



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 185 449**

② Número de solicitud: 200001745

⑤ Int. Cl.7: **C23C 22/00**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **13.07.2000**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2003**

Fecha de la concesión: **09.07.2004**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
20.11.2002

④ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2004**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.08.2004

⑦ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
c/ Serrano, nº 117
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **Gallardo Serra, Ivonne Janet;
Germán Galliano, Pablo;
Moreno Botella, Rodrigo y
Durán Carrera, Alicia**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Recubrimientos híbridos-orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste y procedimiento para su producción a partir de suspensiones sol-gel con partículas vítreas o cerámicas sobre sustratos metálicos.**

⑤ Resumen:

Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste y procedimiento para su producción a partir de suspensiones sol-gel con partículas vítreas o cerámicas sobre sustratos metálicos.

Esta patente presenta recubrimientos cerámicos y/o vítreos protectores, obtenidos a partir de suspensiones estables de soluciones híbridas sol-gel de alcóxidos y alquilalcóxidos, catalizadas en medio ácido, y con concentraciones entre 1 y 40% de partículas vítreas o cerámicas insolubles, de geometría diversa y cuyos tamaños están entre 1 y 10 μ , y el proceso para su deposición sobre sustratos metálicos, lisos o rugosos. La incorporación de las partículas permite el aumento de la resistencia al desgaste y de la resistencia a la oxidación en medios gaseosos a alta temperatura, y a la corrosión en medios líquidos ácidos, básicos o salinos.

ES 2 185 449 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste y procedimiento para su producción a partir de suspensiones sol-gel con partículas vítreas o cerámicas sobre sustratos metálicos.

Sector de la técnica

Esta patente presenta recubrimientos cerámicos y/o vítreos resistentes a la corrosión, la oxidación y el desgaste, obtenidos a partir de suspensiones sol-gel y el proceso para su deposición sobre metales quedando circunscrita al sector de la ciencia de los materiales.

Estado de la técnica

El uso de metales está condicionado, en ciertas aplicaciones, por la agresividad del medio en el que deben desempeñarse, que implican, por ejemplo, corrosión, oxidación o desgaste.

Se han utilizado múltiples recubrimientos sintéticos para proteger la superficie de los metales y modificar sus características superficiales, que pueden ser clasificados en metálicos, poliméricos, inorgánicos y, los más recientes, recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos. En estos últimos, la incorporación estructural de grupos orgánicos en matrices inorgánicas permite obtener recubrimientos que combinan las ventajas de uno y otro tipo de material [Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **73** 681 (1985); Durán, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **25**, (1986) 395; Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 81; Innocenzi, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **3** (1994) 47; Oh et al. *J. Mater. Res.* **12** (1997) 1008].

La obtención de recubrimientos por el método sol-gel ha tenido un gran desarrollo en los últimos años, ya que presenta numerosas ventajas frente a otros métodos de preparación de películas delgadas, tales como una amplia variedad de composiciones, la sencillez del método de deposición, la unión química del recubrimiento al sustrato que deriva en alta adherencia y estabilidad química, la baja temperatura de sinterización etc. [Brinker, Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press Inc, 1990) 787, 839-880]. Estas propiedades, unidas a la baja difusividad del oxígeno [Durán y Morales, WO9724471 (1997); Lucas y Volpe, US5776565 (1998)], las buenas propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión [Izumi, *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 724; Wang et al., US5316855 (1994)], y para el caso de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos, su flexibilidad e hidrofobicidad controlable [Kron et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, (1994) 189], convierten a los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de base oxidica en excelentes candidatos para la protección anticorrosiva y modificación de las características superficiales de materiales metálicos [Kissel, US5158605 (1992); Izumi et al., *J. Mater. Sci. Letters* **12** (1993) 724; Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 443; Galliano et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998) 723].

Recientemente, se han desarrollado procedimientos de preparación de recubrimientos con el objeto de obtener mejores propiedades frente a la corrosión en distintos medios agresivos (salinos, básicos y ácidos) a distintas temperaturas y al desgaste. Básicamente se clasifican en:

- procesos de deposición multicapa [Chen et al. WO9748992 (1997); Nastasi et al. US5817326 (1998); Raychaudhuri et al. US5856018 (1999)]
- procesos que implican la incorporación de partículas de diversos tamaños al sol precursor [Mennig et al., *SPIE* **1758** (1992) 125; Schmidt, *SPIE* **1758** (1992) 396; Belleville et al., US5698266 (1997); Katagiri et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 2501].

En este último caso, la incorporación de materiales particulados en un sol híbrido en medio alcohólico es compleja y presenta problemas para tamaños de partícula mayores de 0,5 μm debido a la necesidad de aditivos estabilizantes y al requisito de mantener la reactividad y capacidad de gelificación del sol.

La presente invención se refiere a recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de base oxidica y al método para su preparación a partir de suspensiones preparadas mediante la incorporación de materiales particulados cerámicos y/o vítreos a soluciones sol-gel.

Mediante el procedimiento descrito se consiguen suspensiones estables en un amplio intervalo de concentraciones (1-40% de concentración en sólidos) para tamaños de partícula comprendidos entre 0.1-10 μm , superando ampliamente el intervalo en el que se presentaban problemas en el estado anterior de la técnica. De esta forma, se obtienen recubrimientos refractarios a temperaturas de sinterización inferiores

a 550°C, con mayores espesores que los descritos anteriormente para la técnica sol-gel, es posible adecuar el recubrimiento a sustratos con distintas rugosidades, y se logra una muy alta resistencia a la corrosión y al desgaste. Los recubrimientos son aplicados en una o más etapas sobre sustratos metálicos lisos o rugosos, por inmersión o pulverización. Los recubrimientos obtenidos presentan excelente homogeneidad, alta adherencia, alta resistencia a la corrosión electrolytica, a la oxidación a alta temperatura y al desgaste abrasivo, buena compatibilidad mecánica y térmica con el sustrato metálico, siendo estos resultados superiores a los obtenidos hasta el momento requiriendo además tratamientos térmicos más cortos y con temperaturas más bajas. Es un proceso simple, económico y aplicable a múltiples formas y tamaños de sustratos.

Descripción de las figuras

Figura 1. Curvas de polarización correspondientes al acero AISI316L recubierto con una suspensión preparada a partir del SOL A y conteniendo 10 % de partículas de vidrios sílico-sodocálcico industrial, sometidos a distintos tratamientos térmicos (30 minutos, 400°C, 500°C y 550°C) y sin recubrir como referencia. Los ensayos se llevaron a cabo en una solución acuosa de NaCl (3,56 %). El acero recubierto tratado a 500°C presenta la mayor resistencia a la corrosión.

Figura 2. Variación de la resistencia de polarización con el tiempo de inmersión del acero AISI316L recubierto con una suspensión preparada a partir del SOL A y conteniendo 10 % de partículas de vidrios sílico-sodocálcico industrial, sometidos a distintos tratamientos térmicos (30 minutos, 400°C, 500°C y 550°C) (RP para el acero sin recubrir, 10 minutos en NaCl 3.56 %, $3.5 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$). Se observa una mayor estabilidad para las capas híbridas tratadas a temperaturas de 400 y 500°C.

Figura 3. Variación del coeficiente de fricción con el número de ciclos para recubrimientos aplicados al acero AISI316L a partir de una suspensión preparada con el SOL A y conteniendo 10 % de partículas de vidrios sílico-sodocálcico industrial, sometidos a distintos tratamientos térmicos de sinterización (30 minutos, 400°C, 500°C y 550°C). El mejor comportamiento se manifiesta para las capas tratadas a mayor temperatura, que presentan menores valores de coeficiente de fricción y gran estabilidad durante el ensayo.

Figura 4. Curvas de polarización en NaCl 3,56 % para aceros AISI 316 con distintas rugosidades, recubiertos con suspensiones preparadas a partir del SOL A y con concentraciones de partículas de vidrios sílico-sodocálcico industrial (porcentaje en peso) de 10 % (para AISI 316 Ra \approx 1 2, tratamiento térmico de 30 minutos en N₂ a 500°C) y 25 % (para AISI 316 Ra \approx 3, tratamiento térmico 30 minutos en aire a 400°C) y sin recubrir como referencia (tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos). Se puede observar la mejora significativa en la resistencia a la corrosión del acero recubierto en ambos casos.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a recubrimientos protectores y funcionales aplicados sobre metal a partir de suspensiones estables obtenidas mediante la incorporación de materiales particulados a soluciones sol-gel.

Las soluciones se preparan a partir de alcóxidos metálicos, entre ellos alcóxidos terciarios metálicos, órgano-ortosilicatos, etóxidos metálicos, metóxidos metálicos, propóxidos metálicos, alquialcóxidos metálicos y mezclas que pueden incluir sales como nitratos, acetatos, citratos, etc. como precursores de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, B, P, y de elementos alcalinos y alcalinotérreos.

Las soluciones incluyen alquialcóxidos, esto es, compuestos en los que un grupo alquilo está unido al átomo de metal por enlace directo metal-carbono. Dichos enlaces no son hidrolizados y permanecen en la estructura del recubrimiento hasta temperaturas elevadas. Por tales motivos, se denomina a las soluciones precursoras híbridas, y los recubrimientos formados, recubrimientos híbridos. Esta característica implica un comportamiento intermedio entre el correspondiente a materiales inorgánicos (vítreos o cerámicos) y poliméricos y sus propiedades pueden variarse mediante la modificación de la cantidad y tipo de grupos orgánicos incorporados.

La selección del tipo y concentración de los materiales particulados incorporados a las soluciones híbridas depende de las características requeridas para la pieza recubierta.

La obtención de los recubrimientos involucra las siguientes etapas: 1) preparación de soles híbridos orgánico-inorgánicos de base oxídica; 2) preparación de suspensiones de materiales particulados de composición y tamaño variables en los soles obtenidos en 1); 3) selección y preparación de los sustratos; 4) deposición de los recubrimientos y 5) tratamiento térmico de las piezas recubiertas.

Los soles se preparan disolviendo los alcóxidos, alquilalcóxidos y sales seleccionados en un alcohol y agua destilada, en presencia de un catalizador. La concentración de agua depende de las propiedades de los precursores utilizados, y la relación agua/(alcóxido + alquilalcóxido) varía desde cero hasta superar la concentración estequiométrica necesaria para hidrolizar todos los grupos alcoxi del alcóxido/alquilalcóxido.

5 Como alcohol se utiliza el correspondiente a los grupos alcoxi presentes en el alcóxido, una mezcla de éste con etanol, o sólo etanol, en una relación inicial alcohol/(alcóxido+alquilalcóxido) que varía entre 0 y 10, eligiendo la concentración final de acuerdo con la viscosidad requerida por el método de deposición utilizado para formar la capa.

10 Como catalizadores se utilizan HCl, HNO₃, H₂SO₄, ácido acético u otros ácidos o bien catálisis ácido/básica, en cuyo caso se emplean además hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y sales de amonio en general. Las concentraciones de los catalizadores dependen de la cinética de hidrólisis y condensación de los precursores utilizados.

15 El pH adecuado para obtener soluciones estables se encuentra entre 0.5 y 5. El control del pH y de las relaciones H₂O/(alcóxido+alquilalcóxido) permiten regular el proceso de hidrólisis para obtener recubrimientos de densidades acordes con los requerimientos del medio agresivo al que se expondrán.

20 Para obtener recubrimientos multicomponentes, la secuencia y los tiempos de adición de los precursores se determinan a partir de las velocidades de hidrólisis de cada uno de ellos. Si se mezclan precursores con velocidades de hidrólisis muy diferentes, es necesario realizar una prehidrólisis de los más lentos y agregar al final los de hidrólisis más rápida para favorecer la formación de unidades multicomponentes a escala molecular. La adición de alcóxidos muy sensibles a la humedad se realiza en atmósfera anhidra y muy lentamente, para evitar precipitación de hidratos insolubles, o bien empleando agentes acomplejantes
25 como acetilacetona, formamida, tensoactivos catiónicos como bromuro de octil y tetradeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, octaetilenglicolmonodecil éter, octaetilenglicolmonohexadecil éter, etc. que permiten retardar la hidrólisis.

30 La estabilidad y propiedades reológicas de las soluciones se controlan a través de la densidad y de la viscosidad de las mismas, medidas por picnometría y por el método de Ostwald y/o viscosímetro de rotación respectivamente. Una solución adecuada presenta una estabilidad de al menos 48 hs con variaciones de la viscosidad inferiores al 20 %.

35 Una vez obtenido el sol híbrido, se procede a la preparación de una suspensión en la que el sol constituye el medio dispersante. Como fase dispersa se añaden materiales insolubles en los medios agresivos, ya sean cerámicos y/o vítreos. Estos materiales se seleccionan entre ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, SiC, vidrio sílico-sodocálcico comercial, vidrio de borosilicato, etc., y se agregan en forma de partículas, fibras, fibras cortas, nanopartículas, o como soluciones coloidales de SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, etc., en concentraciones comprendidas entre 1 y 40 % (porcentaje en peso).

40 Las características geométricas de las partículas y la concentración de material particulado dependen de la función que vaya a desempeñar el recubrimiento, de la naturaleza del medio agresivo, del tiempo de vida esperado para la pieza recubierta, de las características del sol y del sustrato a recubrir, de la rugosidad del sustrato, y del método de deposición empleado. Los polvos a dispersar pueden tener tamaños
45 de partícula entre 0.1 y 10 μm, margen en el cual es posible controlar y mantener la estabilidad de las suspensiones retardar la sedimentación.

50 Para estabilizar la suspensión se añaden agentes dispersantes que favorezcan la repulsión entre partículas, bien por impedimento estérico como consecuencia de la adsorción superficial de moléculas de elevado peso molecular, o bien por repulsión electrostática generada por el efecto de doble capa eléctrica. La tabla 1 muestra una clasificación de agentes dispersantes y algunos ejemplos de los más utilizados en la estabilización de suspensiones de polvos. Por otra parte, en este caso el medio de dispersión no es un líquido simple, sino una solución compleja cuya estabilidad sólo se mantiene en condiciones específicas de pH. En consecuencia, las suspensiones de partículas en soluciones sol-gel requieren, en algunos casos,
55 la adición combinada de un dispersante que mantenga alejadas a las partículas y la posterior adición de un ácido que permita recuperar la estabilidad de la solución, como por ejemplo, ácido fórmico, cítrico, nítrico, sulfúrico, acético o clorhídrico. La estabilidad depende asimismo de las características químicas de cada suspensión y de la temperatura de almacenamiento, siendo recomendable una temperatura entre 0 y 10°C, que permite evitar tanto fenómenos de congelamiento de la suspensión como su envejecimiento
60 acelerado, debido a que a estas temperaturas disminuye la velocidad de condensación.

TABLA 1
Clasificación general de dispersantes

Tipo		Ejemplo
Iones determinantes de potencial y electrolitos (ácidos, bases, sales)		Acido clorhídrico, hidróxido de tetrametil amonio, nitrato de amonio Acido acético, ácido cítrico, etc. Citratos, acetato de sodio, acetato de amonio
Tensoactivos	No iónicos	Aceites (linaza, ricino, sábalo)
	Aniónicos	Esteres de fosfato, sulfosuccinatos
	Catiónicos	Hidróxido de tetrametil amonio, hidróxido de tetraetil amonio, imidazolina
	Anfóteros	Lecitina
Poliméricos	Estéricos	Polivinilbutiral, polivinilacetato
	Polielectrolitos	Acidos poliacrílicos, poliacrilatos, polimetilmetacrilatos, ácidos policarboxílicos y sus sales

El tipo de metal a recubrir se elige en función del uso final de la pieza. En general, deben considerarse la estabilidad de las propiedades del sustrato con los tratamientos térmicos, su comportamiento electroquímico y la naturaleza química y estado superficial del metal. Los metales empleados como sustratos han sido aceros al carbón, aceros inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio, titanio y aleaciones de titanio y cobalto-cromo, pudiendo extenderse el proceso a otros metales y aleaciones.

Las condiciones de la superficie de los sustratos son de suma importancia para la estabilidad de los recubrimientos y el comportamiento de los mismos como películas protectoras y/o funcionales. La rugosidad del sustrato determina el tipo, tamaño y concentración de partículas de las suspensiones para asegurar una buena adherencia. Se han utilizado sustratos electropulidos, sin tratamiento adicional y desbastados para obtener rugosidades homogéneas.

La superficie del sustrato debe estar libre de óxidos y de sustancias grasas. Los sustratos se desengrasan mediante lavado con jabón en baño de ultrasonidos o con desengrasantes alcalinos, se aclaran abundantemente con agua destilada y posteriormente con alcohol etílico para su hidroxilación.

La deposición del recubrimiento puede llevarse a cabo por inmersión o pulverización. El primer método es el más conveniente para piezas de gran tamaño y superficies regulares, trabajándose en la mayoría de los casos en atmósfera de aire. La pulverización es apropiada cuando es necesario recubrir gran cantidad de piezas, sobre todo si son pequeñas o presentan geometrías complejas, pudiendo ser empleada en procesos en cadena.

En el proceso de inmersión las piezas se sumergen en la solución y son luego extraídas a velocidad constante. El espesor de la película depositada es función de la velocidad de extracción, del ángulo de contacto entre la pieza y la solución, y de la densidad, concentración de alcóxidos/alquilalcóxidos y viscosidad de la solución. El proceso de deposición tiene una gran influencia sobre la calidad de los recubrimientos. Las velocidades de extracción óptimas están entre 5 y 50 cm/min. Para velocidades superiores a los 50 cm/min se presentan inhomogeneidades y cuerdas en la capa depositada. A velocidades inferiores a 5 cm/min el espesor de la capa es pequeño y los costos de producción elevados. Debe controlarse además la humedad ambiente, que en algunos casos facilita la hidrólisis de los grupos alcóxidos residuales y la rápida gelificación de la película, pero para ciertas composiciones provoca la precipitación de hidratos, que son causa de inhomogeneidades y fuente de fisuras en el recubrimiento.

El proceso de deposición por pulverización está controlado por varios parámetros propios del equipo y por las condiciones de la solución. En particular: velocidad de pulverización, tamaño, distribución y concentración de las partículas (inferior a $0.5\ \mu\text{m}$ y al 5 % en peso), gas portador (N_2 , Ar), tipo, diámetro y distribución de las boquillas, para el equipo, y viscosidad ($<5\ \text{cP}$), densidad y concentración de la solución ($<200\ \text{g/l}$). En la mayoría de los casos este proceso se desarrolla en atmósferas especiales (gas portador), como N_2 o Ar, pero también puede realizarse en aire.

Tras la deposición, se procede al secado de la pieza recubierta por calentamiento en estufa a temperaturas comprendidas entre 30 y 150°C durante 5-60 minutos, o por cualquier otro método que permita eliminar el disolvente residual que queda atrapado en los poros del gel. La selección de los parámetros de secado está determinada por el espesor y las características fisicoquímicas del recubrimiento.

La densificación y sinterización de las películas se realizan mediante un tratamiento térmico cuya temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo y atmósfera del tratamiento dependen de diversos factores: composición y concentración de las soluciones, estabilidad química y dimensional del sustrato y grado de densificación necesario para que el recubrimiento cumpla su papel de barrera protectora. Así, para capas que contienen sílice sobre aceros y otros metales, la temperatura del tratamiento varía entre 400 y 600°C , el calentamiento se realiza con distintas velocidades -entre 2 y $250^\circ\text{C}/\text{min}$ -, los tiempos de tratamiento varían entre 10 min y 2 horas, y se emplean distintas atmósferas, tales como aire, N_2 ó Ar.

El espesor final de los recubrimientos depende de los parámetros del proceso y de la composición y concentración de las soluciones. Se han producido películas monocapa y multicapa, sin fisuras y perfectamente homogéneas con espesores entre 1 y $20\ \mu\text{m}$. El proceso multicapa involucra etapas intermedias de secado y densificación después de la deposición de cada capa, debiendo tenerse en cuenta el efecto que estos tratamientos térmicos puedan tener sobre las propiedades del sustrato metálico.

La estabilidad térmica de los sustratos protegidos por recubrimientos sol-gel es excelente, actuando como barrera contra la difusión de iones metálicos en el sustrato e inhibiendo procesos oxidativos a alta temperatura, aún durante el tratamiento térmico de densificación.

Mediante ensayos potenciométricos y medidas de la resistencia de polarización de los materiales recubiertos después de periodos cortos y largos de exposición a medios agresivos, se ha demostrado el excelente comportamiento electroquímico de los recubrimientos desarrollados. Los estudios potenciométricos se realizan para determinar la presencia de comportamiento pasivo en los metales recubiertos, la resistencia a las picaduras y/o delaminación de la capa protectora, la evolución de la resistencia de polarización y el análisis comparativo del desempeño de distintos sistemas. Los ensayos electroquímicos se realizan en los medios correspondientes a los requerimientos del material en estudio, variando la composición de las soluciones, temperatura del ensayo, tiempo de inmersión, etc. La resistencia a la corrosión también ha sido evaluada por inmersión en medios agresivos líquidos en caliente, en particular para el caso de recubrimientos resistentes a medios alcalinos.

La evaluación de la resistencia al desgaste de las capas se realiza por fricción contra bolas de corindón de $10\ \text{mm}$ de diámetro, aplicando cargas entre $0,5$ - $2\ \text{N}$ y un desplazamiento de $500\ \mu\text{m}$ a una frecuencia de $5\ \text{Hz}$. Se mide el coeficiente de fricción y su evolución con la cantidad de ciclos, determinando el tiempo que transcurre hasta que las bolas de corindón contactan con el acero base. El mejor comportamiento queda caracterizado por los menores valores del coeficiente de fricción y los mayores tiempos hasta la exposición del metal base. En estas condiciones, el coeficiente de fricción de los aceros y metales empleados como sustratos oscila entre $0,9$ y $1,1$.

Los resultados de estos ensayos muestran que los recubrimientos protegen efectivamente al sustrato metálico, observándose además resultados apropiados para las distintas funciones que se han ensayado.

Las piezas metálicas recubiertas tienen alta resistencia a la oxidación y a la corrosión en medios agresivos acuosos con aplicaciones en ambientes marinos, básicos, abrasivos y en presencia de gases a alta temperatura. En particular, los recubrimientos presentan alta resistencia al desgaste y a la corrosión en medios salinos y ácidos cuando incorporan partículas de vidrio flotado comercial, borosilicato o de SiO_2 vítrea, en tanto la incorporación de partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 generan alta resistencia a la corrosión en medios básicos.

El proceso presentado en esta patente mejora considerablemente los resultados obtenidos por otros tipos de recubrimientos aplicados sobre sustratos metálicos. Los materiales obtenidos mediante esta patente pueden utilizarse para múltiples propósitos en los cuales se emplean recubrimientos protectores.

En especial, en dispositivos metálicos expuestos a medios acuosos agresivos con altas concentraciones de iones cloruros y medios ácidos y básicos, metales expuestos a oxidación por gases a alta temperatura, metales expuestos a corrosión marina y desgaste ambiental, metales expuestos a oxidación húmeda y alta temperatura en presencia de gases agresivos, metales expuestos a desgaste y erosión en ambientes desérticos etc.

Ejemplos

El ejemplo 1 es un recubrimiento híbrido de SiO_2 , que contiene vidrio en polvo de composición sílico-sodocálcico (vidrio flotado), depositado sobre acero inoxidable AISI 316L por inmersión, el ejemplo 2 es un recubrimiento híbrido de SiO_2 , que contiene SiO_2 vítrea en polvo, depositado por inmersión sobre acero AISI 316 rugoso ($R_a > 21 \mu\text{m}$), el ejemplo 3 es un recubrimiento híbrido de SiO_2 , que contiene polvo de ZrO_2 , depositado sobre acero inoxidable AISI 304 por inmersión.

Ejemplo 1

Recubrimiento híbrido de sílice con partículas de vidrio sílico-sodocálcico industrial depositado por inmersión sobre acero inoxidable AISI 316L

La solución de partida (SOL A) se preparó a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES), etanol y agua, empleando ácido acético y ácido clorhídrico como catalizadores. La relación $\text{H}_2\text{O}/(\text{MTES}+\text{TEOS})$ fue cercana a 2, fijando una concentración de SiO_2 de 180 g/l. El pH de las soluciones fue de aproximadamente 1. Se adicionó 10% (porcentaje en peso) de partículas de vidrio sílico-sodocálcico industrial (vidrio flotado) ($\text{NaO}.\text{CaO}.\text{SiO}_2$) con un tamaño de partícula promedio de 3 μm agitando vigorosamente la mezcla. Se añadió como agente dispersante 1% (porcentaje en peso de sólidos) de acetato amónico, agitando la mezcla hasta obtener una suspensión homogénea, y se llevó la suspensión a un pH de 2 con ácido clorhídrico.

Los recubrimientos se depositaron por inmersión sobre acero inoxidable AISI316L a velocidades de extracción entre 15 y 27 cm/min, se secaron a temperatura ambiente y se sinterizaron a 400-550°C durante 30 minutos en atmósfera de aire o N_2 . La temperatura de sinterizado definió las propiedades de los recubrimientos, con mayor carácter híbrido para las temperaturas inferiores, obteniéndose recubrimientos prácticamente inorgánicos para 550°C. Se obtuvieron en todos los casos capas íntegras sin fisuras con espesor promedio entre 2 y 5 μm para las condiciones descritas.

Se presentan los resultados de resistencia a la corrosión localizada y la estabilidad de las piezas recubiertas en soluciones acuosas de 3,56% de NaCl. La figura 1 muestra las curvas de polarización para el acero AISI316L recubierto con distintos tratamientos térmicos (30 minutos, 400°C, 500°C y 550°C) y la figura 2 presenta la variación de la resistencia de polarización con el tiempo de inmersión (10 minutos en NaCl 3.56%. RP para el acero sin recubrir, $3.5 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$). El incremento de la resistencia a la corrosión se manifiesta en mayores potenciales de picadura y en una drástica disminución de las intensidades de corriente en el tramo pasivo, respecto de los aceros sin recubrir. De igual forma, se aprecia que los sistemas recubiertos presentan resistencias de polarización mayores que las del acero sin recubrir. Los valores más altos y la mayor estabilidad corresponde a los recubrimientos híbridos tratados a 500°C para las condiciones de procesamiento descritas.

La resistencia al desgaste se evalúa a partir de la variación del coeficiente de fricción con la temperatura de tratamiento térmico (coeficiente de fricción del acero inoxidable 0.9-1.1), que se muestra en la figura 3. Cuanto más bajo el coeficiente de fricción y mayor el número de ciclos antes de la rotura, mejor el desempeño de la capa. La rotura del recubrimiento se produce cuando el valor del coeficiente de fricción es el correspondiente al acero desnudo. Cuanto más alta la temperatura de sinterizado, mejor será la resistencia al desgaste, aunque debe tenerse en cuenta que una temperatura de sinterizado que provoque la eliminación de todos los grupos orgánicos estructurales deriva en un recubrimiento frágil.

De los resultados se desprende que las condiciones de tratamiento térmico deben seleccionarse de acuerdo al uso final de la pieza recubierta. Se puede apreciar la excelente resistencia a la corrosión y estabilidad de los recubrimientos con mayor carácter híbrido ($T=400^\circ\text{C}$). Por otra parte, la resistencia al desgaste mejora al aumentar el carácter inorgánico de la capa ($T>500^\circ\text{C}$). Condiciones intermedias de tratamiento térmico permiten obtener una alta resistencia a la corrosión con una aceptable mejora en la resistencia al desgaste respecto del acero sin recubrir.

Ejemplo 2

Recubrimiento híbrido de SiO₂ con SiO₂ vítrea en polvo depositado por inmersión sobre acero AISI 316 rugoso (R_a > 2 μm)

5 La solución de partida (SOL B) se preparó a partir de tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES), etanol y agua, empleando ácido acético y ácido nítrico como catalizadores. La relación H₂O/(MTES+TEOS) fue igual a 1,8, fijando una concentración de SiO₂ de 200 g/l. El pH de las soluciones fue de aproximadamente 2. Se adicionaron concentraciones comprendidas entre 10 y 25 % (porcentaje
10 en peso) de SiO₂ vítrea en polvo con un tamaño de partícula promedio de 2,5 μm, agitando vigorosamente la mezcla. Se añadió como agente dispersante 1 % (porcentaje en peso de sólidos) de aceite de ricino, agitando la mezcla hasta obtener una suspensión homogénea, llevando la suspensión a pH 2 con ácido nítrico.

15 Los recubrimientos fueron depositados por inmersión a velocidades de extracción comprendidas entre 15 y 27 cm/min sobre aceros inoxidable AISI 316 rugosos (R_a > 2 μm), secados a temperatura ambiente y sinterizados a temperaturas entre 400 y 550°C durante 30 minutos en atmósfera de aire y de N₂. El contenido de partículas se adaptó a la rugosidad del sustrato, aumentando el contenido de partículas para los sustratos más rugosos. La temperatura de sinterizado definió las propiedades de los recubrimientos,
20 con mayor carácter híbrido para las temperaturas inferiores, y obteniéndose recubrimientos prácticamente inorgánicos para 550°C. Se obtuvieron en todos los casos capas sin fisuras con espesores promedios comprendidos entre 3 y 8 μm para las condiciones descritas.

25 Se presentan los resultados de resistencia a la corrosión localizada y la estabilidad de las piezas recubiertas en soluciones acuosas de 3,56 % de NaCl. La figura 4 muestra las curvas de polarización para los aceros AISI 316 rugosos recubiertos a partir de las distintas soluciones y con distintos tratamientos térmicos de 30 minutos de duración, y sin recubrir sometido a un tratamiento térmico de 400°C durante 30 minutos, empleado como referencia. Se puede observar la mejora significativa en la resistencia a la corrosión del acero con la aplicación de capas con 25 % de partículas (sustrato con R_a ≈ 3) tratados a
30 400°C en aire y 10 % de partículas (sustrato con R_a ≈ 2) tratados a 500°C en atmósfera de nitrógeno.

De los resultados se desprende que se obtienen resultados comparables sobre sustratos con distintas rugosidades, adaptando la concentración de la suspensión y la temperatura y atmósfera de sinterización.

35 Ejemplo 3

Recubrimiento híbrido de ZrO₂/SiO₂, conteniendo polvo de ZrO₂, depositado sobre acero inoxidable AISI 304 por inmersión

40 La solución de partida (SOL C) se preparó a partir de metiltrietoxisilano (MTES), alcohol etílico (EtOH), butóxido de circonio (BOZr) y agua, agregando acetilacetona como complejante del alcóxido de Zr y ácido clorhídrico como catalizador. La relación final de óxidos SiO₂/ZrO₂ fue de 80/20, la relación H₂O/(MTES+BOZr) de 1,5 y la concentración de sólidos de 50 g/l. Se añadió al sol C un 1 % (porcentaje
45 en peso) de polvo de ZrO₂ parcialmente estabilizada con Y₂O₃ (3 % molar), con un tamaño medio de partícula de ~0,5 μm, (Tosoh, TZ3Y5, Japón), agitando vigorosamente la mezcla. Se añadió como agente dispersante 1 % (porcentaje en peso de sólidos) de éster de fosfato (Emphos PS21, Whitco Chem, USA) agitando la mezcla hasta obtener una suspensión homogénea, llevando la suspensión a pH 3 mediante el agregado de ácido nítrico 1N. Los recubrimientos fueron depositados por inmersión sobre acero AISI 304
50 empleando una velocidad de extracción de 20 cm/min, secados a temperatura ambiente y sinterizados a 450°C durante 30 minutos en atmósfera de aire y de N₂. El espesor máximo sin fisuras de las capas alcanzó a los 8 μm.

55 Se evaluó la resistencia a la corrosión localizada y la velocidad de corrosión en medios alcalinos, empleando una solución acuosa 1M de NaOH. La aplicación de los recubrimientos permitió aumentar la resistencia a la corrosión localizada en NaOH con valores de intensidad de corriente en el intervalo pasivo inferiores a 10⁻⁶ A/cm². Se evaluó también la resistencia a la corrosión en NaOH caliente (80°C) apreciándose una excelente resistencia durante 48 hs de inmersión sin aparición de grietas ni cambios en el aspecto de los recubrimientos.

60

REIVINDICACIONES

1. Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos resistentes a la corrosión, oxidación y desgaste, obtenidos a partir de suspensiones precursoras sol-gel sobre sustratos metálicos **caracterizados** por incorporar partículas cerámicas o vítreas en cantidades comprendidas entre 1-40% en peso de la solución precursora y tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 10 μm .

2. Recubrimientos híbridos según reivindicación 1 **caracterizados** porque las partículas cerámicas se seleccionan entre ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , SiC , o se adicionan soluciones coloidales de SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc., y las vítreas se seleccionan entre vidrio sílico-sodocálcico comercial o vidrios de borosilicato, ambas en forma de partículas de geometría y tamaño diversos, fibras, fibras cortas, nanopartículas.

3. Recubrimientos híbridos según reivindicación 1 **caracterizados** porque están constituidos por una o más capas híbridas orgánico-inorgánicas de óxidos o mezclas de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, B, P, y de elementos alcalinos, con o sin partículas.

4. Recubrimientos híbridos según reivindicación 1 **caracterizados** porque la suspensión precursora que constituye la matriz híbrida orgánica-inorgánica está constituida por óxidos o mezclas de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, B, P, y de elementos alcalinos y alcalinotérreos según sean los alcóxidos, alquilalcóxidos y sales precursoras seleccionados.

5. Procedimiento para la preparación de recubrimientos híbridos según reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque presenta las siguientes etapas:

1) Preparación de soluciones híbridas orgánico-inorgánicas mono y multicomponentes, a partir de alcóxidos y alquilalcóxidos metálicos, entre ellos alcóxidos terciarios metálicos, órgano-ortosilicatos, etóxidos, metóxidos, propóxidos o butóxidos metálicos y mezclas que pueden incluir sales, como nitratos, acetatos, citratos, etc. como precursores de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, B, P, y de elementos alcalinos y alcalinotérreos, en medio alcohólico y en presencia de agua, catalizados en medio ácido o ácido/básico con ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico y ácido acético, así como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y sales de amonio en general.

2) Preparación de suspensiones a partir de las soluciones obtenidas en 5.1 mediante la incorporación de material cerámico y/o vítreo particulado, en concentraciones que varían entre 1 y 40% en peso de suspensión, estabilizadas mediante la adición de dispersantes y posterior fijación del pH.

3) Deposición del recubrimiento sobre el sustrato metálico por inmersión-extracción del sustrato a velocidad constante, o por pulverización de la suspensión.

4) Secado de la capa en aire a temperatura entre 30-150°C durante 5-60 minutos.

5) Tratamiento térmico de sinterización de la capa en atmósfera de aire, argón o nitrógeno a temperaturas entre 400°C y 600°C con velocidades de calentamiento entre 2 y 250°C/min durante tiempos comprendidos entre 10 minutos y 2 horas.

6. Procedimiento según reivindicación 5 **caracterizado** porque para la obtención de recubrimientos multicapa se repiten secuencialmente las etapas de deposición, secado y sinterización de la capa anterior.

7. Procedimiento según reivindicación 5 **caracterizado** porque las suspensiones se estabilizan mediante la adición de aceites, acetatos, nitratos y poliésteres como agentes dispersantes y posterior fijación de pH mediante ácido fórmico, cítrico, nítrico, sulfúrico, acético o clorhídrico.

8. Procedimiento según reivindicaciones 5 a 7 **caracterizado** porque la estabilidad de las suspensiones de partículas en soluciones sol-gel híbridas orgánico-inorgánicas se mantiene durante tiempos mayores a 48 horas, con variaciones de viscosidad menores de 20%.

9. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque los sustratos se seleccionan entre aceros al carbón, aceros inoxidable, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio y de cobalto-cromo, pudiendo extenderse el proceso a otros metales y aleaciones.

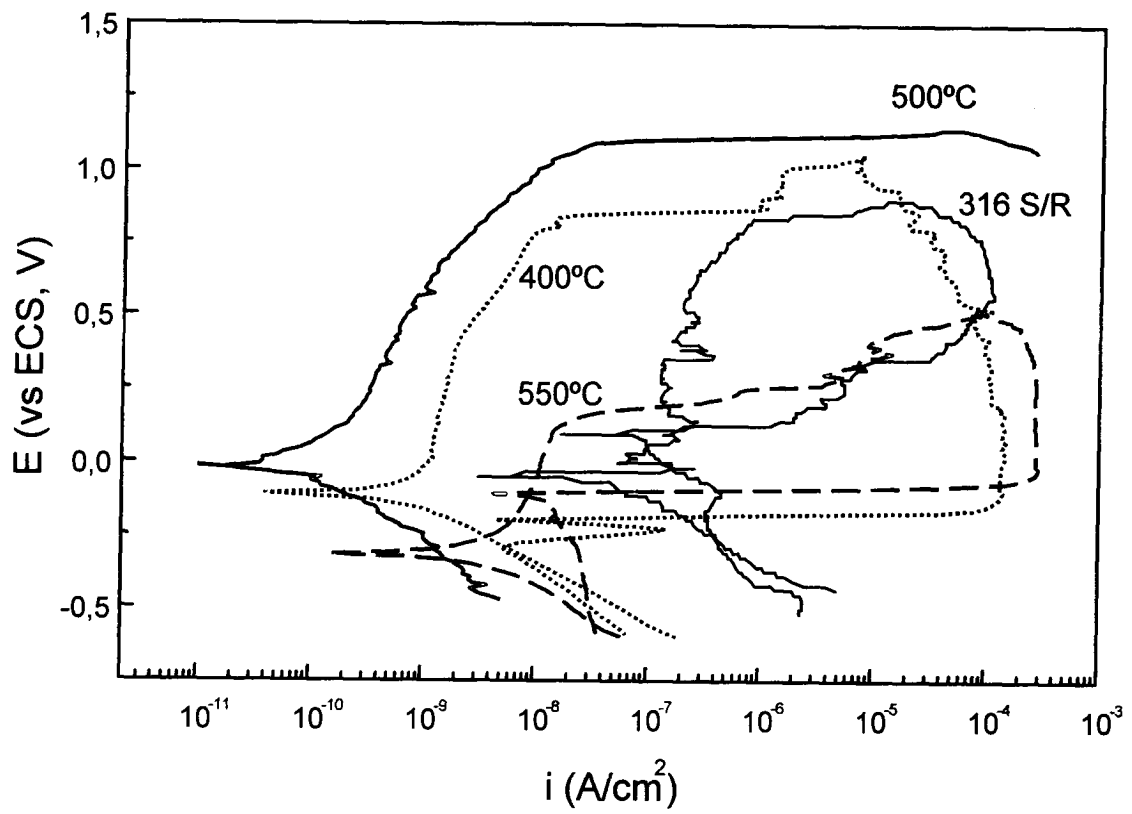


Figura 1

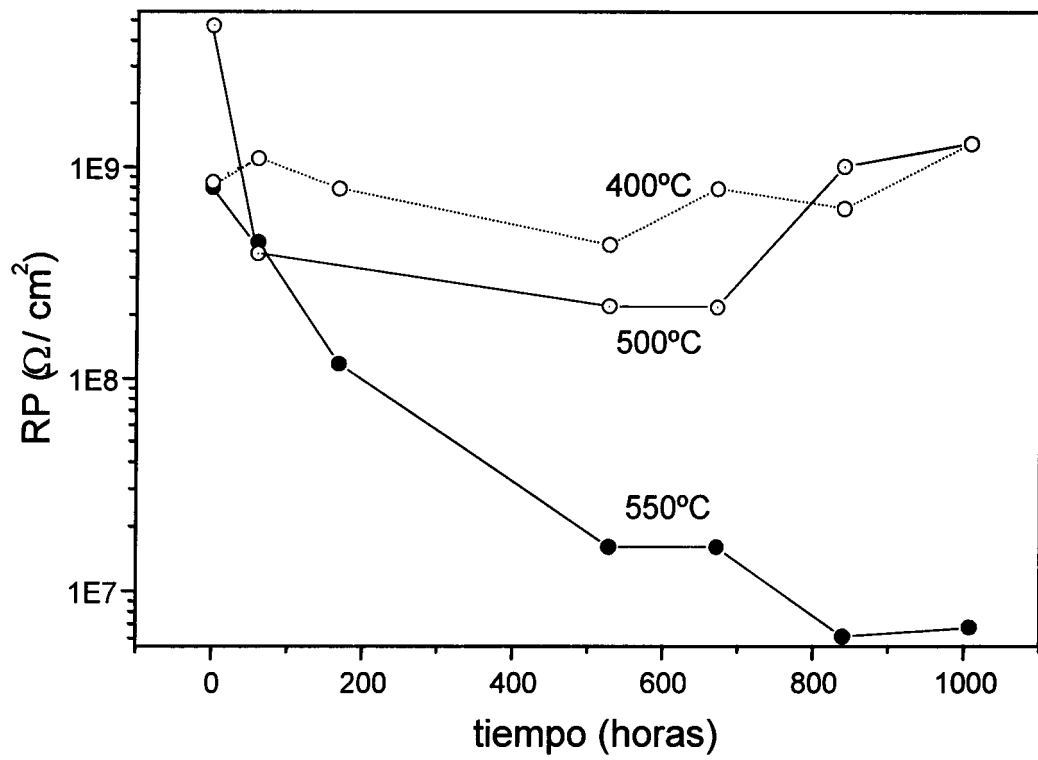


Figura 2

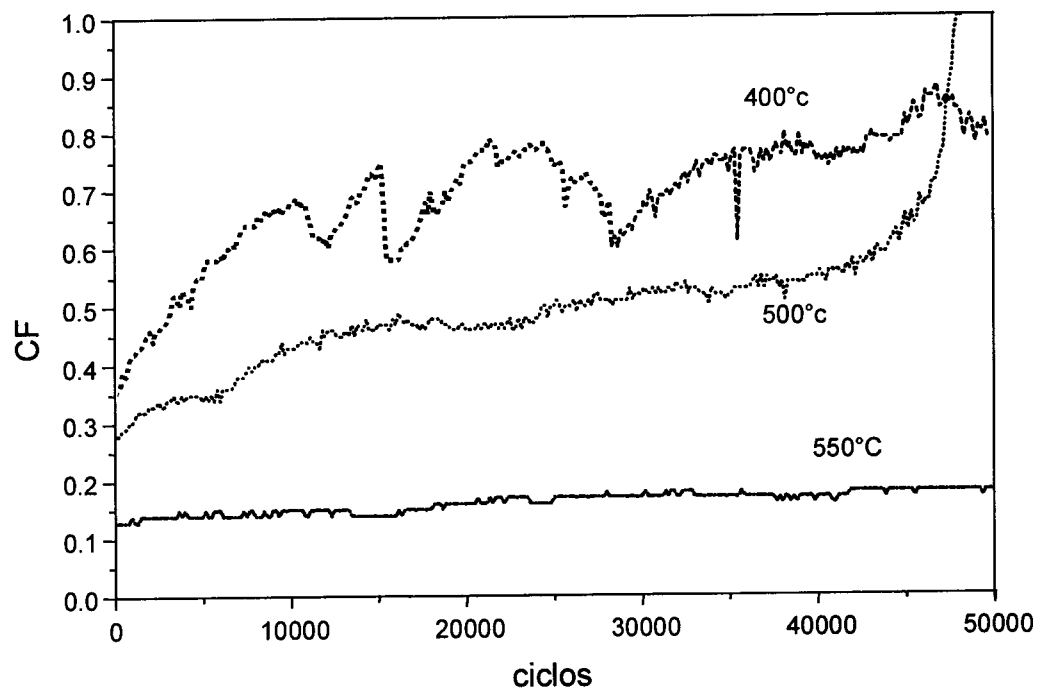


Figura 3

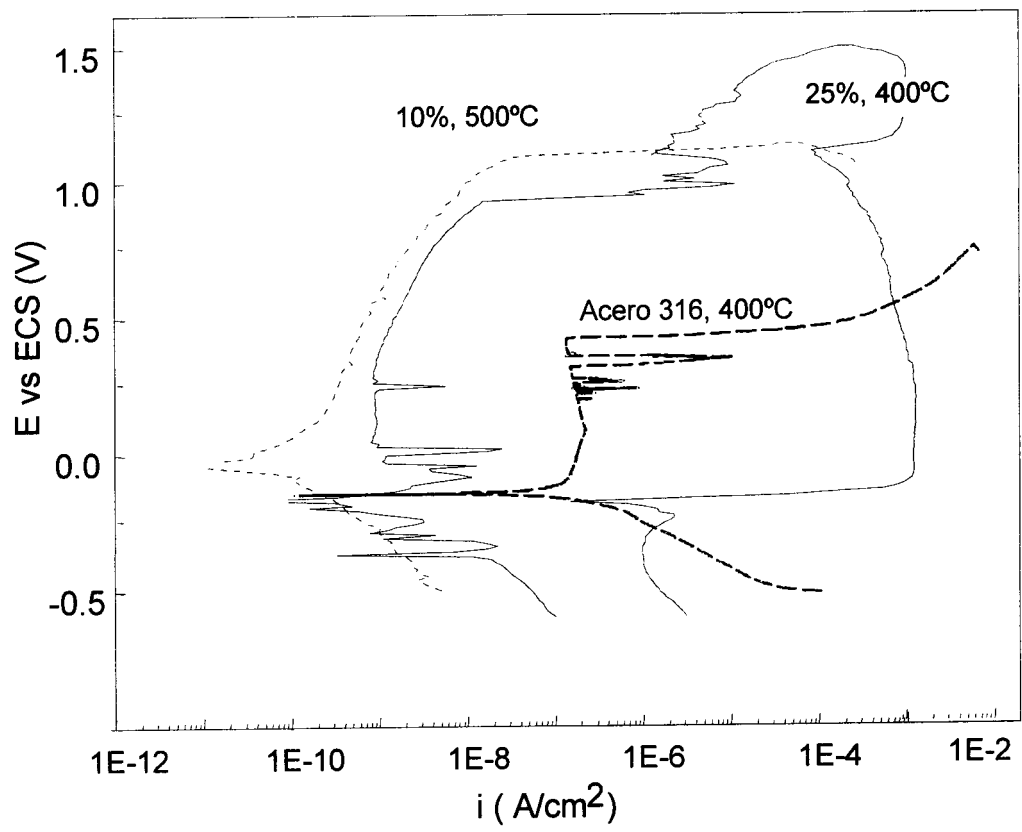


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 185 449

② Nº de solicitud: 200001745

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2000

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C23C 22/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MENNIG M., Sol-Gel coatings for the substitution of fluoride or lead containing white decorations on glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 218, páginas 395-398, 1997.	1-4
A	SCHMIDT, H., Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surface, Journal of Non-Crystalline Solids, 178, páginas 302-312, 1994.	1-4
A	SEPEUR, S., UV Curable hard coatings on plastics, Thin Solid Films, 351, páginas 216-219, 1999.	1
A	SHELLE C., One step antiglare sol-gel coating for screens by sol-gel techniques, Journal of Non-Crystalline Solids, 218, páginas 163-168, 1997.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

13.03.2003

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1