrimientos de sacrificio son recubrimientos que se aplican a un sustrato que se degrada preferentemente (por ejemplo, se oxida) en comparación con el metal o la aleación metálica subyacente. Sin embargo, los métodos y recubrimientos de la presente invención consiguen excelentes propiedades anticorrosivas, sin necesidad de una capa de sacrificio. En su lugar, la nueva capa de óxido se forma directamente sobre el metal o la aleación metálica, y el recubrimiento de silicato se forma directamente sobre la capa de óxido fuertemente adherida.

Limpieza

Como se ha señalado, el método también puede comprender un paso de limpieza de la superficie metálica o de aleación metálica antes de eliminar cualquier capa de óxido existente.

La apariencia general de una superficie metálica (cuando no está protegida por el proceso de la invención) se degradará en condiciones ambientales normales, especialmente cuando se acumulen contaminantes, por ejemplo, hollín, suciedad, etc., en los poros de la superficie o dentro de ellos. Los aceites residuales de las huellas dactilares también son problemáticos. La limpieza del metal elimina todas las grasas, aceites, depósitos de carbón (un subproducto natural del proceso de combustión de la gasolina en los motores de gasolina) y suciedad. El primer paso en el proceso de la presente invención puede ser, por lo tanto, limpiar la superficie de la aleación de metal/metal.

El paso de limpieza puede comprender la eliminación de contaminantes de la superficie del metal, tales como grasa, aceite, proteínas e incrustaciones. En este paso puede ser particularmente preferible eliminar la grasa y/o el aceite. La eliminación de tales contaminantes se puede referir a la eliminación parcial o preferiblemente a la eliminación de todos o sustancialmente todos los contaminantes de la superficie del metal.

Existen varios métodos de limpieza bien conocidos a disposición del experto. Por ejemplo, el metal o la aleación metálica se puede limpiar con un agente limpiador húmedo (es decir, líquido) o seco. Los agentes de limpieza

humectantes incluyen, por ejemplo, agua o una solución acuosa, incluida una solución alcalina, una solución ácida o una solución neutra. Los agentes humectantes de limpieza pueden incluir agentes desengrasantes. Un agente humectante de limpieza puede comprender un detergente, jabón, lejía, alcohol (tal como etanol), disolventes orgánicos (tal como acetona), y/o amoníaco. El modo preciso de limpieza y los pasos del método pueden depender de la cantidad de contaminantes presentes en la superficie del metal o de la aleación metálica que sea necesario eliminar.

Un agente de limpieza alcalino, tal como un desengrasante alcalino, o un agente de limpieza neutro, es útil para eliminar, por ejemplo, aceite y grasa. En tales realizaciones, se puede usar detergente, jabón, lejía o amoníaco. Un agente de limpieza ácido puede ser útil para eliminar, por ejemplo, aceite, grasa, proteínas o incrustaciones. También se puede limpiar la superficie de la aleación de metal/metal, por ejemplo, con un paño. El paño puede comprender un producto de limpieza húmedo como el descrito anteriormente (es decir, el paño se puede empapar con un producto de limpieza húmedo).

Para la limpieza se pueden usar métodos mecánicos de limpieza en seco o en húmedo, tales como chorreado abrasivo (por ejemplo, chorreado con arena), esmerilado, cepillado con alambre, pulido e hidrolimpieza. El chorreado abrasivo, tal como chorreado con arena, puede ser específicamente relevante cuando el metal o la aleación metálica es titanio, o una aleación de titanio o acero inoxidable, pero también es aplicable a otros metales. Usualmente, la limpieza mecánica también consigue eliminar la capa de óxido. Un paso de chorreado abrasivo (por ejemplo, chorreado con arena) puede ir seguido preferiblemente de un paso de lavado. El paso de lavado elimina cualquier resto de agente abrasivo (por ejemplo, granalla (tal como granalla de acero de carbono o granalla de acero inoxidable o granalla de arena)) del paso de chorreado. Puede ser preferible usar granalla de acero inoxidable o arena para el chorreado abrasivo. Se puede emplear un paso de decapado incluso si se usa un paso de chorreado abrasivo para limpiar el metal o la aleación metálica. Sin embargo, usar ciertos agentes abrasivos, tales como arena o granalla de acero inoxidable, puede evitar la necesidad de un paso de decapado.

Por consiguiente, el proceso puede comprender un paso de limpieza de la superficie del metal o de la aleación metálica, en donde el paso de limpieza de la superficie del metal comprende la eliminación de grasa y/o aceite de la superficie del metal o de la aleación metálica.

El paso de limpieza puede incluir varios pasos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el paso de limpieza comprende un paso de chorreado abrasivo (por ejemplo, chorreado con arena) y un paso de desengrasado de la superficie. En algunas realizaciones, el paso de chorreado abrasivo puede ocurrir antes del paso de desengrasado, si ambos pasos están presentes. En algunas realizaciones, puede ser necesario o aconsejable lavar o enjuagar el metal o la aleación metálica después del chorreado abrasivo.

Eliminación de una capa de óxido

Después del paso opcional, aunque preferiblemente, de limpieza de la superficie metálica, se debe eliminar (completamente) cualquier capa de óxido existente o natural antes de proceder a la oxidación controlada. La capa de óxido se puede eliminar por medios químicos o mecánicos. Este paso también puede servir para preparar la superficie del sustrato para procesos posteriores por la eliminación de incrustaciones (por ejemplo, del tratamiento térmico si no se desea), sustancias extrañas presentes como contaminación superficial, daños en la superficie, defectos de producción, deslustre, superficie irregular o tinciones. A tales contaminaciones y defectos pueden interferir con la resistencia a la corrosión, la estabilidad, la calidad y la apariencia general.

En general, el producto metálico o de aleación metálica casi siempre tendrá una capa de óxido existente (antigua), a menos que (por ejemplo) se haya eliminado la capa de óxido y el producto se haya mantenido en un ambiente protector para prevenir la formación de una capa de óxido. Por lo tanto, en la mayoría de las realizaciones, los métodos comprenden un paso de eliminación de una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica. Por consiguiente, los métodos son generalmente métodos llevados a cabo en un metal o aleación metálica que comprende una capa de óxido. La capa de óxido existente es insuficientemente uniforme para permitir un recubrimiento adecuado y obtener las ventajas de la invención. Por lo tanto, el paso de eliminar dicha capa de óxido (y permitir que se forme una nueva capa de óxido, ya sea por exposición a un ambiente oxidante gaseoso tal como por aire o por pasivación química) es necesario antes del paso de recubrimiento.

Eliminación por decapado

El paso de eliminar la capa de óxido por medios químicos puede comprender un paso de decapado. La capa de óxido existente se puede eliminar del metal o de la aleación metálica por decapado usando una solución ácida de decapado.

El proceso puede comprender el decapado del metal o de la aleación metálica por la exposición del sustrato a un agente decapante. El decapado elimina óxidos, escamas (por ejemplo, del tratamiento térmico), sustancias extrañas presentes como contaminación superficial, daños superficiales, defectos de producción, deslustre, superficie irregular, manchas, restos de arenilla o carcasa alfa; todas estas contaminaciones y defectos pueden

interferir en la resistencia a la corrosión, la estabilidad, la calidad y la apariencia general.

5 El decapado se puede realizar al poner en contacto la superficie del metal o de la aleación metálica con una solución de decapado. La solución de decapado se puede poner en contacto con la superficie del metal o de la aleación metálica de acuerdo con cualquier método adecuado. Por ejemplo, la solución de decapado se puede poner en contacto con la superficie por inmersión en la solución o aplicación de la solución a la superficie del metal o de la aleación metálica, por ejemplo, por pulverización o recubrimiento por rodillo. Las soluciones de decapado también se pueden aplicar en forma de geles o pastas, etc.

10 El decapado elimina toda o sustancialmente toda la capa de óxido presente en la superficie del metal o de la aleación metálica, sin corroer o corroer sustancialmente el metal o aleación metálica en sí. La solución ácida de decapado puede comprender ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, o una combinación de los mismos. En una realización, la solución de decapado comprende ácido nítrico y/o ácido fluorhídrico. En una realización preferida, la solución de decapado comprende ácido fluorhídrico y ácido nítrico.

15 En algunas realizaciones, la solución de decapado comprende ácido nítrico y/o ácido fluorhídrico pero no comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la solución de decapado comprende ácido nítrico y/o ácido fluorhídrico, pero no comprende ningún otro ácido.

En una realización, la solución de decapado tiene un pH de aproximadamente 0 a aproximadamente 3, por ejemplo, un pH de aproximadamente 1.

25 La solución de decapado también puede comprender otros componentes, tales como acelerantes, inhibidores, agentes humectantes o soluciones patentadas.

30 La efectividad del decapado con ácido puede aumentar al elevar la temperatura (por ejemplo, la velocidad y la eficiencia del decapado). Sin embargo, puede haber un límite superior de temperatura, por ejemplo, debido al riesgo de exceso de decapado. En una realización, el decapado se lleva a cabo a temperatura ambiente. La temperatura ambiente y la temperatura de habitación se usan indistintamente en la presente, y puede estar entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 25 °C. En otra realización, el decapado se lleva a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 15 °C.

35 El paso de decapado se puede realizar por al menos 1 minuto, al menos 10 minutos o al menos 20 minutos. En algunas realizaciones, el decapado se puede llevar a cabo por al menos aproximadamente 20 minutos. En tales realizaciones, el tiempo usado para llevar a cabo el paso de decapado se refiere a la cantidad de tiempo que la solución de decapado está en contacto con el metal o la aleación metálica. Por consiguiente, el método puede comprender la eliminación de la solución de decapado del metal (por ejemplo, por lavado) una vez transcurrido el período adecuado. Alternativamente, el sustrato se podría simplemente retirar de la solución de decapado si se ha sumergido en ella (seguido de un lavado opcional para eliminar el exceso de solución).

40 Cuando se usa ácido nítrico en la solución de decapado, el método puede comprender el uso de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % v/v de ácido nítrico al 70 %. Cuando se usa ácido fluorhídrico en la solución de decapado, el método puede comprender el uso de hasta aproximadamente 5 % v/v de ácido fluorhídrico al 60 %. Preferiblemente, aunque no esencialmente, cuando se usan tanto ácido nítrico como ácido fluorhídrico en la solución de decapado, la relación porcentual de ácido debe ser de aproximadamente 10:1 (para minimizar la formación de hidrógeno libre).

45 En una realización, la composición de ácidos de decapado es de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 % v/v (aproximadamente 150 g/L a aproximadamente 300 g/L) de ácido nítrico al 70 % y de aproximadamente 1 % a aproximadamente 2 % v/v (aproximadamente 12 g/L a aproximadamente 24 g/L) de ácido fluorhídrico al 60 %, por ejemplo, a temperatura ambiente o mayor.

55 En una realización específica, se puede usar 15 % v/v de ácido nítrico al 70 % y 1,5 % v/v de ácido fluorhídrico al 60 %, por ejemplo, por al menos 20 minutos a temperatura ambiente.

El paso de decapado se puede terminar al eliminar la solución de decapado (por ejemplo, por lavado).

60 Cuando se usa el decapado para eliminar una capa de óxido existente, se puede limitar el tiempo de exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) antes del siguiente paso del método, para prevenir la degradación del metal o la aleación metálica antes de los siguientes pasos del método. Por ejemplo, en los métodos que comprenden el decapado y la pasivación química, el paso de la pasivación química puede ocurrir en el plazo de aproximadamente 1 hora (por ejemplo, en el plazo de aproximadamente 20, 15, 10 o 5 minutos) a partir de la finalización del paso de decapado. Se pueden soportar períodos más largos, particularmente si el metal o la aleación metálica decapados se colocan en un ambiente protector (es decir, uno

que elimine o elimine sustancialmente la oxidación, tal como una atmósfera inerte, o al menos limite la pasivación natural incontrolada, por ejemplo, al colocar el metal o la aleación metálica en agua) para prevenir la degradación del metal. Si se usa un ambiente protector, esto puede permitir un período mucho más largo entre el paso del decapado y el paso de la pasivación química. En algunas realizaciones, el metal o la aleación metálica decapados se exponen a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de 1 hora (por ejemplo, hasta aproximadamente 20, hasta aproximadamente 15, hasta aproximadamente 10 o hasta aproximadamente 5 minutos) antes de iniciar el paso de la pasivación química. Esto previene o minimiza la formación de una nueva capa de óxido por pasivación natural si en su lugar se va a usar un paso de pasivación química.

Otros métodos de eliminación

Existen métodos alternativos para eliminar las capas de óxido del metal o de la aleación metálica. Los métodos alternativos pueden incluir la limpieza mecánica tal como chorreado abrasivo, esmerilado, cepillado con alambre e hidrolimpieza. Por ejemplo, el método puede comprender superficie limpia lisa (SCS, por sus siglas en inglés) y/o superficie eco decapada (EPS, por sus siglas en inglés), por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 9,333,625, 8,707,529, 8,128,460, 8,074,331, 8,066,549, 8,062,095 y 7,601,226. El proceso SCS comprende la eliminación abrasiva de la oxidación de la superficie del metal o de la aleación metálica. El proceso EPS también usa medios mecánicos para eliminar la capa de óxido, específicamente usando el "chorreado de lechada". La lechada se compone de una mezcla de agua y partículas finas de acero. La lechada elimina la capa de óxido pero no el sustrato metálico subyacente.

Por consiguiente, un método que comprende la eliminación de la capa de óxido por medios mecánicos puede comprender la eliminación de la capa de óxido por chorreado abrasivo, esmerilado, cepillado con alambre, hidrolimpieza, o combinaciones de los mismos. En general, los métodos mecánicos pueden no proporcionar una superficie tan limpia como el decapado, por lo que se puede preferir el decapado. Cabe señalar que usar medios mecánicos para eliminar la capa de óxido también puede "limpiar" la superficie del material. Por consiguiente, algunas realizaciones de la invención emplean medios mecánicos para eliminar la capa de óxido (tal como chorreado abrasivo) que actúa como paso tanto para limpiar la superficie del material como para eliminar cualquier capa de óxido existente. Por consiguiente, algunas realizaciones de la invención comprenden el tratamiento mecánico (por ejemplo, chorreado abrasivo) de la superficie del material, seguido de los pasos de pasivado y recubrimiento. En otras realizaciones, la invención comprende un tratamiento mecánico (por ejemplo, chorreado abrasivo) seguido opcionalmente de un lavado, por ejemplo, con agua, y posteriormente un recubrimiento. El lavado con agua se puede realizar por cualquier medio adecuado, por ejemplo, aclarado, inmersión, etc. Dado que el paso de lavado con agua se producirá generalmente en una sala llena de aire (y, de hecho, todos los pasos de los métodos se pueden llevar a cabo en el aire), el paso de lavado con agua puede permitir la formación simultánea de una nueva capa de óxido en el metal o aleación metálica. Por consiguiente, en algunas realizaciones, no hay un paso completamente separado de formación de una nueva capa de óxido, ya que esto puede ocurrir simultáneamente con los pasos anteriores si se llevan a cabo en el aire.

En algunas realizaciones, los métodos pueden comprender una combinación de granallado abrasivo y decapado, seguidos de los pasos de pasivado y recubrimiento. En algunas realizaciones, los métodos pueden comprender una combinación de chorreado abrasivo, desengrasado (por ejemplo, usando una solución desengrasante alcalina) y decapado, seguidos de los pasos de pasivado y recubrimiento. Cuando se produce el decapado, generalmente tiene lugar después de los pasos de granallado y desengrasado. El desengrase puede tener lugar después de cualquier paso de chorreado abrasivo. Cuando tiene lugar la pasivación, ésta puede comprender la pasivación química o la exposición a un ambiente oxidante gaseoso, tal como el aire.

Los métodos de la invención pueden comprender proporcionar un metal o aleación metálica al que ya se le ha eliminado una capa de óxido (por ejemplo, la capa de óxido natural).

En algunas realizaciones, los métodos de la invención que comprenden la eliminación de una capa de óxido existente por chorreado abrasivo no comprenden un paso de decapado y/o no comprenden un paso de pasivado químico.

Después de la eliminación de la capa de óxido (por ejemplo, por decapado o tratamiento mecánico tal como el chorreado abrasivo), se pueden tomar adicionalmente medidas para prevenir un nuevo cambio químico del metal o de la aleación metálica antes de un paso activo de pasivación. Por ejemplo, en una realización, el metal o la aleación metálica con la capa de óxido eliminada (por ejemplo, el metal o la aleación metálica decapados) se puede mantener en agua o en otro ambiente protector. En la práctica, a menos que el proceso se lleve a cabo en un ambiente controlado, tal como en una atmósfera inerte, para prevenir la formación de óxidos por oxidación en el aire, un método que comprenda un paso de adición de una nueva capa de óxido usando la pasivación química puede incluir la formación de algunos óxidos por pasivación natural, dado que el metal o la aleación metálica estarán expuestos al aire por un corto período. Sin embargo, la formación de óxidos por pasivación natural en el aire se controla preferiblemente limitando el tiempo total de exposición del metal o de la aleación metálica al aire.

Preferiblemente, independientemente del método usado para eliminar la capa de óxido antigua, el paso de eliminar

la capa de óxido elimina por completo la capa antigua existente. Los óxidos presentes en la superficie del metal o de la aleación metálica son nuevos, ya que se han formado después del inicio del proceso.

Una vez eliminada la capa de óxido, el metal o las aleaciones metálicas están listos para el siguiente paso del método: la pasivación. La pasivación sigue directamente al proceso de eliminación de la capa de óxido, o se puede comenzar o producir al mismo tiempo que la eliminación de la capa de óxido antigua (por ejemplo, en el caso de la eliminación de una capa de óxido por un tratamiento mecánico que se lleva a cabo en una sala llena de aire). La invención no requiere ningún paso adicional entre el proceso de eliminación de la capa de óxido y el proceso de pasivación, aparte de los pasos opcionales de lavado o aclarado. Generalmente no hay pasos intermedios entre la finalización del paso de eliminación de la capa de óxido (que, dependiendo del método usado, podría incluir, por ejemplo, un paso de lavado del metal o de la aleación metálica, tal como cuando se usa un chorreado abrasivo tal como chorreado con arena para eliminar la capa de óxido o cuando se usa el decapado para eliminar la capa de óxido) y el inicio del paso de pasivación.

15 Pasivación

Una vez que el metal o la aleación metálica se ha limpiado opcionalmente y se ha eliminado la capa de óxido, se forma una nueva capa de óxido uniforme por pasivación. El paso de la pasivación es la pasivación química o la pasivación por exposición a un medio gaseoso oxidante tal como la exposición al aire (también denominada pasivación natural, pero realizada en condiciones controladas y/o por un período limitante). Un paso de la pasivación se puede lograr por secado (que usualmente requeriría la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso tal como el aire). La nueva capa de óxido es arrastrada por el sustrato metálico o de aleación metálica.

Las capas de óxido se pueden preparar generalmente por anodización o por el proceso tecnológico de pasivación del metal o la aleación metálica. Aunque químicamente similares, las estructuras de las capas de óxido proporcionadas por los distintos métodos son, fundamentalmente, distintas. La capa de óxido creada en esos procesos puede tener estructura amorfa o cristalina. En particular, la superficie metálica o de aleación metálica no es una línea monocristalina (y la orientación de la superficie puede incluir varias orientaciones cristalinas). Los métodos descritos en la presente, por lo tanto, comprenden la formación de una capa de óxido amorfo. Esto se debe a que los métodos de formación de una capa de óxido en un metal o aleación metálica por pasivación química o exposición a un ambiente oxidante gaseoso, tal como el aire, proporcionarán una estructura amorfa y no una estructura cristalina. Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la formación de una nueva capa de óxido amorfo en la superficie del metal o de la aleación metálica en combinación con los pasos de recubrimiento proporciona los mejores resultados.

Los métodos de la presente invención no incluyen el paso de añadir una capa de óxido al metal o aleación metálica por pasivación eléctrica y/o electrolítica, incluida la anodización. Los presentes inventores han descubierto inesperadamente que el recubrimiento de silicato se puede aplicar a un metal o aleación metálica que no haya sido sometido a un proceso de pasivación eléctrica o electrolítica tal como la anodización. Por consiguiente, en realizaciones de la invención, la capa de óxido no es cristalina. En cambio, la capa de óxido es amorfa.

Los métodos de la presente invención mejoran inesperadamente la apariencia del metal o de la aleación metálica. Esto se debe a que los métodos que comprenden la anodización pueden cambiar el color del material, especialmente cuando el metal usado se selecciona del grupo que consiste en titanio, aleación de titanio y acero inoxidable, mientras que la pasivación por pasivación química o exposición a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, al secar) permite la formación de una capa de óxido amorfo que mejora inesperadamente la apariencia del producto metálico al conservar una apariencia más "natural". Además, la combinación de la pasivación por medios químicos o la exposición a un medio gaseoso oxidante (por ejemplo, al secarse) y la eliminación de una capa de óxido (por ejemplo, por decapado o tratamiento mecánico tal como el chorreado abrasivo) proporciona inesperadamente un material con una superficie más lisa, en comparación con los metales que han sido recubiertos por un método que comprende la pasivación por anodización. Cuando se combina con los otros pasos de los métodos de la invención, el proceso proporciona un material muy duradero y resistente, que también conserva el aspecto natural del metal, incluso cuando se expone a altas temperaturas y a la oxidación (como se discute más adelante en los Ejemplos).

La pasivación química es un ejemplo de recubrimiento de conversión, en el que la superficie metálica se convierte en recubrimiento por un proceso químico. La presente invención está diseñada para su uso junto con un recubrimiento pasivo.

A diferencia del decapado, que elimina una capa de óxido de la superficie del metal o de la aleación metálica, la pasivación química causa la formación de una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica.

En algunas realizaciones, a menos que se use el chorreado abrasivo, los métodos de la invención no comprenden ni dependen de la pasivación natural (aparte, posiblemente, de cualquier pasivación natural que tenga lugar al llevar a cabo los otros pasos del método, que se puede limitar limitando la exposición del metal o de la aleación metálica al aire limitando el tiempo que transcurre entre los pasos sucesivos del método y/o usando una atmósfera

protectora). En la pasivación natural, se puede formar una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica cuando se mantiene en el aire a temperatura ambiente. Por lo tanto, los métodos de la invención se pueden basar en la pasivación química como resultado de la aplicación de una solución pasivante. Los resultados pueden ser más fiables, más controlables y más rápidos. Sin embargo, los presentes inventores han demostrado que la combinación de chorreado abrasivo para eliminar una capa de óxido existente y la pasivación natural controlada (es decir, la exposición a un ambiente oxidante gaseoso tal como el aire por un período limitante) es particularmente beneficiosa.

Por consiguiente, en algunas realizaciones, el método no comprende la pasivación natural ni la pasivación eléctrica o electrolítica del metal o de la aleación metálica. En algunas realizaciones, el paso de añadir una capa de óxido al metal o aleación metálica consiste en un paso de pasivación química. En otras realizaciones, el método comprende un paso de pasivación natural controlada por un período limitante, particularmente en combinación con un paso previo de eliminación de una capa de óxido por chorreado abrasivo, tal como chorreado con arena.

En una realización, la capa de óxido se puede preparar en un proceso tecnológico controlado de pasivación química. Las capas de óxido naturales y las creadas por pasivación son mucho más finas que las típicas capas de óxido anodizado. Preferiblemente, la capa de óxido se puede generar por el proceso controlado de pasivación. La preparación de la capa de óxido por la pasivación del sustrato metálico permite controlar ciertas propiedades deseadas, incluida, por ejemplo, la uniformidad de la superficie. Después del proceso de pasivación, el material se puede exponer a altas temperaturas para obtener diferentes colores del sustrato. Cualquier capa de óxido anterior o natural se elimina antes de la oxidación controlada, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente por decapado o tratamiento mecánico.

Los pasos de la pasivación química o de la oxidación por exposición a un medio gaseoso oxidante (tal como el aire) se describen con más detalle a continuación.

Pasivación química

El paso de la pasivación química, si existe, se realiza usando una solución pasivante. El metal o la aleación metálica limpiados y desoxidados opcionalmente se ponen en contacto con una solución pasivante. La solución pasivante se puede poner en contacto con la superficie del metal o de la aleación metálica de acuerdo con cualquier método adecuado. Por ejemplo, la solución pasivante se puede poner en contacto con la superficie por inmersión en la solución o aplicación de la solución a la superficie del metal o de la aleación metálica, por ejemplo, por pulverización o recubrimiento por rodillo.

La solución pasivante puede comprender ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, hidrógeno, peróxido y/o sodio, dicromato o combinaciones de los mismos. En una realización, la solución pasivante comprende un ácido que se selecciona del grupo que consiste en ácido nítrico y ácido cítrico.

Por lo general, la solución pasivante no comprende ácido fluorhídrico.

En una realización, la solución pasivante comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 % p/v de ácido cítrico, o de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 % v/v de ácido nítrico al 70 %.

En una realización, la solución pasivante comprende de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 % v/v de ácido nítrico al 70 %. En una realización, la solución pasivante comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % p/v de ácido cítrico. Por consiguiente, la solución pasivante se puede seleccionar del grupo que consiste en:

a) una solución pasivante que comprende de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 % v/v de ácido nítrico al 70 %; y

b) una solución pasivante que comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % p/v de ácido cítrico.

En una realización específica, la solución pasivante comprende aproximadamente 22,5 % v/v de ácido nítrico al 70 %, que se puede aplicar por aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente, o aproximadamente 7 % p/v de ácido cítrico, que se puede aplicar por aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente.

En una realización, la solución pasivante tiene un pH de aproximadamente 0 a aproximadamente 3, por ejemplo, un pH de aproximadamente 1.

El paso de pasivación química se puede realizar por al menos aproximadamente 3 minutos. En otra realización, el paso de pasivación química se puede llevar a cabo por al menos 4 minutos. En otra realización, el paso de pasivación se puede llevar a cabo por al menos 20 minutos. En otra realización, el paso de pasivación química se puede llevar a cabo por 1 hora o 2 horas.

En tales realizaciones, el tiempo usado para llevar a cabo el paso de pasivación se refiere a la cantidad de tiempo que la solución pasivante está en contacto con el metal o de la aleación metálica. Por consiguiente, el método puede comprender la eliminación de la solución pasivante del metal (por ejemplo, por lavado) una vez transcurrido el período adecuado. Por ejemplo, el sustrato se retira de la solución pasivante si se ha sumergido en ella (seguido de un lavado opcional para eliminar el exceso de solución).

Al igual que en el decapado, la temperatura puede influir en la velocidad de pasivación. En una realización, la pasivación (por ejemplo, pasivación química o pasivación natural controlada) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 80 °C.

En otra realización, el paso de pasivación (por ejemplo, pasivación química o natural controlada) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 15 °C y aproximadamente 70 °C. En general, la pasivación (por ejemplo, pasivación química o pasivación natural controlada) se puede realizar a temperatura ambiente (por ejemplo, de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C).

En realizaciones específicas:

a) la solución pasivante comprende 20-25 % v/v de ácido nítrico al 70 % y la pasivación se puede realizar a temperatura ambiente por un mínimo de 30 minutos.

b) la solución pasivante comprende 20-25 % v/v de ácido nítrico al 70 % y la pasivación se puede realizar a 45-60 °C por un mínimo de 20 minutos.

c) la solución pasivante comprende 4-10 % v/v de ácido cítrico y la pasivación se puede realizar a una temperatura de 20-50 °C por un mínimo de 20 minutos.

d) la solución pasivante comprende 4-10 % v/v de ácido cítrico y la pasivación se puede realizar a una temperatura de 50-60 °C por un mínimo de 10 minutos.

e) la solución pasivante comprende 4-10 % v/v de ácido cítrico y la pasivación se puede realizar a una temperatura de 60-70 °C por un mínimo de 4 minutos.

f) son posibles otras combinaciones de temperatura, tiempo y ácido con o sin acelerantes, inhibidores o soluciones patentadas capaces de producir piezas que superen los requisitos de prueba especificados.

En una realización, la capa de óxido recubierta preparada por la pasivación química tiene un grosor menor a aproximadamente 50 µm. La capa de óxido puede tener un grosor menor a aproximadamente 50 µm, 40 µm, 30 µm, 25 µm, 20 µm, 10 µm, 5 µm, 4 µm, 3 µm, 2 µm, o 1 µm, opcionalmente tan delgado como 1 nm. Por ejemplo, la capa de óxido puede tener un grosor de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 25 µm. En un ejemplo particular, la capa de óxido tiene un grosor menor a aproximadamente 10 µm y la capa similar al vidrio tiene un grosor menor a aproximadamente 5 µm. La capa similar al vidrio puede tener un grosor menor a aproximadamente 5 µm, 4 µm, 3 µm, 2 µm, 1 µm, 500 nm, 400 nm, 300 nm, 200 nm, opcionalmente tan delgado como 100 nm. En un ejemplo particular, la capa de óxido tiene un grosor menor a aproximadamente 2 µm y la capa similar al vidrio tiene un grosor menor a aproximadamente 550 nm.

El experto apreciará que, en algunas realizaciones, los métodos pueden comprender un paso que consiste en proporcionar un metal o aleación metálica al que ya se le ha aplicado una nueva capa de óxido pasivo. La presencia de una capa de óxido sobre el metal o la aleación metálica, particularmente una capa de óxido lisa (por ejemplo, las capas de óxido obtenidas por pasivación química o exposición a un medio gaseoso oxidante), es importante para las ventajas de la invención. Un metal desnudo sin una capa de óxido tendrá un rendimiento deficiente. No existen restricciones específicas sobre el grosor de la capa de óxido. Sin embargo, preferiblemente la capa de óxido tiene un grosor adecuado. Una capa de óxido más gruesa, por ejemplo, puede reducir la reflectancia de la capa metálica subyacente, por lo que capas de óxido más finas conducen a una reflectancia mejorada, un rasgo comúnmente deseado en los metales. Por lo tanto, el grosor de la capa de óxido se puede seleccionar para obtener las características de rendimiento deseadas en el producto final y, al mismo tiempo, proporcionar un alto grado de resistencia a la oxidación a alta temperatura, resistencia a la corrosión y resistencia térmica. Asimismo, el recubrimiento de titanio/aleación de titanio/acero inoxidable pierde propiedades de conducción de electricidad y se convierte en un aislante. El recubrimiento también permite alargar la vida útil de los productos, aumentando la resistencia a la abrasión, la corrosión y la contaminación.

La capa de óxido divulgada en la presente es, preferiblemente, libre de silicatos. Es decir, la capa de óxido no incluye óxidos de silicio (por ejemplo, SiO₂) o borosilicatos, o mezclas de los mismos, que forman vidrio, a menos que la aleación metálica subyacente comprenda silicio o boro. En tales casos, puede haber trazas de óxidos de silicio o borosilicatos en la capa de óxido. En un caso, la capa de óxido tiene una composición que consiste en uno o más óxidos del metal o de la aleación metálica. Preferiblemente, la composición de la capa de óxido de metal/aleación metálica está libre de silicio, a menos que el propio metal o aleación metálica comprenda silicio. En

algunas realizaciones, la capa de óxido puede estar libre de níquel.

La combinación de la nueva capa de óxido sobre el metal o la aleación metálica con la capa de silicato o borosilicato similar al vidrio proporciona un recubrimiento resistente a la temperatura y a la oxidación. En algunas realizaciones, el producto comprende un recubrimiento resistente a la temperatura y a la oxidación.

Cuando se usa aluminio, la capa de óxido de aluminio puede incluir aproximadamente 70 % p/p a aproximadamente 90 % p/p de Al_2O_3 , aproximadamente 2,5 % p/p a aproximadamente 7,5 % p/p de H_2O , y aproximadamente 10 % p/p a aproximadamente 20 % p/p de SO_3 ; aproximadamente 75 % p/p a aproximadamente 85 % p/p de Al_2O_3 , aproximadamente 3,5 % p/p a aproximadamente 5,5 % p/p de H_2O , y aproximadamente 12,5 % p/p a aproximadamente 17,5 % p/p de SO_3 ; o aproximadamente 80-81 % p/p de Al_2O_3 , aproximadamente 5-6 % p/p de H_2O , y 14-15 % p/p de SO_3 . En ejemplos alternativos, la capa de óxido de aluminio puede estar libre de SO_3 .

La capa de óxido de aluminio puede incluir una región de boehmita/bayerita sin desviarse de los rangos de composición indicados anteriormente. En particular, la región boehmita/bayerita incluye un óxido de aluminio hidratado, es decir, un óxido de aluminio con una mayor proporción de grupos hidroxilo que un óxido de aluminio deshidratado. Por ejemplo, la región boehmita/bayerita incluye grupos $\text{AlO}(\text{OH})$ y/o $\text{Al}(\text{OH})_3$. En algunos ejemplos, con la región de boehmita/bayerita, la región de boehmita/bayerita está directamente unida a la capa de silicato similar al vidrio. En un ejemplo, la región de boehmita/bayerita se encuentra dentro de la capa de óxido de aluminio, con una mayor proporción de grupos hidroxilo, y está colocada entre una región con una menor proporción de grupos hidroxilo y la capa de silicato similar al vidrio. En otro ejemplo, la región boehmita/bayerita se extiende por toda la capa de óxido de aluminio. La región boehmita/bayerita se puede identificar en las gráficas de TOF-SIMS (por sus siglas en inglés) de recuentos de aluminio en función del tiempo (profundidad). Sin limitarse a la teoría, la variación de los recuentos de aluminio en la capa de silicato similar al vidrio o cerca de ella se puede deber a una mayor friabilidad de la región boehmita/bayerita en comparación con la mayor parte de la capa de óxido de aluminio. Se cree que esta variación, observada entre los tiempos de molienda de 1300 y 2000 aproximadamente, es indicativa de la región boehmita/bayerita.

Preferiblemente, la composición de la capa de óxido es consistente a lo largo y ancho de la capa. La consistencia de la composición se puede determinar a partir de la concentración del componente metálico o de aleación metálica en la capa de óxido por SEM/EDS. Opcionalmente, la concentración de metal (por ejemplo, titanio o cromo) varía en menos de 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o 1 % a lo largo y a través de la capa de óxido.

La consistencia de la composición también se puede determinar a partir de la concentración de oxígeno en la capa de óxido por SEM/EDS. Opcionalmente, la concentración de oxígeno varía en menos de 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o 1 % a lo largo y a través de la capa de óxido.

El paso de la pasivación química se puede terminar al eliminar la solución pasivante (por ejemplo, por lavado).

Exposición a un ambiente oxidante (por ejemplo, el aire)

En algunas realizaciones, se puede formar una nueva capa de óxido por la exposición a un medio gaseoso oxidante, en particular un medio gaseoso que comprenda oxígeno (por ejemplo, por la exposición al aire), en lugar de usar la pasivación química (o en algunos casos en combinación con un paso de pasivación química). Un paso del secado implica la exposición a un ambiente gaseoso oxidante (tal como el contacto con el aire). Aunque se puede preferir la exposición al aire por simplicidad, se puede usar la exposición a cualquier medio gaseoso que comprenda oxígeno para formar la nueva capa de óxido por pasivación natural controlada.

La exposición a un medio gaseoso oxidante tal como el aire se realiza por un período suficiente para que se forme una capa de óxido, pero igualmente es limitante para prevenir una pasivación natural incontrolada. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el método comprende exponer el metal o la aleación metálica (después de haber eliminado una capa de óxido existente) a un ambiente oxidante gaseoso, tal como el aire. Cuando se usa esta forma de pasivación, el metal o la aleación metálica se expone al ambiente oxidante gaseoso por un período limitado. Esto puede ser importante para mantener la calidad de la nueva capa de óxido y aprovechar las ventajas de la invención cuando se recubre el metal o la aleación metálica recién oxidados. En algunas realizaciones, el metal o la aleación metálica se expone al ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas o un máximo de 24 horas para formar una nueva capa de óxido. Por lo general, esto significa que el siguiente paso del recubrimiento del metal o de la aleación metálica se produce después de que el metal o la aleación metálica hayan estado expuestos al ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por un máximo de 48 horas (o un máximo de 24 horas). Como se ha señalado anteriormente, la adición de una nueva capa de óxido por la exposición a un ambiente oxidante gaseoso puede ser particularmente relevante para realizaciones en las que una capa de óxido oíd se ha eliminado por chorreado abrasivo, tal como chorreado con arena. Los tiempos de exposición se pueden referir al tiempo acumulado de exposición al aire del metal o del metal permitido desde el inicio del proceso hasta el paso del recubrimiento.

Cuando se usa la pasivación natural controlada (es decir, la exposición a un ambiente oxidante gaseoso, por ejemplo, el secado) para añadir la capa de óxido al metal o aleación metálica opcionalmente limpiado del que se

ha eliminado la capa de óxido inicial (por ejemplo, por decapado o tratamiento mecánico tal como el chorreado abrasivo), el paso de pasivación natural controlada se puede realizar a temperatura ambiente (de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C). Alternativamente, el metal o la aleación metálica se pueden exponer a temperaturas de hasta, por ejemplo, aproximadamente 700 °C, por ejemplo, para secar el metal o la aleación metálica. La temperatura seleccionada puede depender del metal o la aleación metálica que se use. El experto podrá seleccionar una temperatura adecuada de acuerdo con las circunstancias. El calentamiento también se puede emplear cuando se requiere una coloración deliberada del metal o de la aleación metálica.

El metal o la aleación metálica se puede exponer a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, secado) por un tiempo suficiente para permitir la formación de una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica. En algunas realizaciones, se puede dejar que el metal o la aleación metálica forme una nueva capa de óxido (por ejemplo, se puede dejar secar) hasta 48 horas o hasta 24 horas.

En algunas realizaciones que emplean un paso de exposición a un ambiente oxidante gaseoso, por ejemplo, por secado, el método puede comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por al menos aproximadamente 10 minutos y hasta 48 horas a una temperatura de al menos aproximadamente 15 °C para formar una nueva capa de óxido. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el método puede comprender exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 48 horas a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C. En algunas realizaciones, el método puede comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C. En algunas realizaciones, el método puede comprender la exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C. Cuando se usan tales temperaturas, que típicamente son temperaturas ambiente, el secado (si el metal o la aleación metálica están humectantes) se produce por evaporación. Cuando no es necesario aplicar calor, por ejemplo, para formar un acabado coloreado, el tiempo de exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso se puede referir, por lo tanto, a los tiempos mínimo y máximo entre el paso de eliminación de la capa de óxido existente y la aplicación del recubrimiento.

El calentamiento se puede usar para acelerar el proceso de secado, aunque también se puede usar si se desea una capa coloreada, ya que el calentamiento puede producir diferentes capas coloreadas sobre el metal o la aleación metálica. En algunas realizaciones que emplean un paso de creación de una capa de óxido que comprende la exposición del metal o la aleación metálica al calor, el método puede comprender la exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) por al menos aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 700 °C. En una realización, el método puede comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por al menos aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 48 horas a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 700 °C. En una realización, el método puede comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por al menos aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 24 horas a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 700 °C. En una realización, el método puede comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por al menos aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 120 minutos a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 700 °C.

El paso de exposición a un medio gaseoso oxidante (por ejemplo, por el secado) puede tener lugar en el aire o en cualquier medio gaseoso que comprenda oxígeno. Las referencias a "el aire" en la presente se refieren a la atmósfera normal de la tierra, por ejemplo, el aire que comprende aproximadamente 78 % de nitrógeno, aproximadamente 21 % de oxígeno y aproximadamente 1 % de otros gases.

La pasivación química se puede preferir a los métodos que comprenden la pasivación por exposición a un medio gaseoso oxidante, tal como el aire (por ejemplo, secado). Esto se debe a que las capas de óxido producidas por la pasivación química tendrán menos defectos y proporcionarán a los productos finales recubiertos unas propiedades superiores. Sin embargo, la exposición a un ambiente oxidante gaseoso (tal como el aire) puede ser preferible en algunas realizaciones, por ejemplo, realizaciones en las que la capa de óxido se elimina por un tratamiento mecánico tal como chorreado abrasivo (por ejemplo, chorreado con arena).

Una vez completada la pasivación, se pueden tomar pasos adicionales para prevenir un nuevo cambio químico del metal o de la aleación metálica antes de la aplicación de la solución acuosa de silicato. Esto puede ser particularmente relevante en los métodos que comprenden un paso de pasivación química, para prevenir una mayor oxidación del metal por pasivación natural, aunque por supuesto los métodos que comprenden la exposición del metal o de la aleación metálica al aire son limitantes en cuanto al tiempo de exposición del metal o de la aleación metálica. Por ejemplo, en una realización, el metal o la aleación metálica a la que se le ha eliminado una capa de óxido (por ejemplo, por decapado o por tratamiento mecánico tal como chorreado abrasivo) y se le ha añadido una nueva capa de óxido por pasivación se puede mantener en agua hasta el momento de la aplicación de la solución

acuosa de silicato. Mantener el sustrato en un ambiente protector elimina o elimina sustancialmente la oxidación adicional antes del paso de recubrimiento, y mantener el sustrato en agua previene la pasivación natural incontrolada. Alternativa o adicionalmente, el metal o la aleación metálica a los que se ha eliminado una capa de óxido (por ejemplo, por decapado o por tratamiento mecánico como chorreado abrasivo) y a los que se ha añadido una nueva capa de óxido por pasivación química se pueden poner en contacto con la solución acuosa de silicato preferiblemente en el plazo de 1 hora (por ejemplo, en el plazo de 20, 15, 10 o 5 minutos) desde la conclusión del proceso de pasivación química. En otras palabras, después del paso de adición de una nueva capa de óxido por pasivación química, el metal o la aleación metálica se expone a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por menos de 1 hora (por ejemplo, menos de 20, 15, 10 o 5 minutos) antes de entrar en contacto con la iniciación de la solución acuosa de silicato.

Dado que el paso de la pasivación química se llevará a cabo generalmente en una sala con aire presente, los métodos pueden comprender la formación de una nueva capa de óxido por una combinación de pasivación química y exposición al aire. Sin embargo, el tiempo de exposición al aire del metal o de la aleación metálica puede ser limitante para prevenir una pasivación natural incontrolada. El tiempo acumulado desde el comienzo del proceso (es decir, desde el inicio de la etapa de eliminación de la capa de óxido existente o de una etapa previa de limpieza, si existe) en que el metal o la aleación metálica se expone a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) antes del paso de recubrimiento puede ser de hasta 48 horas, por ejemplo, hasta 24 horas. En algunas realizaciones, particularmente las que comprenden el decapado y el pasivado químico, el metal o la aleación metálica se puede exponer a un medio gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) entre el paso de decapado y el pasivado químico, y de nuevo entre el paso de pasivado químico y el recubrimiento. En tales realizaciones, el metal o la aleación metálica se pueden exponer acumulativamente a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de aproximadamente 2 horas antes del paso de recubrimiento.

En algunas realizaciones, antes del paso de aplicación de la capa de silicato similar al vidrio, los métodos comprenden los pasos de:

eliminar una capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica.

El experto entendería que el proceso de chorreado abrasivo (tal como chorreado con arena) es un proceso que generalmente se lleva a cabo en el aire. Dada la velocidad a la que se pueden formar capas de óxido en los metales o aleaciones metálicas chorreados (esencialmente de forma instantánea al contacto con el aire, dependiendo del metal o de la aleación metálica que se use), se puede empezar a formar una nueva capa de óxido en el metal o aleación metálica prácticamente de forma simultánea por el proceso de chorreado para eliminar la capa de óxido existente (es decir, antigua). Por lo tanto, el paso de formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica por exposición al aire puede comenzar u ocurrir simultáneamente con el paso de eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica por chorreado abrasivo. Sin embargo, generalmente habrá un período después de finalizar el paso de eliminación de la capa de óxido por granallado en el que el metal o la aleación metálica chorreados seguirán expuestos al aire, tiempo por el cual se seguirá formando la nueva capa de óxido. En algunas realizaciones que especifican el tiempo por el cual el metal o la aleación metálica se expone a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) para permitir la formación de una nueva capa de óxido, el tiempo específico (por ejemplo, hasta 48 horas o hasta 24 horas) se puede calcular a partir del inicio del paso de chorreado. En otras realizaciones en las que se especifica el tiempo de exposición del metal o de la aleación metálica a un medio gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) para permitir la formación de una nueva capa de óxido, el tiempo específico (por ejemplo, hasta 48 horas o hasta 24 horas) se calcula a partir de la finalización del paso de chorreado (que puede incluir un paso de lavado o aclarado). En la práctica, el experto se dará cuenta de que la diferencia en el tiempo total de exposición puede ser mínima y por lo tanto no afectará a las propiedades finales del metal o de la aleación metálica recubiertos. Lo relevante es la formación de una nueva capa de óxido, es decir, una que no existía al inicio del proceso, la nueva capa de óxido sustituye a la capa de óxido oíd (es decir, existente) presente al inicio del proceso.

En algunas realizaciones, antes del paso de aplicación de la capa de silicato similar al vidrio, los métodos comprenden los pasos de:

eliminar una capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica.

En algunas realizaciones, antes del paso de aplicación de la capa de silicato similar al vidrio, los métodos comprenden los pasos de:

eliminar una capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 24 horas para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica.

El paso de "lavado del metal o de la aleación metálica chorreados" en las realizaciones anteriores puede comprender el lavado del metal o de la aleación metálica chorreados por ascenso con o inmersión en agua y/o solución alcalina desengrasante. El paso de lavado se puede realizar para eliminar el agente abrasivo usado en el paso de chorreado.

El metal o las aleaciones metálicas con la nueva capa de óxido están listos para el siguiente paso del método: aplicación de la solución acuosa de silicato para proporcionar el recubrimiento de silicato similar al vidrio. La aplicación de la capa de silicato similar al vidrio sigue directamente el proceso de pasivación (incluidos los pasos de lavado cuando sea necesario). La invención no requiere ningún paso adicional entre el proceso de pasivado y la aplicación de la capa brillante de silicato (con la posible excepción, por ejemplo, de un paso de sellado, por ejemplo, cuando se usa un sustrato de aluminio o de aleación de aluminio). En particular, la invención no requiere la aplicación de ningún cebador o recubrimiento de base, lo que de hecho afectaría negativamente a la funcionalidad de la invención.

Capa de silicato similar al vidrio

Una vez que la aleación metálica se ha limpiado opcionalmente, se ha eliminado cualquier capa de óxido existente y se ha creado una capa de óxido nueva y uniforme por pasivación química, está lista para la aplicación del recubrimiento de silicato similar al vidrio. El recubrimiento de silicato similar al vidrio se cura sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato, por ejemplo, al calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o al exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos. El recubrimiento de silicato similar al vidrio es la última capa que proporciona al sustrato las propiedades de resistencia a la temperatura y a la oxidación.

La capa similar al vidrio (que también se puede considerar una capa de vidrio) se obtiene a partir de una solución acuosa de compuestos de silicato de metales alcalinos que contiene opcionalmente un compuesto de borato. Por consiguiente, las referencias en la presente a "capa de silicato similar al vidrio" incluyen las capas de borosilicato similares al vidrio.

La solución acuosa de silicato puede comprender SiO_2 y un M_2O , y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, y una mezcla de los mismos. La solución acuosa de silicato puede comprender una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,8 y, cuando el B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1.

En particular, los componentes de la capa de silicato o borosilicato similar al vidrio (Si_2O , B_2O_3 y M_2O) no son distintos, sino que forman parte de la capa similar al vidrio y, preferiblemente, están distribuidos homogéneamente a lo largo de la misma. Es decir, las composiciones de la capa de silicato similar al vidrio y de la capa de óxido se describen basadas en componentes reconocibles (por ejemplo, SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 y Ni_2O_3) en las capas, pero consisten o comprenden composiciones homogéneas.

La solución acuosa de silicato puede tener una gravedad específica que está en el rango de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,30.

En algunas realizaciones, la solución acuosa de silicato puede tener un pH de aproximadamente 11 a aproximadamente 13, por ejemplo, de aproximadamente 11 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 11,0 a aproximadamente 11,5. En realizaciones preferidas, la solución acuosa de silicato puede tener un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 13, por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 12, o de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 11.

En el producto metálico resultante del proceso de la invención, la capa similar al vidrio está por encima de la capa de óxido. Esa capa similar al vidrio puede ser una capa de silicato similar al vidrio o una capa similar al vidrio de borosilicato. A los efectos de la presente divulgación, una capa de silicato similar al vidrio es un silicato polimerizado que resulta de la polimerización por condensación de una solución que comprende un silicato, y una capa similar al vidrio de borosilicato es un silicato polimerizado que contiene una fuente de boro que resulta de la polimerización por condensación de la solución que comprende un borosilicato.

La capa similar al vidrio se obtiene a partir de una solución acuosa de compuestos de silicato de metales alcalinos que contiene opcionalmente un compuesto de borato. En términos generales, la solución acuosa se deposita sobre la superficie metálica, cubriendo la capa de óxido metálico, se calienta para secar, curar y polimerizar la capa que contiene silicato, formando por lo mismo una capa de silicato similar al vidrio o al vidrio de borosilicato por encima del óxido. La composición SEM/EDS similar al vidrio de silicato/borosilicato está formada por silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro. La composición de la capa de silicato similar al vidrio está libre de elementos metálicos (distintos de silicio, sodio y/o litio y, opcionalmente, boro).

Preferiblemente, la capa de silicato similar al vidrio tiene una composición (por ejemplo, una determinada por SEM/EDS, es decir, una composición SEM/EDS) que consiste o consiste esencialmente en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro. Los datos SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio pueden mostrar trazas de titanio, cromo y otros elementos de aleación de titanio y acero inoxidable. Por consiguiente, la capa de silicato similar al vidrio puede consistir en o consistir esencialmente en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro, pudiendo contener trazas de otros elementos de aleación.

La capa de silicato similar al vidrio puede tener un grosor de aproximadamente 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, 1000 nm, 1500 nm, 2000 nm, 2500 nm, 3000 nm o 5000 nm. En algunas realizaciones, el grosor de la capa de silicato similar al vidrio puede estar en el rango de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 5000 nm (de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 5 μm) o de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 1000 nm (de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 1 μm).

La capa de silicato similar al vidrio puede tener una composición que puede incluir aproximadamente 55 % en peso a aproximadamente 98 % en peso de SiO_2 , aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 6,7 % en peso de B_2O_3 , y aproximadamente 2,3 % en peso a aproximadamente 36 % en peso de M_2O , en donde M se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, o una mezcla de los mismos. M puede ser preferiblemente es una mezcla de Li y Na, por ejemplo, con una relación Li:Na de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. La selección y las relaciones de los metales pueden afectar significativamente a los porcentajes en peso de los componentes. Por ejemplo, en una composición en donde la relación molar de los componentes se mantiene constante, la variación de M_2O del cien por ciento de litio, con una masa atómica de 6,941, al cien por ciento de potasio, con una masa atómica de 39,098, causa un cambio de diez veces en los porcentajes en peso.

La capa de silicato similar al vidrio puede incluir menos de aproximadamente 0,1 % en peso de titanio, cromo y otros elementos de aleación de titanio y acero inoxidable (excluidos Si, Na, K y Li), preferiblemente menos de aproximadamente 0,01 % en peso de titanio, cromo y otros elementos de aleación de titanio y acero inoxidable (excluidos Si, Na, K y Li), incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 0,001 % en peso de titanio, cromo y otros elementos de aleación de titanio y acero inoxidable (excluidos Si, Na, K y Li). En algunas realizaciones, la capa de silicato similar al vidrio puede incluir menos de aproximadamente 0,1 % en peso de elementos de aleación metálica (excluyendo Si, Na, K y Li), preferiblemente menos de aproximadamente 0,01 % en peso de elementos de aleación metálica (excluyendo Si, Na, K y Li), incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 0,001 % en peso de elementos de aleación metálica (excluyendo Si, Na, K y Li).

Opcionalmente, las relaciones molares de los componentes (expresadas en porcentajes) son de aproximadamente 67 % a aproximadamente 81 % de SiO_2 , de 0 % a aproximadamente 7 % de B_2O_3 , y de aproximadamente 17 % a aproximadamente 28 % de M_2O . Alternativamente, las relaciones molares pueden ser de aproximadamente 75 % a aproximadamente 80 % de SiO_2 , y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 25 % de M_2O ; o de aproximadamente 67 % a aproximadamente 76 % de SiO_2 , de aproximadamente 3 % a aproximadamente 5 % de B_2O_3 , y de aproximadamente 19 % a aproximadamente 30 % de M_2O . La capa de silicato similar al vidrio puede tener una composición que es la composición de la capa de silicato similar al vidrio determinada por SEM/EDS. Preferiblemente, la composición de la capa de silicato similar al vidrio incluye silicio, oxígeno y sodio. Más preferiblemente, la composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio consiste en o consiste esencialmente en silicio, oxígeno y elementos que se seleccionan del grupo que consiste en sodio, litio, potasio, boro o mezclas de los mismos. En varios aspectos, la composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio puede consistir en o consistir esencialmente en silicio, oxígeno, sodio y boro; silicio, oxígeno, litio y boro; silicio, oxígeno, sodio y litio; silicio, oxígeno, sodio, litio y boro; o silicio, oxígeno, sodio, litio, potasio y boro. En los ejemplos en los que la composición similar al vidrio de silicato (por ejemplo, como se determina por SEM/EDS u otros métodos) incluye boro, el vidrio de silicato también se describe como vidrio de borosilicato. La composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio se puede describir además como que consiste en o consiste esencialmente en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro. En algunos aspectos, la capa de silicato similar al vidrio se puede describir como que consiste en o consiste esencialmente en silicio, oxígeno, opcionalmente boro, sodio y opcionalmente litio, pero puede incluir trazas de potasio debido a que los materiales empleados para la producción de la capa de silicato similar al vidrio tienen ligeras impurezas. En particular, la capa de silicato similar al vidrio puede, de hecho, incluir hidrógeno, pero éste no es observable por SEM/EDS. Más preferiblemente, la composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio está libre de titanio/cromo/otra aleación de titanio y elementos de acero inoxidable (excluyendo Si, Na, K y Li).

Cuando la capa de silicato similar al vidrio incluye tanto sodio como litio, la capa de silicato similar al vidrio puede

tener una relación de átomos Na:Li que es preferiblemente de 1:9 a 9:1 aproximadamente. Más preferiblemente, la relación de átomos Na:Li es de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1; aún más preferiblemente, de aproximadamente 1:2,5 a aproximadamente 2,5:1. Cuando la capa de silicato similar al vidrio es una capa similar al vidrio de borosilicato, es decir, cuando la capa de silicato similar al vidrio incluye boro, la capa de silicato similar al vidrio puede tener una relación de átomos Si:B que es, preferiblemente, de 10:1 a 200:1 aproximadamente. Más preferiblemente, la relación Si:B es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1; aún más preferiblemente de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 100:1.

En otro ejemplo, la capa de silicato similar al vidrio incluye una mezcla de metales alcalinos seleccionados de una mezcla de sodio y potasio; sodio, litio y potasio; sodio y litio; y litio y potasio. Es decir, en este ejemplo, la capa de silicato similar al vidrio incluye una mezcla de metales alcalinos en donde un metal alcalino es el potasio. Preferiblemente, la capa de silicato similar al vidrio incluye una distribución no homogénea de potasio.

Preferiblemente, la concentración de silicio en la capa de silicato similar al vidrio es constante en toda la capa. La consistencia de la composición se puede determinar a partir de la concentración de silicio en la composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio, preferiblemente la concentración de silicio varía en menos de 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, o 1 % a lo largo y a través de la capa similar al vidrio de silicio. Además, la concentración de oxígeno en la capa de silicato similar al vidrio es, preferiblemente, constante a lo largo y a través de ella. Es decir, la concentración de oxígeno en la composición SEM/EDS de la capa de silicato similar al vidrio varía preferiblemente en menos de 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o 1 % a lo largo y a través de la capa de silicato similar al vidrio.

La capa de silicato similar al vidrio es preferiblemente una capa densa e impermeable. Más preferiblemente, la capa de silicato similar al vidrio no es porosa. Aún más preferiblemente, la capa de silicato similar al vidrio es un sólido amorfo transparente.

La solución acuosa de silicato se pone en contacto con la superficie del metal o de la aleación metálica. La solución acuosa de silicato se puede poner en contacto con la superficie del metal o de la aleación metálica de acuerdo con cualquier método adecuado. Por ejemplo, la solución acuosa de silicato se puede poner en contacto con la superficie por inmersión en la solución o aplicación de la solución a la superficie del metal o de la aleación metálica, por ejemplo, por pulverización o recubrimiento por rodillo.

Antes de la aplicación, la solución acuosa de silicato se puede mantener a una temperatura de 5 °C a 45 °C.

Curado

Una vez que la solución acuosa de silicato se pone en contacto con la superficie del metal o de la aleación metálica, se cura. El curado causa la polimerización y la formación de la capa de silicato similar al vidrio sobre la capa de óxido. En este proceso se unen la capa de silicato similar al vidrio y la capa de óxido.

El curado se puede conseguir de varias maneras. En algunas realizaciones, el curado se consigue por calentamiento. En un ejemplo, el calentamiento del metal recubierto con una capa de óxido facilita la eliminación del agua del recubrimiento, la deshidratación-polimerización de los grupos SiO_2 y el curado de la capa de silicato similar al vidrio. Por ejemplo, el proceso puede incluir el calentamiento a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C. La temperatura de polimerización y curado puede estar en el rango de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C, preferiblemente esta temperatura es de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C, de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 320 °C, de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C, de aproximadamente 260 °C a aproximadamente 325 °C, o de aproximadamente 260 °C a aproximadamente 300 °C. Más preferiblemente, la polimerización y el curado de la capa de silicato similar al vidrio incluye el calentamiento de la superficie del sustrato, es decir, la capa de óxido recubierta, a una temperatura de aproximadamente 240 °C a aproximadamente 320 °C, de aproximadamente 260 °C a aproximadamente 300 °C, de aproximadamente 270 °C a aproximadamente 290 °C, o de aproximadamente 280 °C. Se observó inesperadamente que un artículo recubrimiento expuesto a una temperatura mayor a 230 °C presenta propiedades hidrófugas superiores. Por lo tanto, en algunas realizaciones, los métodos comprenden calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 230 °C. Sin embargo, cualquier temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C puede ser adecuada para obtener un recubrimiento anticorrosivo.

La polimerización y el curado de la capa de silicato similar al vidrio incluyen preferiblemente el calentamiento rápido y la deshidratación del silicato metálico alcalino acuoso. En un ejemplo preferible, la polimerización y el curado de la capa de silicato similar al vidrio incluye el calentamiento de la capa de silicato (solución/vidrio) pero el calentamiento incompleto del sustrato subyacente. El calentamiento y la deshidratación de la solución acuosa de silicato transportada en la superficie de la capa de óxido se pueden realizar, por ejemplo, por calentamiento directo en un horno, calentamiento por lámparas, un proceso de vacío o una combinación de los mismos. En un ejemplo preferible, la capa de óxido se calienta en un horno. En un caso, la capa de óxido se calienta en un horno convencional. En otro caso, la capa de óxido se calienta en un horno de convección que permite una elevación más rápida y uniforme de la temperatura de la capa de óxido. En otro caso, la capa de óxido se lleva a través de

una zona de calentamiento (por ejemplo, en un horno transportador).

En algunas realizaciones, el óxido se calienta a la temperatura de polimerización y curado a una velocidad de al menos 20 °C/s, se calienta por un tiempo de calentamiento menor a aproximadamente 30 min, y posteriormente se retira de la fuente de calor a una temperatura menor a 50 °C, preferiblemente retirado de la fuente de calor a temperatura ambiente.

En algunas realizaciones, el calentamiento dura menos de 5 minutos, menos de 10 minutos, menos de 15 minutos, menos de 20 minutos, menos de 25 minutos o menos de 30 minutos. Preferiblemente, el tiempo de calentamiento es menor a aproximadamente 15 min.

En otro ejemplo, la capa de silicato similar al vidrio se puede formar por la activación por infrarrojos de la capa de silicato de metal alcalino que se encuentra en la superficie de la capa de óxido. Por ejemplo, la capa de óxido recubierta se puede polimerizar, y la capa de silicato similar al vidrio se puede curar al exponer la capa de óxido a una fuente de infrarrojos (IR). En un caso, la capa de óxido se expone a lámparas de calor IR (por ejemplo, lámparas de onda corta o de onda media). En otro caso, la capa de óxido se transporta a través de una región de exposición IR (por ejemplo, en una cinta transportadora). La transmisión IR de la fuente IR puede ser de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 3 µm (IR de onda corta), de aproximadamente 3 µm a aproximadamente 5 µm (IR de onda media, o IR intermedio), o de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 4 µm (IR-B). Preferiblemente, la exposición IR tiene una duración menor a aproximadamente 15 s, 30 s, 45 s, 60 s, 90 s, 120 s, 3 min, 4 min, 5 min o 10 min.

La capa curada, similar al vidrio de silicato, es resistente a los conocidos cambios de color de la superficie después de la exposición a altas temperaturas. Mientras que las capas de óxido no recubiertas, por ejemplo, las capas de dióxido de titanio/óxido de cromo, cambian de color a altas temperaturas en función del grosor cambiante de la capa de óxido (ver la Figura 1). La capa de óxido recubierta de la invención se puede exponer a la fuente de IR y la capa de silicato similar al vidrio curada resultante resulta como una superficie uniforme ininterrumpida sin decoloración.

En este caso, los productos que llevan el vidrio de silicato curado superan la "Prueba CASS", la "Prueba de resistencia al agua de los recubrimientos por inmersión en agua", la "Prueba de resistencia al agua de los recubrimientos en condiciones de humedad relativa del 100 %", la "Prueba de adhesión por cinta adhesiva", la "Prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a alta temperatura", la "Prueba de llama abierta". Las propiedades hidrófugas se evaluaron de acuerdo con la "Práctica estandarizada para la humectabilidad superficial de recubrimientos, sustratos y pigmentos por la medición del ángulo de contacto por avance".

Después del curado, el método puede comprender la eliminación del exceso de solución acuosa de silicato del metal (por ejemplo, por lavado) una vez transcurrido el período adecuado. Alternativamente, el sustrato se puede simplemente retirar de la solución acuosa de silicato si se ha sumergido en ella (seguido de un lavado opcional para eliminar el exceso de solución).

Reducción de la penetración de la solución de silicato en una capa de óxido

En algunas realizaciones, el proceso de recubrimiento, excluye la formación de silicato, por ejemplo, silicatos de titanio y/o silicato de cromo (dependiendo del metal subyacente que se use). En algunas realizaciones, el proceso no incluye la formación de silicatos. En un ejemplo, prevenir la formación de los silicatos incluye prevenir la disolución del metal de la capa de óxido en la solución acuosa de silicato. Por ejemplo, el proceso de recubrimiento puede prevenir la difusión del silicato en el óxido y/o la interdifusión del silicato y el óxido, proporcionando por lo mismo un producto libre de interdifusión de silicato (por ejemplo, silicato de titanio, silicato de cromo o silicato-titanio/cromo/otros elementos de aleación). Los procesos para prevenir la penetración de la solución acuosa de silicato en la capa de óxido pueden incluir el secado rápido de la solución acuosa de silicato para reducir o eliminar la movilidad de los átomos de silicio.

En un ejemplo, el proceso puede incluir el precalentamiento del sustrato metálico o de aleación metálica a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C inmediatamente después de la formación de la capa de óxido creada por pasivación. En otro ejemplo, el proceso puede incluir el secado del sustrato metálico o de aleación metálica inmediatamente después de la formación de la capa de óxido creada por pasivación. En otro ejemplo, el proceso puede incluir la reducción del contenido de agua en la capa de óxido creada por pasivación en al menos aproximadamente 25 %, al menos aproximadamente 50 % o al menos aproximadamente 75 % inmediatamente después de la formación de la capa de óxido.

Los métodos de la invención, preferiblemente, incluyen aplicar rápidamente la solución acuosa de silicato a la capa de óxido. Por ejemplo, el proceso puede incluir la aplicación de la solución acuosa de silicato dentro de aproximadamente 48 horas (por ejemplo, dentro de aproximadamente 24 horas) a partir del inicio del paso de exposición del metal o la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) para generar una nueva capa de óxido. En otras palabras, los métodos pueden comprender la exposición del metal o la aleación

metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de hasta aproximadamente 48 horas (por ejemplo, hasta aproximadamente 24 horas). En realizaciones que comprenden un paso de pasivación química, el proceso puede incluir la aplicación de la solución acuosa de silicato en el plazo de aproximadamente 1 hora después de completar el paso de pasivación química. Es decir, el proceso puede incluir la inmersión del metal o la aleación metálica con la capa de óxido creada por pasivación química en la solución acuosa de silicato; o la aplicación de la solución acuosa de silicato (por ejemplo, por recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rodillo) en el plazo de aproximadamente 1 hora desde la conclusión del proceso de pasivación química. En algunas realizaciones que comprenden un paso de pasivación química, el proceso puede incluir la exposición del metal o la aleación metálica pasivados químicamente a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por aproximadamente 1 hora antes de sumergir el metal o la aleación metálica con la capa de óxido creada por pasivación química en la solución acuosa de silicato; o antes de aplicar la solución acuosa de silicato al metal o la aleación metálica (por ejemplo, por recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rodillo). En algunas realizaciones que comprenden tanto un paso de decapado como un paso de pasivación química, el proceso puede incluir la exposición del metal o de la aleación metálica decapados a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por aproximadamente 1 hora antes del paso de pasivación química, y la exposición del metal o de la aleación metálica pasivados químicamente a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por aproximadamente 1 hora antes de sumergir el metal o aleación metálica con la capa de óxido creada por pasivación química en una solución acuosa de silicato; o antes de aplicar la solución acuosa de silicato al metal o la aleación metálica (por ejemplo, por recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rodillo).

La capa de óxido recubierta incluye una solución acuosa de un silicato de metal alcalino portado sobre la superficie de dióxido de titanio/óxido de cromo. Sin limitarse a la teoría, la capa de óxido seca y recubierta puede incluir una cantidad de agua suficiente para permitir la disolución del silicato de metal alcalino de la capa de dióxido de titanio/óxido de etileno. Es decir, antes de un paso de polimerización y curado, el silicato de metal alcalino portado en la superficie de la capa de dióxido de titanio/óxido de cromo se puede disolver o eliminar de la superficie, por ejemplo, lavando la superficie en una solución alcalina (por ejemplo, NaOH 0,01 M o NaOH 0,1 M) o una solución ácida (por ejemplo, HF al 2 % v/v).

Sellado

Los métodos descritos en la presente pueden comprender un paso de sellado. El paso de sellado puede ocurrir antes del paso de aplicación de la solución acuosa de silicato, por ejemplo, entre el paso de formación de una capa de óxido por pasivación (tal como por pasivación química) y la aplicación de la solución acuosa de silicato. El sellado se puede usar particularmente cuando el sustrato subyacente es aluminio o una aleación de aluminio. El sellado puede proporcionar una capa sellada, por ejemplo, una capa sellada de aluminio oxidado. El paso de sellado puede incluir un tiempo de sellado de menos de aproximadamente 6 min/pm, menos de aproximadamente 5 min/pm, menos de aproximadamente 4 min/pm, menos de aproximadamente 3 min/pm, menos de aproximadamente 2 min/pm, menos de aproximadamente 1 min/pm, menos de aproximadamente 30 s/pm, o menos de aproximadamente 10 s/pm. El sellado se puede realizar a temperaturas específicas. El proceso de sellado puede, por lo tanto, incluir el sellado en caliente, el sellado en tibio y el sellado en frío. Se puede preferir el sellado en caliente. El sellado en frío se puede producir de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 30 °C. El sellado en caliente (o a media temperatura) se puede producir de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 80 °C. El sellado en caliente se puede producir a una temperatura de al menos 80 °C.

En una realización, la capa de óxido se expone a una solución acuosa (por ejemplo, agua) a una temperatura de al menos aproximadamente 85 °C. Es decir, el proceso puede incluir la formación de una capa sellada por un proceso de sellado en caliente. El proceso de sellado en caliente incluye exponer el metal o la aleación metálica que tiene la capa de óxido aplicada por pasivación química al agua a una temperatura de al menos 85 °C, 90 °C, 95 °C, 98 °C, 99 °C, 100 °C o 101 °C. En un caso, el metal se puede sellar en caliente en agua hirviendo o casi hirviendo; en otro caso, el metal se puede sellar al vapor. Preferiblemente, el metal se sella en caliente en agua hirviendo o casi hirviendo. El sellado en caliente del metal puede incluir la exposición del metal a agua caliente por al menos 5 min/pm, 4 min/pm, 3 min/pm, 2 min/pm, 1 min/pm, 30 s/pm, o 10 s/pm. El proceso puede, alternativamente, incluir la exposición de una capa de alúmina PVD al agua a una temperatura de al menos 85 °C, 90 °C, 95 °C, 98 °C, 99 °C, 100 °C o 101 °C para formar una alúmina PVD hidratada.

Cuando se usa aluminio en el sustrato metálico, el proceso de sellado en caliente puede incluir la formación de hidróxidos de aluminio en la superficie expuesta de la capa de óxido de aluminio por la exposición de los materiales al agua a una temperatura de al menos 85 °C. Opcionalmente, el proceso puede incluir la formación de hidróxidos de aluminio dentro de la capa de óxido de aluminio. Opcionalmente, el proceso incluye la formación de una región boehmita/bayerita en la capa de óxido de aluminio.

Además, el proceso puede incluir un tiempo entre la conclusión del proceso de sellado en caliente y la formación de la capa de aluminio oxidado recubierta menor a 60, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos. Preferiblemente, el tiempo es menor a unos 5 minutos o no es mayor a la cantidad de tiempo necesaria para retirar la muestra de un baño o aparato de sellado caliente, enfriar a temperatura ambiente y posteriormente sumergir en la solución acuosa de silicato (en la práctica, a menudo menos de 1 minuto aproximadamente). En otro caso, la capa sellada

se puede mantener en una atmósfera húmeda, en agua, o se puede recubrir con agua; antes de aplicar la solución acuosa de silicato.

Los métodos divulgados en la presente pueden comprender la aplicación rápida de la solución acuosa de silicato a la capa de óxido metálico después del sellado en caliente (por ejemplo, exponiendo la capa de óxido metálico al agua caliente). Por ejemplo, el proceso puede incluir la formación de una capa de recubrimiento de metal pasivo por la aplicación de la solución acuosa de silicato en los 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos siguientes a la conclusión del proceso de sellado en caliente. Es decir, el proceso puede incluir la inmersión de la capa metálica pasiva sellada en la solución acuosa de silicato; o el recubrimiento por pulverización o por rodillo de la capa metálica pasiva sellada con la solución acuosa de silicato en los 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos siguientes a la conclusión del proceso de sellado en caliente. En otro ejemplo, el proceso puede incluir la aplicación de la solución acuosa de silicato dentro de 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos a partir de la eliminación de la exposición al agua a una temperatura de al menos aproximadamente 85 °C.

Alternativamente, el proceso puede incluir sostener o mantener la capa de óxido metálico sellada en caliente en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o aproximadamente 100 % antes del recubrimiento de la capa de óxido metálico con la solución acuosa de silicato. En otro ejemplo, el proceso puede incluir sostener o mantener la capa de óxido metálico expuesta al agua caliente en agua y posteriormente recubrirla con una solución acuosa de silicato.

Preferiblemente, la capa de óxido metálico se mantiene en agua a una temperatura menor a 75 °C, 65 °C, 60 °C, 55 °C, 50 °C, 45 °C, 40 °C, 35 °C, 30 °C, 25 °C o 20 °C. Por ejemplo, el proceso puede incluir sostener, mantener o sumergir la capa metálica pasiva sellada en agua; y posteriormente formar la capa metálica pasiva recubierta aplicando la solución acuosa de silicato.

En otro ejemplo específico, el proceso puede consistir en sellar en caliente una capa metálica pasiva al exponer la capa de óxido metálico al agua a una temperatura de al menos 85 °C, 95 °C, o 100 °C. A continuación, el proceso incluye (A) la formación de una capa metálica pasiva recubierta por recubrimiento por inmersión, pulverización o rodillo de la capa metálica pasiva sellada con una solución acuosa de silicato en los 20, 15, 10 o 5 minutos siguientes a la conclusión del proceso de sellado en caliente, o (B) el mantenimiento de la capa metálica pasiva sellada en agua después del proceso de sellado en caliente y posteriormente la formación de la capa metálica pasiva recubierta por recubrimiento por inmersión, pulverización o rodillo de la solución acuosa de silicato.

A continuación, el proceso incluye la polimerización y el curado de la capa metálica pasiva recubierta para formar una capa de silicato similar al vidrio no porosa; la polimerización y el curado incluyen el calentamiento de la capa metálica pasiva recubierta a una temperatura de aproximadamente 225 °C a aproximadamente 300 °C, por ejemplo, de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 300 °C.

Capa de barrera

En algunas realizaciones, particularmente para las que usan un sustrato de aluminio (y por lo tanto una capa de óxido de aluminio), puede haber una capa de barrera dispuesta entre la aleación de metal/metal y la capa de óxido. Esta capa de barrera está directamente unida a una capa de óxido que a su vez está directamente unida a una capa de silicato similar al vidrio. En la presente, la unión directa significa que las capas indicadas están unidas química y/o físicamente sin ninguna capa intermedia. Esta ausencia de capa intermedia se puede determinar por métodos espectroscópicos y/o microscópicos, por ejemplo, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopia de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS), y/o microscopía electrónica de barrido (SEM). Preferiblemente, la capa de barrera tiene una composición (por ejemplo, una determinada por TOF-SIMS, es decir, una composición TOF-SIMS) que incluye aluminio y oxígeno. En algunos ejemplos, la composición TOF-SIMS de la capa barrera incluye además sodio y/o litio. En otros ejemplos, la composición TOF-SIMS de la capa de barrera puede incluir trazas de silicio. En particular, la friabilidad de la capa de barrera provoca un fuerte aumento del número de recuentos en el análisis TOF-SIMS.

Sin embargo, las capas de barrera son opcionales. En una realización, el recubrimiento incluye un sustrato con una capa de óxido directamente unida a una capa de silicato similar al vidrio. En este caso, el producto recubierto puede estar libre de una capa de barrera, por ejemplo, la capa de óxido puede estar directamente adherida al sustrato.

Varios métodos de la invención

Los métodos de la invención pueden incluir una serie de combinaciones diferentes de ciertos atributos, por ejemplo, (pero no se limitan a) los que se indican a continuación.

Por ejemplo, las realizaciones que comprenden los pasos de decapado y pasivación química pueden comprender lo siguiente.

En una realización, el método comprende o consiste en:

limpiar la superficie del metal o de la aleación metálica;

eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica por decapado usando una solución ácida de decapado compuesta por ácido nítrico y ácido fluorhídrico con un pH de 1;

5 formar una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica usando una solución pasivante química que comprenda ácido nítrico o ácido cítrico y tenga un pH de 1;

10 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al metal u óxido de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13 (por ejemplo, 11 a 13), que comprende SiO_2 , M_2O , y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y

curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

15 calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

En una realización, el método comprende o consiste en:

20 limpiar la superficie del metal o de la aleación metálica;

eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica por decapado usando una solución ácida de decapado compuesta por ácido nítrico y ácido fluorhídrico con un pH de 1;

25 formar una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica usando una solución pasivante química que comprenda ácido nítrico o ácido cítrico y tenga un pH de 1;

30 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al metal u óxido de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13 (por ejemplo, 11 a 13), que comprende SiO_2 , M_2O , y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y

35 curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

En una realización, el método comprende o consiste en:

40 limpiar la superficie del metal o de la aleación metálica;

45 eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica por decapado usando una solución de decapado ácida que comprenda ácido nítrico y ácido fluorhídrico con un pH de 1;

formar una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica usando una solución pasivante química que comprenda ácido nítrico o ácido cítrico y tenga un pH de 1;

50 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al metal u óxido de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13 (por ejemplo, 11 a 13), que comprende SiO_2 , M_2O , y B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y

55 curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato; calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o exponiendo la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

En una realización, el método comprende o consiste en:

60 limpiar la superficie del metal o de la aleación metálica;

eliminar una capa de óxido existente del metal o de la aleación metálica por decapado usando una solución ácida de decapado compuesta por ácido nítrico y ácido fluorhídrico con un pH de 1;

65 formar una capa de óxido en la superficie del metal o de la aleación metálica usando una solución pasivante

química que comprenda ácido nítrico o ácido cítrico y tenga un pH de 1;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al metal u óxido de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13 (por ejemplo, 11 a 13), que comprende SiO_2 , M_2O , y B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y

curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato; calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, la solución de decapado comprende 10-20 % v/v (150-300 g/L) de ácido nítrico al 70 % y de 1-2 % v/v (12-24g/L) de ácido fluorhídrico al 60 %.

La solución pasivante puede comprender entre aproximadamente 15 % y aproximadamente 30 % v/v de ácido nítrico al 70 %, la pasivación se puede llevar a cabo por al menos 20 minutos y se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 60 °C. Alternativamente, la pasivación se lleva a cabo usando una solución pasivante que comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % p/v de ácido cítrico, se puede llevar a cabo por al menos 4 minutos y se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C.

Las realizaciones anteriores pueden comprender la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (por ejemplo, un máximo de 24 horas). En algunas realizaciones, los métodos comprenden la exposición del metal o de la aleación metálica a un ambiente oxidante gaseoso (por ejemplo, aire) por un máximo de 1 hora aproximadamente entre los pasos de decapado y pasivación química, y hasta aproximadamente 1 hora entre los pasos de pasivación química y aplicación del recubrimiento.

Por ejemplo, las realizaciones que comprenden un paso de eliminación de la capa de óxido existente por chorreado abrasivo pueden comprender lo siguiente.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica.

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica;

curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 200 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica.

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica;

curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

- 5 calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

- 10 proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;
- eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;
- lavar el metal o la aleación de metales chorreados;
- 15 exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica;
- 20 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO₂ y M₂O y opcionalmente B₂O₃, en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO₂ a M₂O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B₂O₃ está presente, una relación de SiO₂ a B₂O₃ de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

- 25 curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 200 °C; o

- 30 exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

- 35 proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;
- eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;
- lavar el metal o la aleación de metales chorreados;
- 40 exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica;
- 45 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO₂ y M₂O y opcionalmente B₂O₃, en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO₂ a M₂O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B₂O₃ está presente, una relación de SiO₂ a B₂O₃ de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

- 50 curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

- 55 En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

- 60 eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

- 65 exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) a temperatura ambiente para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO_2 y M_2O y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 200 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

eliminación de la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;

lavar el metal o la aleación de metales chorreados;

exponer el metal o la aleación metálica al aire por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) a temperatura ambiente para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO_2 y M_2O y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

eliminar completamente la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo con un agente abrasivo (por ejemplo, arena);

lavar el metal o la aleación metálica chorreada para eliminar el agente abrasivo;

exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) a temperatura ambiente para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica, en donde el período de hasta 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) se comienza al iniciar el paso de chorreado abrasivo;

aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO_2 y M_2O y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 200 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

En algunas realizaciones, los métodos comprenden o consisten en los pasos de:

proporcionar un sustrato metálico o de aleación metálica que comprenda una capa de óxido;

eliminar completamente la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo con un

agente abrasivo (por ejemplo, arena);

lavar el metal o la aleación metálica chorreada para eliminar el agente abrasivo;

5 exponer el metal o la aleación metálica a un ambiente gaseoso oxidante (por ejemplo, aire) por un máximo de 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) a temperatura ambiente para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica, en donde el período de hasta 48 horas (preferiblemente hasta 24 horas) se comienza al iniciar el paso de chorreado abrasivo;

10 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO_2 y M_2O y opcionalmente B_2O_3 , en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO_2 a M_2O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B_2O_3 está presente, una relación de SiO_2 a B_2O_3 de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;

15 curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:

20 calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 230 °C; o exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.

25 Cuando los métodos de la invención se llevan a cabo en aluminio o una aleación de aluminio, pueden ser un paso más de sellado, como se discute en otra parte.

Los procesos de la invención se llevarán a cabo generalmente en aire o en una atmósfera que comprende oxígeno. En "aire" se refiere a llevar a cabo los procesos en un ambiente que comprenda aire, es decir, no en una atmósfera protectora o controlada, sino en la atmósfera terrestre, por ejemplo, a aproximadamente 1 presión atmosférica.

30 Propiedades de los productos recubiertos

Los productos metálicos de esta divulgación tienen numerosas ventajas sobre los productos de las técnicas anteriores. Por ejemplo, el recubrimiento transparente formado por la combinación de capa similar al vidrio y óxido deja ver la superficie metálica y no afecta a las características fotométricas inherentes del metal subyacente. Las características fotométricas inherentes a dicha superficie pueden incluir cualquier característica fotométrica deseada en la superficie, incluyendo, pero no limitándose a, por ejemplo, reflectancia, brillo, claridad, color, texturas superficiales, etc. En una realización, la reflectancia total puede ser mayor a aproximadamente 75 %, preferiblemente mayor a aproximadamente 80 %, y más preferiblemente mayor a aproximadamente 85 %. Alternativamente, la pérdida de reflectancia entre el metal subyacente y el producto metálico divulgado con la capa de óxido metálico-vidrio puede ser menor a aproximadamente 2 %, preferiblemente menor a aproximadamente 1 %, más preferiblemente menor a aproximadamente 0,5 %. La capacidad del producto metálico para reflejar la luz está limitada principalmente por la cantidad de óxido presente en la superficie del metal, ya que la capa similar al vidrio situada sobre esa capa de óxido es en gran medida transparente.

45 Los productos metálicos obtenidos de acuerdo con los métodos descritos en la presente presentan resistencia a la oxidación, corrosión y degradación por temperatura. Generalmente, la resistencia a la oxidación, corrosión o degradación por temperatura se determina por el comportamiento de las muestras de prueba en métodos de ensayo normalizados. En el mismo, las muestras se evalúan de acuerdo con una escala de "aprobado/no aprobado". Típicamente, la superación de una prueba específica viene indicada por la ausencia de cambios en la apariencia visual a la conclusión de la prueba, mientras que el fracaso de una prueba específica venía indicado por un cambio significativo de color (debido a la oxidación a alta temperatura), corrosión o degradación de la muestra.

55 Algunas pruebas arrojaron resultados menos binarios; en estas circunstancias, las muestras se calificaron adicionalmente según una escala "F/P(-)/P": en donde "F" equivale a fracaso, "P(-)" equivale a un cambio menor en la apariencia (por ejemplo, ligera decoloración, manchas o enturbiamiento en menos de 10 % de la superficie recubierta), y "P" equivale a ningún cambio en la apariencia visual. En la presente, se considera que las muestras que no presentan ningún cambio visual en su apariencia (puntaje "P") han "superado" la prueba.

60 En un primer caso, el recubrimiento descrito en la presente proporciona a los materiales recubiertos resistencia a una prueba de pulverización salina de ácido acético acelerada con cobre (niebla) (CASS). Preferiblemente, el producto recubierto supera una prueba CASS de 24 horas y una prueba CASS de 48 horas. La prueba CASS es una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM 8368-09(2009): Método de prueba estandarizado para la pulverización de ácido acético-sal acelerada con cobre (Fog) (Prueba CASS), American Society for Testing and Materials (ASTM International). El fracaso típico en la prueba CASS es la corrosión por agujeros de alfiler. Por consiguiente, las muestras se evaluaron de acuerdo con el criterio de apto/no apto, en donde las muestras que

presentaban corrosión por agujeros de alfiler suspendían, mientras que las muestras que mantenían su integridad aprobaban. En muestras limitantes, se observaron ligeros cambios en la apariencia visual; estas muestras se clasificaron a lo que equivale a un cambio menor en la apariencia. Preferiblemente, las muestras no mostraron ningún cambio en su apariencia visual como resultado de la prueba CASS; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba.

Además, preferiblemente las muestras no mostraron ningún cambio en su apariencia visual como resultado de una prueba CASS ampliada (48 horas) (ver la Figura 2).

En un segundo caso, el recubrimiento descrito en la presente pasa una prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a alta temperatura. Se trata de una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM D2485-18(2018): Métodos de prueba estandarizados para la evaluación de recubrimientos para servicio a altas temperaturas, método B, American Society for Testing and Materials (ASTM International). Preferiblemente, el producto recubrimiento pasa la prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a alta temperatura en la exposición a 400 °F (204 °C) por 16 horas, 500 °F (260 °C) por 8 horas; 600 °F (315 °C) por 16 horas, 700 °F (371 °C) por 8 horas. Se inspeccionaron visualmente las muestras en busca de indicios de fracaso después de la última exposición al calor. El fracaso típico en la prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a alta temperatura es la decoloración (causada por la oxidación a alta temperatura). Por consiguiente, las muestras se evaluaron sobre la base de aprobado/no aprobado, en donde las muestras que presentaban cambios de color suspendían, mientras que las muestras que mantenían su integridad aprobaban. Preferiblemente, las muestras no presentaban ningún cambio en su apariencia visual como resultado de la prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a altas temperaturas; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba (ver la Figura 1).

En otro caso, el recubrimiento descrito en la presente supera una prueba de medición de la adherencia por cinta adhesiva. Se trata de una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM D3359-09(2009): Métodos de prueba estandarizados para medir la adherencia mediante la prueba de la cinta adhesiva, método B, American Society for Testing and Materials (ASTM International). Preferiblemente, el producto recubrimiento supera la prueba de medición de la adherencia por cinta adhesiva. El fracaso típico en la prueba de medición de la adherencia por cinta adhesiva es la eliminación del recubrimiento del sustrato. Por consiguiente, las muestras se evaluaron de acuerdo con el criterio de apto/no apto, en donde las muestras que presentaban desprendimiento del recubrimiento del sustrato no aprobaban, mientras que las muestras que mantenían su integridad aprobaban. Preferiblemente, las muestras no presentaban ningún cambio en su apariencia visual como resultado de la prueba de medición de la adherencia por cinta adhesiva; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba.

En otro caso, el recubrimiento descrito en la presente proporciona una resistencia al agua del recubrimiento al 100 % de humedad relativa. Se trata de una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM D2247-02(2002): Práctica estandarizada para la prueba de la resistencia al agua de los recubrimientos en condiciones de humedad relativa del 100 %, American Society for Testing and Materials (ASTM International). Preferiblemente, el producto recubierto pasa la exposición a una atmósfera de condensación de humedad constante a 38 °C ± 2 °C en cinco ciclos de 24 horas con un período de recuperación de 24 horas. Los parámetros típicos de fracaso en la prueba de resistencia al agua del recubrimiento en condiciones de humedad relativa del 100 % son efectos tales como cambio de color, formación de ampollas, pérdida de adherencia, reblandecimiento o fragilización. Por consiguiente, las muestras se evaluaron sobre la base de aprobado/no aprobado, en donde las muestras que presentaban cualquier signo de fracaso suspendían, mientras que las muestras que mantenían su integridad aprobaban. Preferiblemente, las muestras no presentaban ningún cambio en la apariencia visual como resultado de la prueba de resistencia al agua del recubrimiento en un 100 % de humedad relativa; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba.

En otro caso, el recubrimiento descrito en la presente proporciona una resistencia al agua de los recubrimientos que usan inmersión en agua. Se trata de una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM D870-02(2002): Práctica estandarizada para la prueba de la resistencia al agua de los recubrimientos mediante inmersión en agua, American Society for Testing and Materials (ASTM International). Preferiblemente, el producto recubierto supera la inmersión en agua por 200 horas a una temperatura de 95 °C ± 5 °C. El fracaso típico en la prueba de resistencia al agua de los recubrimientos por inmersión en agua es cualquier efecto tal como cambio de color, formación de ampollas, pérdida de adherencia, reblandecimiento o fragilización. Por consiguiente, las muestras se evaluaron sobre la base de aprobado/no aprobado, en donde las muestras que presentaban cualquier signo de fracaso suspendían, mientras que las muestras que mantenían su integridad aprobaban. Preferiblemente, las muestras no presentaban ningún cambio en la apariencia visual como resultado de la prueba de resistencia al agua de los recubrimientos por inmersión en agua; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba (ver la Figura 3).

En otro caso, el producto recubierto supera la "prueba de llama abierta" realizada según el siguiente procedimiento: las muestras metálicas parcialmente recubiertas se flameaban en el límite entre la superficie recubierta y la no recubierta con un soplete de gas propileno hasta que se observaban los cambios de color en la zona no recubierta. Preferiblemente, el producto recubierto supera la "prueba de llama abierta" sin cambios de color (ver la Figura 4).

Los cambios de color se deben a la oxidación a alta temperatura.

En otro caso, el recubrimiento descrito en la presente proporciona excelentes propiedades hidrófugas. La humectabilidad del recubrimiento se determinó de acuerdo con la "Práctica estandarizada para la humectabilidad superficial de recubrimientos, sustratos y pigmentos por la medición del ángulo de contacto por avance", conocida norma industrial, por ejemplo, ASTM D7334-08(2013): Práctica estandarizada para la humectabilidad superficial de recubrimientos, sustratos y pigmentos por la medición del ángulo de contacto por avance, American Society for Testing and Materials (ASTM International). Esta práctica cubre las mediciones del ángulo de contacto cuando se aplica una gota de líquido a una superficie recubierta. La prueba se realizó usando el siguiente procedimiento: sobre el material recubierto se aplicó una gota de agua DI (desionizada), se tomó una fotografía usando un microscopio y se determinó el ángulo de contacto de la gota de agua DI y la superficie recubierta usando un transportador. Preferiblemente, el producto recubierto tiene un alto valor de ángulo de contacto que indica propiedades repelentes al agua (por ejemplo, al menos aproximadamente 45°).

La termorresistencia de los productos metálicos divulgados es excelente. La termorresistencia del producto metálico está limitada por la sensibilidad del metal subyacente y no de la capa similar al vidrio. Los productos metálicos se pueden mantener en un horno a 370 °C por más de ocho horas. Por lo tanto, en una realización, el producto metálico puede tener una termorresistencia ampliada de hasta aproximadamente 350 °C, hasta aproximadamente 500 °C, hasta aproximadamente 700 °C, o hasta aproximadamente el punto de fusión del sustrato metálico.

El producto metálico de la presente divulgación también proporciona ventajas más allá de la resistencia a altas temperaturas. Por ejemplo, muchos metales tienen resistencia a la corrosión o dureza inherentes, por ejemplo, el acero inoxidable, el titanio y otros metales divulgados en la presente. El recubrimiento de estas superficies metálicas aporta otras propiedades mejoradas. Por ejemplo, la apariencia general de una superficie metálica se degradará en condiciones ambientales normales cuando se acumulen contaminantes, por ejemplo, hollín, suciedad, etc., en los poros de un recubrimiento superficial o dentro de los mismos.

Los aceites residuales de huellas dactilares y contaminantes son problemáticos. Eliminar estas contaminaciones por limpieza es a menudo un reto, incluso en superficies de óxido relativamente lisas, porque los aceites y contaminantes se acumulan en los poros microscópicos de la superficie metálica. El recubrimiento de estos materiales con el producto de la presente divulgación mejora el mantenimiento de estas superficies, por ejemplo, facilitando la limpieza, en parte porque la superficie de la capa similar al vidrio es mucho más lisa. Los óxidos metálicos tienen poros del tamaño de micras, mientras que las capas similares al vidrio tienen poros varios órdenes de magnitud más pequeños, del orden de nanómetros. Un recubrimiento de este tipo se podría aplicar, por ejemplo, a diseños arquitectónicos, esculturas y superficies reflectantes tales como reflectores solares.

Como se ha demostrado en la divulgación anterior y se expone con más detalle en los ejemplos siguientes, la capa similar al vidrio divulgada sobre un producto metálico proporciona además un producto metálico con una superficie que es más lisa que las capas de óxido metálico, tiene poros más pequeños en comparación con la capa de óxido metálico, y también es más uniforme y plana que la capa de óxido metálico.

Productos metálicos

La presente invención proporciona un producto que comprende un metal o una aleación metálica que tiene un recubrimiento realizado de acuerdo con un método descrito en la presente. Por consiguiente, la invención proporciona un producto metálico o de aleación metálica recubierto que se obtiene u obtiene por un método descrito en la presente. El producto metálico o de aleación metálica recubierto puede ser un componente de un producto complejo.

El producto de acuerdo con esta invención se puede usar en aplicaciones interiores/exteriores tales como accesorios arquitectónicos, piezas de automóviles, piezas aeroespaciales, componentes marinos, componentes de bicicletas, piezas de motocicletas, piezas de vehículos de transporte pesado (incluidos camiones, trenes y raíles), componentes militares, espejos, componentes de paisajes urbanos (por ejemplo, farolas y señales exteriores), muebles, electrodomésticos (por ejemplo, frigoríficos, lavadoras, secadoras de ropa, lavavajillas, cocinas, electrodomésticos de sobremesa (por ejemplo, batidoras, licuadoras, tostadoras, arroceras)), componentes de energía solar (por ejemplo, reflectores y colectores), productos de consumo y piezas relacionadas (por ejemplo, teléfonos móviles y componentes informáticos), intercambiadores de calor, instrumentos y herramientas médicos, y/o componentes de producción de petróleo y gas (por ejemplo, tubos en espiral); en donde el sustrato se considera generalmente el accesorio o la pieza y la capa de óxido y el vidrio de silicato recubren el accesorio o la pieza. Los accesorios y piezas arquitectónicas incluyen material para o artículos que se seleccionan de marcos de ventanas, adornos de ventanas, puertas, revestimientos, espejos, reflectores, carcasas de lámparas, bisagras, manijas, piezas de muebles incluyendo mesas o patas de sillas, asientos o tapas, soportes, rieles, barandillas y/o herrajes. Las piezas de automóviles incluyen elementos de la carrocería y/o de las ruedas de los vehículos, como, por ejemplo, barras/barras de techo, embellecedores de ventanas, embellecedores de residuos, estribos/barras laterales/estribas, embellecedores de puertas, embellecedores de faros, manillas de puertas,

colectores de escape, reflectores, tapas de tapones de combustible, alerones, cubiertas de montantes, placas antirrayado de manillas de puertas, antenas, marcas/emblemas, viseras de ventanas, embellecedores de altavoces, tapacubos, llantas, tuercas de orejeta, piezas de motor (por ejemplo, pistones, bloques, ejes, levas, poleas, carcasas y cubiertas) y/o piezas de escape (por ejemplo, tubos/tuberías de escape, silenciadores, tapas de convertidores, abrazaderas y cubiertas). g. pistones, bloques, ejes, levas, poleas, carcasas y cubiertas), y/o piezas de escape (por ejemplo, tubos/tuberías de escape, silenciadores, cubiertas de convertidores, abrazaderas, colgadores y tubos de escape). Las piezas aeroespaciales incluyen, por ejemplo, cubiertas de motor, paneles, hélices, alas, aletas, elevadores y capós. Los componentes marinos incluyen, por ejemplo, cascos, mástiles, botavaras, poleas, cabrestantes, arados, esparcidores, barras de agarre, tensores, puntales, embellecedores de escotilla y/o remolques. Los componentes de la bicicleta incluyen, por ejemplo, cuadros, postes, tubos, manillares, llantas, palancas, cambios y/o bujes. Las piezas de moto incluyen, por ejemplo, ruedas, tubos de suspensión, basculantes, piezas de motor, piezas de escape y embellecedores.

También se proporciona un método para preparar un artículo recubierto que comprende aplicar (o fijar o adherir) un metal recubierto o un producto de aleación metálica a dicho artículo. Dicho método puede comprender proporcionar un componente de un artículo que comprenda un metal o una aleación metálica recubiertos de acuerdo con un método descrito en la presente, y la aplicación (o fijación o adhesión) del componente recubierto al artículo, o la incorporación de dicho componente recubierto al artículo. El artículo se puede considerar un artículo con un componente recubierto. El componente se puede recubrir de acuerdo con un método descrito en la presente, ya sea antes o después de aplicar (o fijar o adherir) el componente al artículo.

También se proporciona un método de recubrimiento de un producto que comprende un componente metálico o de aleación metálica, en donde el componente metálico o de aleación metálica del producto se recubre de acuerdo con un método descrito en la presente.

También se proporcionan productos recubiertos obtenidos por tales métodos.

Los atributos preferidos para los aspectos segundo y subsecuentes de la invención son los proporcionados para el primer aspecto de la invención *mutatis mutandis*.

Ejemplos

A modo de ejemplo y sin limitación, las muestras de prueba, preparadas como se indica a continuación, son ilustrativas de varias realizaciones de la presente divulgación e ilustran además las pruebas experimentales efectuadas. La solución acuosa de silicato de metal alcalino descrita en la presente puede ser una solución de borosilicato alcalino que contiene una mezcla de contraiones metálicos de sodio y litio.

Los boratos pueden ser cualquier compuesto de borato que sea soluble y estable en agua. Preferiblemente, el borato es bórax, también conocido como borato de sodio, o tetraborato de sodio, típicamente con diez moléculas de solvato, es decir, el decahidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). También son aceptables otros hidratos de tetraborato de sodio, así como otras fuentes de boro que produzcan borato en el agua. Aunque el bórax es el borato más comúnmente usado, cualquier compuesto de borato que produzca un vidrio de borosilicato en combinación con silicatos es aceptable, siempre que se pueda formar una solución acuosa estable. En un ejemplo, la solución acuosa de silicato contiene 13,0 % de SiO_2 , 1,7 % de Na_2O , 1,2 % de Li_2O , 1,1 % de B_2O_3 y 83,0 % de H_2O en peso, tiene un peso específico de 1,136 aproximadamente. Antes de usarla, la solución se filtró a través de un filtro de 1,2 mm y se mantuvo a 20 °C. Se usaron los siguientes procedimientos generales para producir las muestras de prueba:

Las pruebas de los componentes se realizaron en:

(A) placas laminadas de una aleación de titanio que contiene: 99,1 % de Ti, 0,5 % de Al y 0,4 % de Si. Las placas de prueba median aproximadamente 150 mm por 75 mm,

(B) placas de fundición de acero inoxidable, tipo 304L (1,4307) que contienen: 0,020 % de C, 0,40 % de Si, 1,55 % de Mn, 0,031 % de P, 0,002 % de S, 18,1 % de Cr, 8,1 % de Ni, 0,057 % de N y el resto de Fe. Las placas de prueba median aproximadamente 150 mm por 75 mm,

(C) placas de fundición de acero inoxidable, tipo 316L (1,4404) que contienen: 0,0,023 % de C, 0,44 % de Si, 0,88 % de Mn, 0,032 % de P, < 0,001 % de S, 17,0 % de Cr, 10 % de Ni, 2,03 % de Mo, 0,040 % de N y el resto de Fe. Las placas de prueba median aproximadamente 150 mm por 60 mm,

(D) placas fabricadas con una aleación de titanio que contiene un máximo de: 0,08 % de C, 0,03 % de N, 0,250 % de O, 0,30 % de Fe, 0,015 % de H, 0,40 % de otros elementos y el resto de Ti. Las placas de prueba median aproximadamente 150 mm por 75 mm,

(E) placas de acero inoxidable, tipo 316L (1,4404) que contienen: 0,0,023 % de C, 0,44 % de Si, 0,88 % de

Mn, 0,032 % de P, < 0,001 % de S, 17,0 % de Cr, 10 % de Ni, 2,03 % de Mo, 0,040 % de N y el resto de Fe. Las placas de prueba medían aproximadamente 43 mm por 43 mm,

- 5 (F) placas de acero inoxidable, tipo 316L (1,4404) que contienen: 0,0,023 % de C, 0,44 % de Si, 0,88 % de Mn, 0,032 % de P, < 0,001 % de S, 17,0 % de Cr, 10 % de Ni, 2,03 % de Mo, 0,040 % de N y el resto de Fe. Las placas de prueba medían aproximadamente 83 mm por 83 mm.

Pretratamiento de la superficie: El material se sometió a uno de los siguientes procedimientos:

- 10 i. pulido mecánico; o
- ii. chorreado abrasivo (chorreado con granalla de arena); o
- 15 iii. chorreado abrasivo (chorreado con grano de acero de carbón); o
- iv. chorreado abrasivo (chorreado con granalla de acero inoxidable).

Eliminación de la capa de óxido: Las placas se sometieron a uno de los siguientes procedimientos para eliminar la capa de óxido existente (antigua):

- 20 (A) la placa se desengrasó (en solución alcalina) y posteriormente se decapó en una mezcla de ácidos compuesta por 15 % v/v de ácido nítrico al 70 % y 1,5 % v/v de ácido fluorhídrico al 60 % por 20 minutos a temperatura ambiente (20 °C). La muestra decapada se enjuagó posteriormente dos veces con agua desionizada. De este modo se obtenía una capa de metal limpia, sin manchas ni contaminación, que se transportaba en la forma metálica; o
- 25

- (B) la eliminación de una capa de óxido existente se llevó a cabo por chorreado abrasivo ya realizado en el paso previo al tratamiento. La muestra se enjuagó posteriormente con agua desionizada. De este modo se obtuvo una capa de metal limpia, sin manchas ni contaminación, transportada sobre la forma metálica.
- 30

Pasivación: Una vez eliminada la capa de óxido, las muestras de prueba se pasivaron usando uno de los procedimientos siguientes:

- 35 (A) con un tiempo de pasivación de 30 minutos a temperatura ambiente (20 °C) en 22,5 % v/v de ácido nítrico al 70 %; o
- (B) con un tiempo de pasivación de 30 minutos a temperatura ambiente (20 °C) en ácido cítrico al 7 % p/v; o
- 40 (C) se deja secar al aire por 15 minutos a temperatura ambiente (20 °C).

Recubrimiento: Las muestras de prueba se recubrieron con solución acuosa de silicato por inmersión, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rodillo para obtener un grosor de recubrimiento de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm (ver la Figura 5).

- 45 Preferiblemente, las muestras de prueba se sumergieron en la solución acuosa de silicato por tres minutos (a una temperatura de 20 °C). La solución acuosa de silicato era la solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente.

Polimerización y curado: las muestras de prueba recubiertas se sometieron a temperaturas elevadas para polimerizar y curar los recubrimientos de silicato. Las temperaturas se pueden aplicar por horno estándar, de convección o IR. Los tiempos de curado (tiempo sometido a temperaturas elevadas) fueron de tres minutos en horno IR.

50

Las muestras de prueba se sometieron a las siguientes pruebas: una prueba CASS de 24 horas, una prueba CASS de 48 horas, una prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a altas temperaturas, una prueba de medición de la adherencia por cinta, una prueba de resistencia al agua de recubrimientos en condiciones de humedad relativa del 100 %, una prueba de resistencia al agua de recubrimientos por inmersión en agua y la "prueba de llama abierta".

55

La "prueba CASS" (pulverización de ácido acético-sal acelerada con cobre (Fog)) es una norma conocida del sector, es decir, ASTM B368- 09(2009): Método de prueba estandarizado para la pulverización de ácido acético-sal acelerada con cobre (Fog) (Prueba CASS), American Society for Testing and Materials (ASTM International). La "Prueba de evaluación de recubrimientos para servicio a alta temperatura" es una norma industrial conocida, es decir, ASTM D2485-18(2018): Métodos de prueba estandarizados para la evaluación de recubrimientos para servicio a altas temperaturas, método B, American Society for Testing and Materials (ASTM International). La "prueba de medición de la adherencia por cinta adhesiva" es una norma industrial conocida, por ejemplo, ASTM D3359-09(2009): Métodos de prueba estandarizados para medir la adherencia mediante la prueba de la cinta

60

65

adhesiva, método B, American Society for Testing and Materials (ASTM International). La "Prueba de resistencia al agua del recubrimiento en condiciones de humedad relativa del 100 %" es una norma industrial conocida, es decir, ASTM D2247- 02(2002): Práctica estandarizada para la prueba de la resistencia al agua de los recubrimientos en condiciones de humedad relativa del 100 %, American Society for Testing and Materials (ASTM International). La "Resistencia al agua de los recubrimientos usando la prueba de inmersión en agua" es una norma industrial conocida, es decir, ASTM D870-02(2002): Práctica estandarizada para la prueba de la resistencia al agua de los recubrimientos mediante inmersión en agua, American Society for Testing and Materials (ASTM International). La "prueba de llama abierta" consiste en flamear muestras de metales parcialmente recubiertos con un soplete de gas propileno hasta que se observen cambios de color en una zona no recubierta.

Tabla 1. Se proporcionan datos sobre la preparación de muestras comparativas de técnicas anteriores (muestras de referencia) a continuación:

Número de muestra	Nombre de la muestra	Granalla chorreado abrasivo de	Eliminación de la capa de óxido	Tipo pasivación de	Tipo recubrimiento de
Ti 7	206	Acero carbono de	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Ti 8	207	Acero carbono de	Ninguno	Ninguno	ABS ¹
SS 11	216	Acero carbono de	Ninguno	Ninguno	Ninguno
SS 12	217	Acero carbono de	Ninguno	Ninguno	ABS ¹
SS 13	1894	Arena	Ninguno	Ninguno	Ninguno
SS 14	1898	Arena	Ninguno	Ninguno	Ninguno
SS 15	1996	Arena	Ninguno	Ninguno	Ninguno

¹ Solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente.

Tabla 2. Se proporcionan datos sobre la preparación de las muestras divulgadas en la presente usando la solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente:

Número de muestra	Nombre de la muestra	Granalla chorreado abrasivo de	Eliminación de la capa de óxido	Tipo pasivación de	Tipo recubrimiento de
Ti 1	203	Acero inoxidable	Decapado	Secado	ABS ¹
Ti 2	204	Acero inoxidable	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹
Ti 3	205	Acero inoxidable	Decapado	Ácido cítrico	ABS ¹
Ti 4	208	Acero carbono de	Decapado	Secado	ABS ¹
Ti 5	209	Acero carbono de	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹
Ti 6	210	Acero carbono de	Decapado	Ácido cítrico	ABS ¹
SS 1	213	Acero inoxidable	Decapado	Secado	ABS ¹
SS 2	214	Acero inoxidable	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹
SS 3	215	Acero inoxidable	Decapado	Ácido cítrico	ABS ¹
SS 4	218	Acero carbono de	Decapado	Secado	ABS ¹
SS 5	219	Acero carbono de	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹
SS 6	220	Acero carbono de	Decapado	Ácido cítrico	ABS ¹
SS 7	1897	Arena	Chorreado con arena	Secado	ABS ¹
SS 8	1895	Arena	Chorreado con arena	Secado	ABS ¹
SS 9	1893	Arena	Chorreado con arena	Secado	ABS ¹
SS 10	1913	Arena	Chorreado con	Secado	ABS ¹ (Mitad ²)

			arena		
--	--	--	-------	--	--

¹ Solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente.

² Solamente se recubrió la mitad de la muestra para realizar la “prueba de llama abierta”.

Como se ha indicado anteriormente, las muestras SS 7 a SS 10 fueron sometidas a un “pretratamiento” y a la eliminación de la capa de óxido existente por un único paso de chorreado con arena.

Tabla 3. Se proporcionan los resultados de las pruebas de todas las muestras:

Número de muestra	Nombre de la muestra	Prueba CASS de 24 horas	Prueba CASS de 48 horas	Evaluación de recubrimientos para pruebas de servicio a alta temperatura	Medición de la adherencia por la prueba de la cinta adhesiva	Resistencia al agua del recubrimiento en una prueba de humedad relativa de 100 %	Resistencia al agua del recubrimiento usando la prueba de inmersión en agua	“prueba de llama abierta”
Ti 1	203	P	P	P	P	P	P	P
Ti 2	204	P	P	P	P	P	P	P
Ti 3	205	P	P	P	P	P	P	P
Ti 4	208	P	P	P	P	P	P	P
Ti 5	209	P	P	P	P	P	P	P
Ti 6	210	P	P	P	P	P	P	P
Ti 7	206	F	F	F*	-	F*	F*	F
Ti 8	207	F	F	F*	-	F*	F*	F
SS 1	213	P	P	P	P	P	P	P
SS 2	214	P	P	P	P	P	P	P
SS 3	215	P	P	P	P	P	P	P
SS 4	218	P	P	P	P	P	P	P
SS 5	219	P	P	P	P	P	P	P
SS 6	220	P	P	P	P	P	P	P
SS 7	1897	P	-	-	-	-	-	-
SS 8	1895	-	P	-	-	-	-	-
SS 9	1893	-	-	-	-	-	P	-
SS 10**	1913	-	-	-	P	-	-	P
SS 11	216	F	F	F*	-	F*	F*	F
SS 12	217	F	F	F*	-	F*	F*	F
SS 13	1894	F	-	-	-	-	-	-
SS 14	1898	-	F	-	-	-	-	-
SS 15	1996	-	-	-	-	-	F	-
SS 10***	1913	-	-	-	-	-	-	F

En donde:

“F” equivale a fracaso.

“P(-)” equivale a un pequeño cambio de apariencia.

“P” equivale a ningún cambio en la apariencia visual.

“**” indica que las pruebas se llevaron a cabo para evaluar el recubrimiento, sin embargo, las muestras en bruto se valoraron para su comparación.

“***” las pruebas se llevaron a cabo en la mitad recubierta.

“****” las pruebas se llevaron a cabo en la mitad sin recubrimiento.

La prueba de humectabilidad del recubrimiento se determinó de acuerdo con la “Práctica estandarizada para la humectabilidad superficial de recubrimientos, sustratos y pigmentos por la medición del ángulo de contacto por avance” (American Society for Testing and Materials, ASTM International) D7334-08(2013) y se realizó en muestras de acero inoxidable.

Eliminación de la capa de óxido: la muestra preparada para la prueba se desengrasó (en solución alcalina) y

posteriormente se decapó en una mezcla de ácidos compuesta por 15 % v/v de ácido nítrico al 70 % y 1,5 % v/v de ácido fluorhídrico al 60 % por 5 minutos a temperatura ambiente (20 °C). La muestra decapada se enjuagó posteriormente dos veces con agua desionizada. De este modo se obtuvo una capa de metal limpia, sin manchas ni contaminación, portadora de la forma metálica.

Pasivación: después de las pruebas de decapado, las muestras se pasivaron con un tiempo de pasivación de 30 minutos a temperatura ambiente (20 °C) en 22,5 % v/v de ácido nítrico al 70 %.

Recubrimiento: las muestras de prueba pasivadas con la capa de óxido natural eliminada se recubrieron con una solución acuosa de silicato por inmersión, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por rodillo para obtener un grosor de recubrimiento de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm (ver la Figura 5).

Preferiblemente, las muestras de prueba se sumergieron en la solución acuosa de silicato por tres minutos (a una temperatura de 20 °C). La solución acuosa de silicato era la solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente.

Polimerización y curado: las muestras de prueba recubiertas se sometieron a temperaturas elevadas para polimerizar y curar los recubrimientos de silicato. Las temperaturas se pueden aplicar por horno estándar, de convección o IR. El curado se realizó por uno de los métodos siguientes.

(A) exposición a temperatura elevada lo que se consiguió colocando las muestras en el horno de convección ajustado a una de las siguientes temperaturas: 120 °C, 200 °C, 230 °C y 300 °C.

(B) exposición a radiación IR por tres minutos.

La humectabilidad de las muestras recubiertas se determinó posteriormente de acuerdo con la "Práctica estándar para la humectabilidad superficial de recubrimientos, sustratos y pigmentos por la medición del ángulo de contacto de avance" ASTM D7334- 08(2013). Posteriormente, se determinaron los ángulos humectantes de todas las muestras, que se han ordenado de forma ascendente y se representan por equivalencias dadas, en donde 1- es el mayor ángulo de contacto, 5- el menor ángulo de contacto.

Tabla 4. Se proporcionan datos sobre la preparación de muestras comparativas de técnicas anteriores (muestras de referencia) a continuación:

Número de muestra	Nombre de la muestra	Granalla de chorreado abrasivo	Eliminación de la capa de óxido	Tipo de pasivación	Tipo de recubrimiento	Temperatura de curado/ Método de curado
SS 16	1907	Ninguno	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹	120 °C
SS 17	1908	Ninguno	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹	200 °C
SS 18	1909	Ninguno	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹	230 °C
SS 19	1911	Ninguno	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹	300 °C
SS 20	1912	Ninguno	Decapado	Ácido nítrico	ABS ¹	IR

¹ Solución alcalina de borosilicato descrita anteriormente.

Tabla 5. Se proporcionan los resultados de las pruebas de todas las muestras:

Número de muestra	Equivalente del ángulo de contacto (del agua desionizada y la superficie recubierta)
SS 16	5 - la muestra presenta el ángulo de contacto más pequeño
SS 17	4 - la muestra presenta un ángulo de contacto pequeño
SS 18	3 - la muestra presenta un mayor ángulo de contacto
SS 19	2 - la muestra presenta un mayor ángulo de contacto
SS 20	1 - la muestra presenta el mayor ángulo de contacto

La diferencia de humectabilidad también se puede determinar por visualización, para lo cual se colocaron gotas de agua desionizada sobre cada muestra y se tomaron fotografías para demostrar las diferencias (ver la Figura 6).

Aunque las muestras de titanio y acero inoxidable que fueron recubiertas con la solución alcalina de borosilicato en ausencia de eliminación de una capa de óxido y pasivación pueden tener un buen rendimiento, se espera que las muestras de calidad de laboratorio tengan un buen rendimiento. Sin embargo, en la práctica, cualquier metal o aleación metálica a los que se vaya a aplicar la presente invención no serían de calidad de laboratorio y requerirían el proceso combinado de decapado y pasivado según la presente invención, más el recubrimiento de ABS, para proporcionar metales o aleaciones metálicas recubiertas con propiedades superiores.

Como se ha demostrado anteriormente, el método de curado puede influir en la hidrofobicidad de las muestras. El

- curado del recubrimiento por horno de infrarrojos produce un producto final con propiedades hidrofóbicas mejoradas. Sin embargo, el curado del recubrimiento por calentamiento también puede proporcionar un producto con propiedades hidrofóbicas mejoradas. Cuando el recubrimiento se cura usando una temperatura de al menos 230 °C, las propiedades hidrofóbicas del producto recubierto mejoran claramente. El aumento de la temperatura de curado a 300 °C incrementa aún más la hidrofobicidad del producto. Sin embargo, no siempre es necesario curar a temperaturas tan elevadas para obtener productos metálicos recubiertos con excelentes propiedades. Por ejemplo, el curado a una temperatura de 200 °C sigue proporcionando a los productos metálicos recubiertos un excelente recubrimiento anticorrosivo, como se ha demostrado anteriormente.
- 10 Los métodos de la presente invención proporcionan varias ventajas sobre los métodos de las técnicas anteriores. Como se demuestra en los ejemplos anteriores, los métodos de la presente invención proporcionan materiales recubiertos que son altamente duraderos y resistentes a la corrosión, al agua, al calor y a la contaminación atmosférica. Además, los métodos de la presente invención son inesperadamente capaces de lograr materiales recubiertos con tales propiedades sin el uso de pasivación por anodización. Los métodos que comprenden la
- 15 formación de una capa de óxido por pasivación química o exposición a un ambiente gaseoso oxidante, tal como el aire, proporcionan un material con una apariencia mejorada, más natural, al tiempo que conservan la alta durabilidad y resistencia a la corrosión, al agua y al calor. Usar la combinación de eliminación de una capa de óxido existente y pasivación también proporciona un material con una superficie más lisa que es más fácil de mantener limpia, en comparación con los materiales que han sido pasivados por anodización. La obtención de materiales
- 20 recubiertos que protegen contra la oxidación a alta temperatura manteniendo un aspecto natural es una ventaja significativa de la presente invención que no comparten ninguno de los métodos de las técnicas anteriores.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un producto metálico o de aleación metálica recubierto, el proceso comprende:
proporcionar un sustrato metálico que se selecciona de aluminio, una aleación de aluminio, titanio, una aleación de titanio o acero inoxidable;
eliminar una capa de óxido existente del sustrato metálico por decapado, limpieza mecánica o una combinación de ambos;
formar una nueva capa de óxido en la superficie del sustrato metálico poniendo en contacto el sustrato metálico con una solución pasivante que comprenda un ácido que se selecciona del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, peróxido de hidrógeno, o bicromato de sodio, o cualquier combinación de los mismos, y/o exponiendo el sustrato metálico a un ambiente oxidante gaseoso por un período de hasta 48 horas;
aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la capa de óxido del sustrato metálico; y
curar el recubrimiento aplicado sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:
 - a) calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o
 - b) exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa de silicato comprende SiO₂, M₂O, y opcionalmente B₂O₃, en donde M se selecciona de Li, Na, K, y una mezcla de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde la capa de óxido existente se elimina por chorreado abrasivo y la nueva capa de óxido se forma al exponer el metal o la aleación metálica al aire por un máximo de aproximadamente 48 horas, preferiblemente por un máximo de aproximadamente 24 horas.
4. El proceso de la reivindicación 3, que comprende además un paso de lavado del sustrato metálico antes de aplicar el recubrimiento de solución acuosa de silicato.
5. El proceso de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde la capa de óxido existente se elimina del sustrato metálico por decapado usando una solución ácida de decapado que comprende ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno, o una combinación de los mismos, preferiblemente en donde la solución de decapado comprende ácido nítrico y/o ácido fluorhídrico.
6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la solución ácida de decapado comprende 10-20 % v/v (150-300 g/L) de ácido nítrico al 70 % y de 1-2 % v/v (12-24 g/L) de ácido fluorhídrico al 60 %, opcionalmente en donde la solución ácida de decapado comprende 15 % v/v (225 g/L) de ácido nítrico al 70 %, y 1,5 % v/v (18 g/L) de ácido fluorhídrico al 60 %, preferiblemente en donde la solución ácida de decapado tiene una relación porcentual de ácido nítrico a ácido fluorhídrico de 10:1.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en donde el decapado se lleva a cabo por al menos 1 minuto a una temperatura de al menos 15 °C.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 7, en donde la solución pasivante comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 % de ácido cítrico o de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 % v/v de ácido nítrico al 70 %, preferiblemente en donde la pasivación se lleva a cabo por al menos 3 minutos a una temperatura de 15 °C a 80 °C.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 8, en donde la pasivación se lleva a cabo usando:
 - a) 20-25 % v/v de solución de ácido nítrico al 70 % a temperatura ambiente por un mínimo de 30 minutos;
 - b) 20-25 % v/v de solución de ácido nítrico al 70 % calentada a 45-60 °C por un mínimo de 20 minutos;
 - c) 4-1 % p/v de solución de ácido cítrico a una temperatura de 20-50 °C por un mínimo de 20 minutos;
 - d) 4-10 % p/v de solución de ácido cítrico a una temperatura de 50-60 °C por un mínimo de 10 minutos;
 - e) 4-10 % p/v de solución de ácido cítrico a una temperatura de 60-70 °C por un mínimo de 4 minutos;
 - f) 22,5 % v/v de solución de ácido nítrico al 70 % a temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos;

o

g) 7 % p/v de solución de ácido cítrico a temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos.

- 5 10. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en donde el paso de formar una nueva capa de óxido en la superficie del sustrato metálico comprende exponer el sustrato metálico a un ambiente oxidante gaseoso por aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos a una temperatura de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C.
- 10 11. El proceso de la reivindicación 1, que comprende:
limpiar la superficie del sustrato metálico;
eliminar una capa de óxido existente del sustrato metálico por decapado usando una solución ácida de decapado compuesta por ácido nítrico y ácido fluorhídrico con un pH de aproximadamente 1;
15 formar una capa de óxido en la superficie del sustrato metálico usando una solución pasivante química que comprende ácido nítrico o ácido cítrico y tiene un pH de aproximadamente 1;
20 aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato al sustrato metálico, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 13, comprende SiO₂, M₂O, y B₂O₃, en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO₂ a M₂O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2,0 y una relación de SiO₂ a B₂O₃ de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1; y
25 curar la solución de silicato sobre la capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de silicato al:
calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 200 °C; o
exponer la capa pasiva recubierta a una fuente de infrarrojos.
30 12. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en donde el método comprende calentar la capa pasiva recubierta a una temperatura de al menos 230 °C.
13. El proceso de la reivindicación 1, que comprende:
35 eliminar la capa de óxido existente en el metal o aleación metálica por chorreado abrasivo;
lavar el metal o la aleación de metales chorreados;
40 exponer el metal o la aleación metálica al aire por un máximo de 48 horas a temperatura ambiente para formar una nueva capa de óxido en la superficie del metal o la aleación metálica;
aplicar un recubrimiento de una solución acuosa de silicato a la nueva capa de óxido metálico o de aleación metálica, en donde la solución acuosa de silicato tiene un pH de 10 a 13, que comprende SiO₂, M₂O, y
45 opcionalmente B₂O₃, en donde M se selecciona de Li, Na, K, o una mezcla de los mismos, y tiene una relación de SiO₂ a M₂O de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 2 y, si B₂O₃ está presente, una relación de SiO₂ a B₂O₃ de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1;
curar el recubrimiento aplicado sobre la nueva capa de óxido para proporcionar una capa de recubrimiento de
50 silicato al:
calentar el recubrimiento a una temperatura de al menos 200 °C; o
exponer el recubrimiento a una fuente de infrarrojos.
55 14. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en donde el método comprende un paso de limpieza de la superficie del metal o de la aleación metálica antes de eliminar una capa de óxido existente, y el paso de limpieza comprende la eliminación de cualquier grasa de la superficie del metal o de la aleación metálica.
60 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el método comprende un paso de limpieza de la superficie del metal o de la aleación metálica, y el paso de limpieza comprende un tratamiento abrasivo de la superficie del metal o de la aleación metálica, por ejemplo, chorreado con arena de la superficie del metal o de la aleación metálica.

DIBUJOS

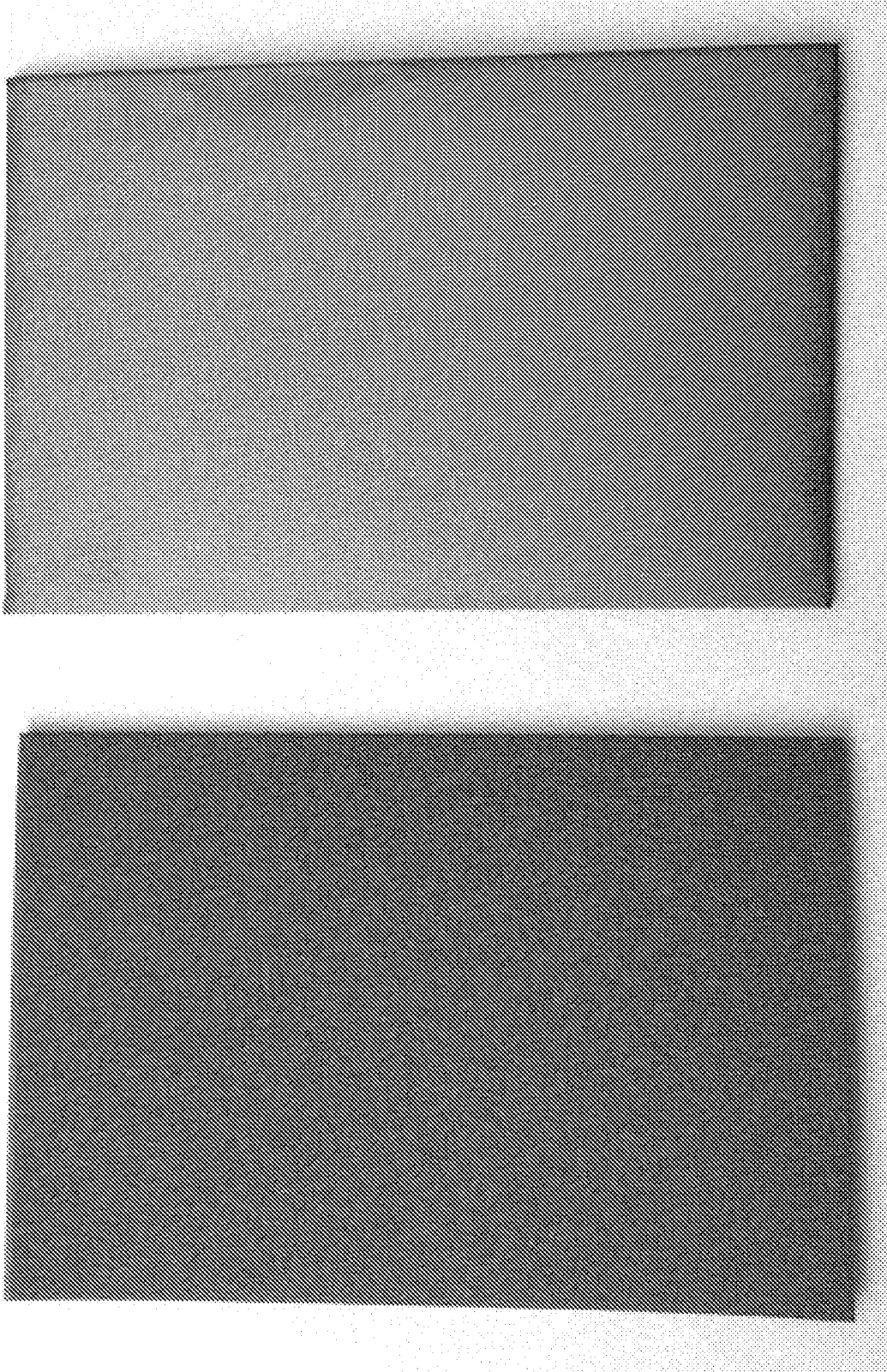


Figura 1

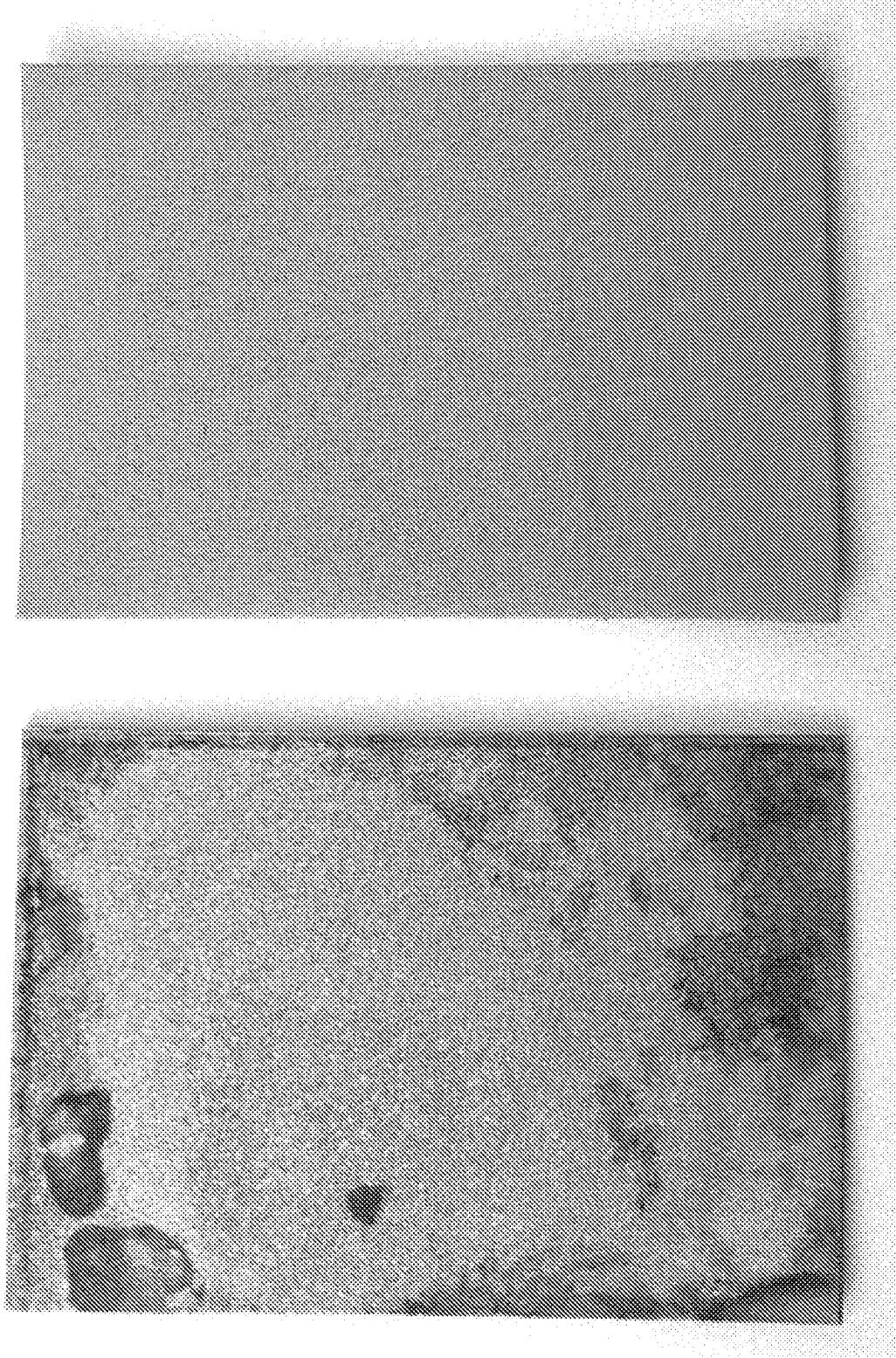


Figura 2

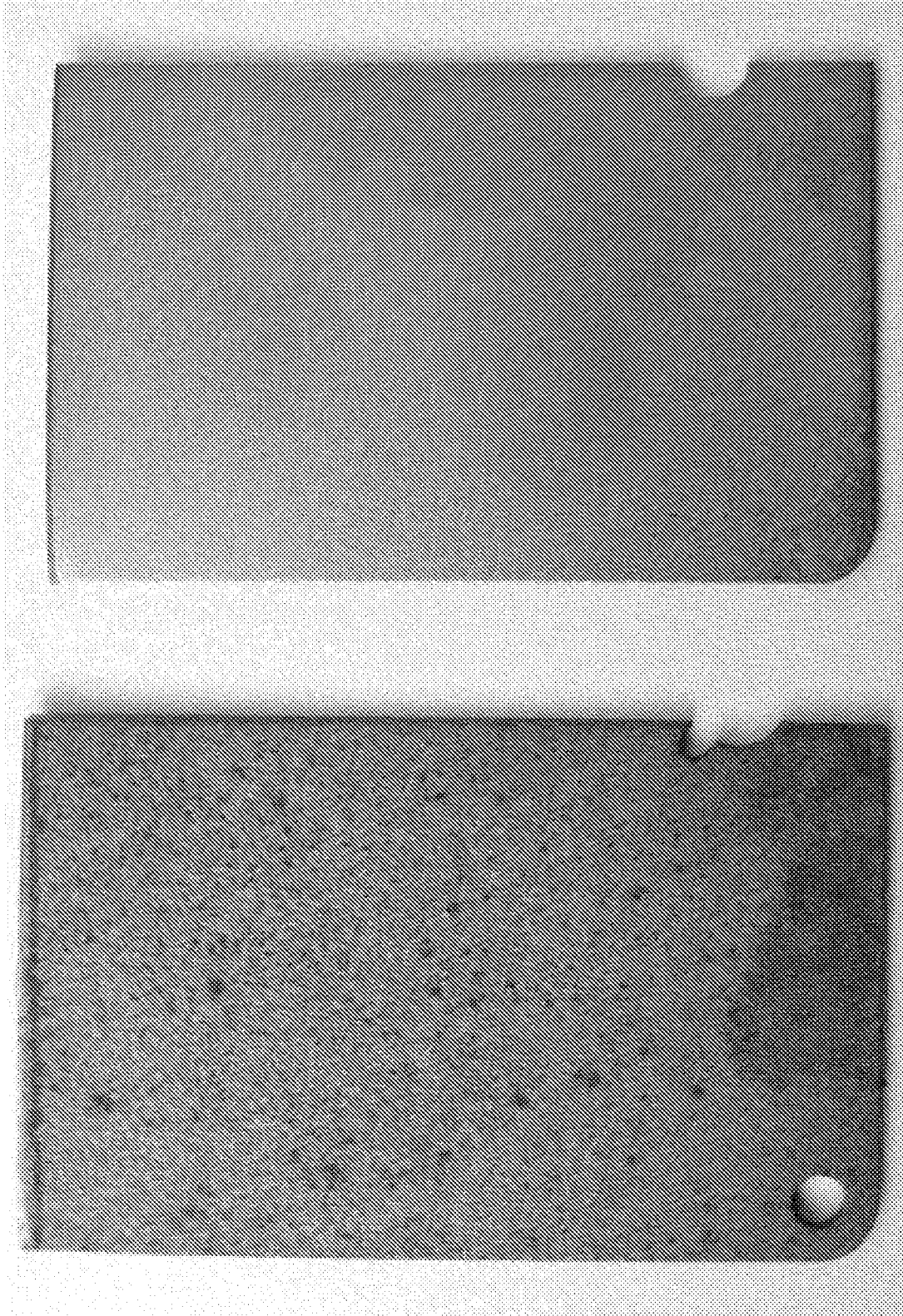


Figura 3

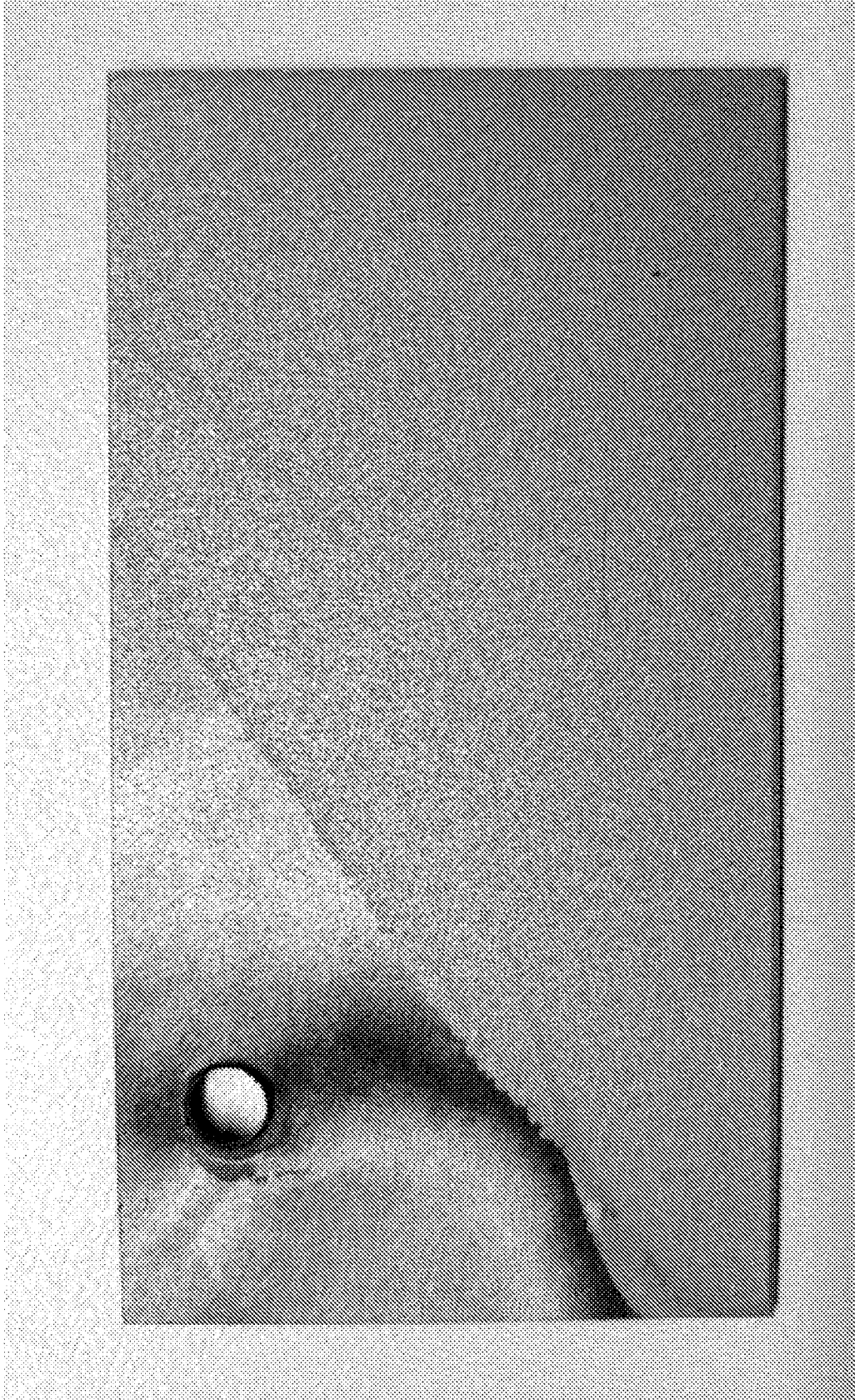


Figura 4

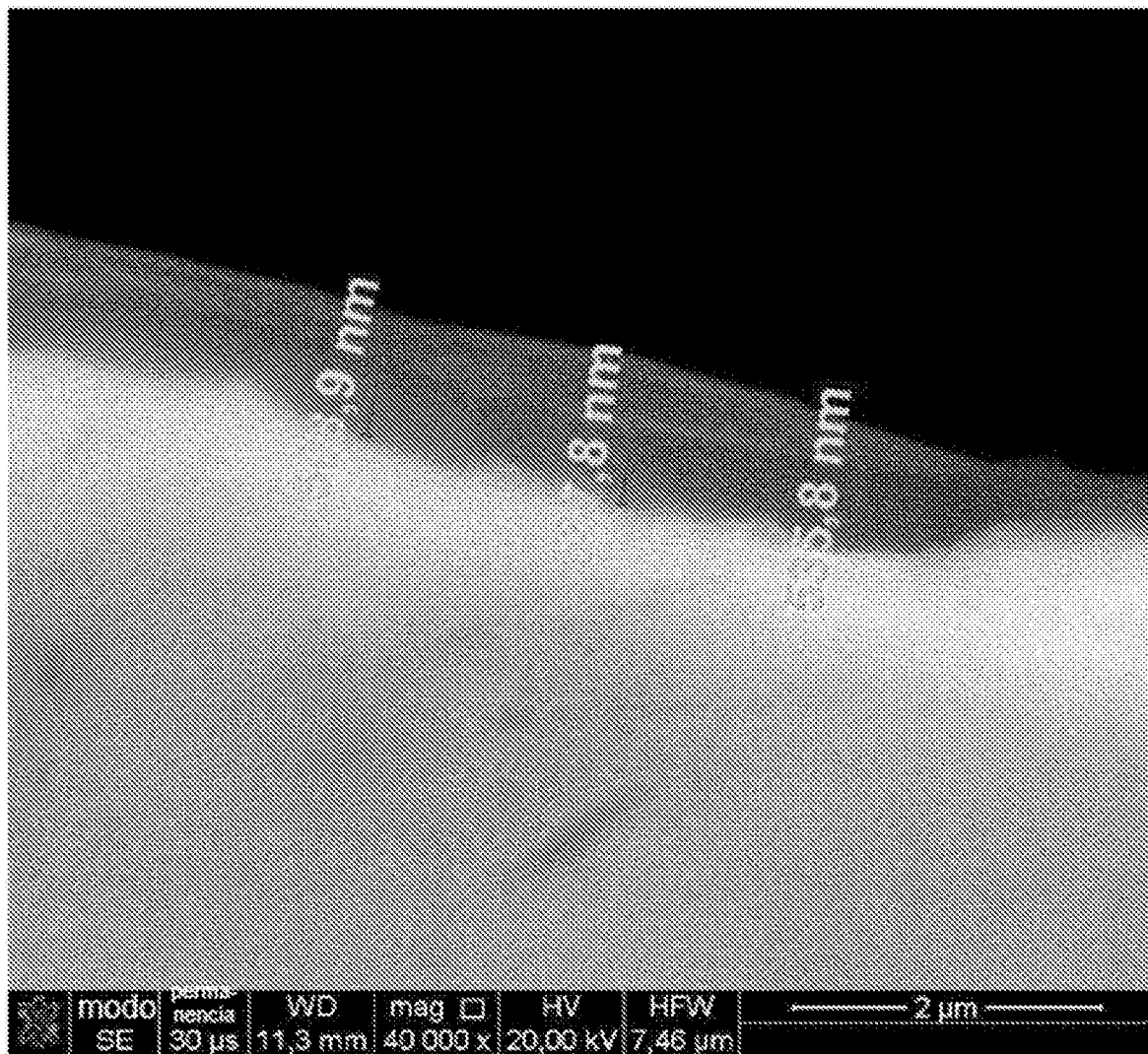


Figura 5

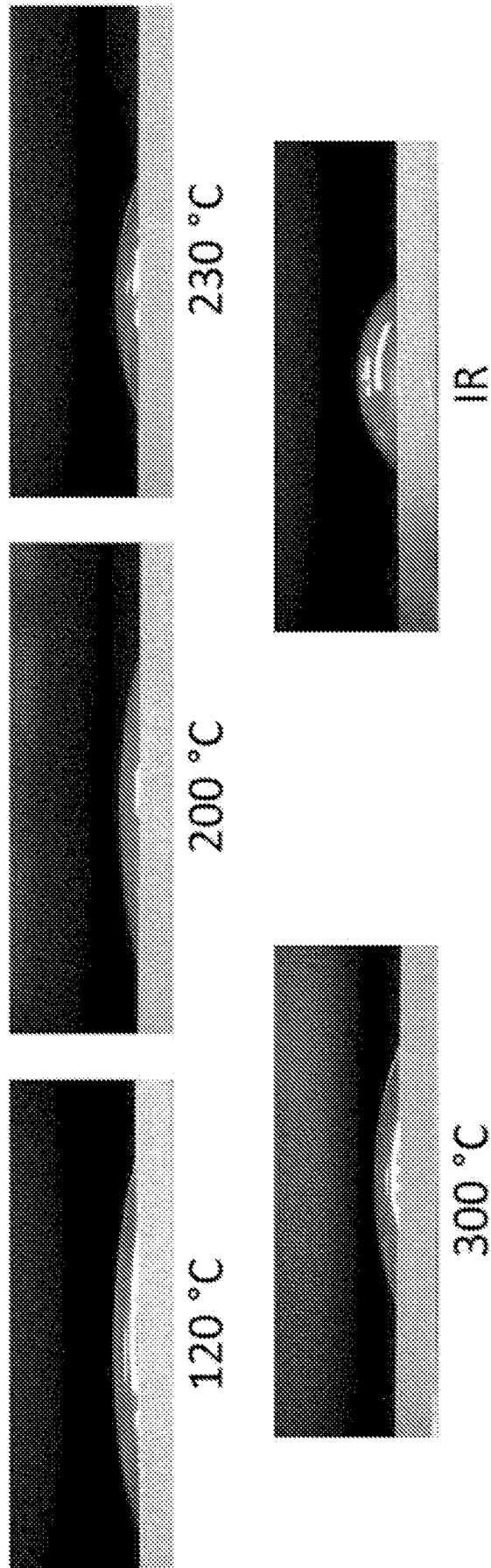


Figura 6