

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 873**

21 Número de solicitud: 201830863

51 Int. Cl.:

C23C 22/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.09.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.03.2020

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**GARCÍA DIEGO, Ignacio;
CONDE DEL CAMPO, Ana;
ARENAS VARA, María Angeles;
DAMBORENEA GONZÁLEZ, Juan José;
MORALES DE LA ROSA, Silvia y
CAMPOS MARTÍN, José Miguel**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de generación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión**

57 Resumen:

Procedimiento de generación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión. La presente invención hace referencia a un proceso de formación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión mediante reacciones químicas activadas térmicamente a alta presión para piezas o polvos de magnesio o de una aleación de magnesio, incluyendo magnesio puro o casi puro y todas sus combinaciones con otros elementos en cualquier proporción, usando una disolución de una o varias sales metálicas, siendo una de ellas, una sal de una tierra rara en un disolvente eutéctico profundo.

ES 2 745 873 A1

DESCRIPCIÓN**Procedimiento de generación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión**

5

La presente invención hace referencia a un proceso de formación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión mediante reacciones químicas activadas térmicamente a alta presión para piezas o polvo de magnesio o aleaciones de magnesio, incluyendo magnesio puro o casi puro y todas sus combinaciones con otros elementos en cualquier proporción, usando una disolución de una o varias sales metálicas, siendo una de ellas, una sal de una tierra rara en un disolvente eutéctico profundo.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

El magnesio y sus aleaciones poseen una alta resistencia mecánica y la menor densidad entre todos los materiales metálicos, lo que les hace muy atractivos. Desafortunadamente, su baja resistencia a la corrosión y su alta reactividad química han impedido su uso generalizado en muchos campos. La razón de la escasa resistencia a la corrosión del magnesio y sus aleaciones radica en dos aspectos: la capa de óxido que se forma en la superficie de manera natural no es protector; y, es muy susceptible a la corrosión galvánica causada por impurezas o fases secundarias de las aleaciones (como $Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, Al_8Mn_5 , etc.). Estas limitaciones hacen que sea necesario por tanto, la modificación de su superficie para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio.

20

25

Convencionalmente se han venido empleando diversas técnicas para el recubrimiento de aleaciones de Magnesio basadas en deposición [C.D. Gu et al. Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution, *J. Alloys Compd.*, 391 (2005), pp. 104-109], anodizado [G.L. Song et al., *Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys*, *Corros. Sci.*, 85 (2014), pp. 126-140], recubrimientos superhidrofóbicos [Q. Chu et al., *Facile fabrication of a robust superhydrophobic surface on magnesium alloy*, *Colloids Surf. A*, 443 (2014), pp. 118-122], pulverización catódica [S.K. Wu et al., *A study of r.f.-sputtered Al and Ni thin films on AZ91D magnesium alloy*, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006), pp. 2769-2774] y

30

35

conversión química. Este último es uno de los métodos más comunes de protección para aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio. Estas capas de conversión se crecen mediante un tratamiento químico de la superficie metálica para producir una capa superficial fundamentalmente de distintos tipos de óxidos químicamente unida a la superficie [J.E. Gray et al., *Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review*, J. Alloys Compd., 336 (2002), pp. 88-113]. Los recubrimientos de conversión tradicionales estaban basados en compuestos de cromo hexavalente y se han usado ampliamente para proteger las aleaciones de magnesio [P. Schmutz et al., Influence of Dichromate Ions on Corrosion Processes on Pure Magnesium, J. Electrochem. Soc. 2003 volume 150, issue 4, B99-B110]. Sin embargo, las crecientes preocupaciones de seguridad con respecto a los compuestos basados en cromatos, altamente tóxicos, han motivado a los investigadores y a las industrias a desarrollar métodos de recubrimiento de conversión libres de cromatos tales como los basados en estaño [F. Zucchi, et al., *Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy*, Corros. Sci., 49 (2007), pp. 4542-4552], fosfato de zinc [L.Y. Niu et al., *A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy*, Surf. Coat. Technol., 200 (2006), pp. 3021-3026] y, de manera muy prometedora, los basados en elementos de tierras raras [T. Takenaka, et al., *Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys by surface film with rare earth elements*, Mater. Trans., 49 (2008), pp. 1071-1076; X. Jiang et al., *Microstructure and corrosion resistance of Ce–V conversion coating on AZ31 magnesium alloy*, Appl. Surf. Sci., 341 (2015), pp. 166-174].

El proceso típico para la producción de capas de conversión de elementos de tierras raras sobre magnesio o aleaciones de magnesio consiste en la inmersión de las piezas en una disolución acuosa de una sal del elemento de tierras raras, típicamente $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o CeCl_3 , durante un tiempo prolongado de varios minutos o horas que puede ser acortado elevando la temperatura de la solución o añadiendo un oxidante, típicamente H_2O_2 , que acelere la oxidación y precipitación de los óxidos o compuestos de cerio. El crecimiento de la capa de conversión está íntimamente relacionado con los cambios de pH que ocurren en el sustrato metálico durante la inmersión en el baño de conversión y con la formación de compuestos de cerio con diferentes estados de valencia. Los pasos que transcurren durante la formación de la capa de conversión en un medio acuoso convencional son los siguientes [M.F. Montemor et al.,

Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), p. 6922]:

- Disolución de la capa de óxido nativa, acompañada de formación de iones hidroxilo y aumento del pH.

5 • Crecimiento de las primeras capas compuestas de hidróxidos de Ce (IV) y de Ce (III), mezclados con hidróxidos de Mg

- Engrosamiento de la película superficial y ralentización del aumento de pH que conllevan la deposición preferencial de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ y su conversión en CeO_2 , formando una capa externa, más rica en especies de Ce (IV).

10

En medios acuosos, el crecimiento de las primeras capas y el engrosamiento posterior de la película están favorecidos en soluciones de CeCl_3 . Este comportamiento sugiere que los iones cloruro inducen un ataque en la superficie y un aumento de pH más rápidos en comparación con la acción de otros aniones de la sal [M.F. Montemor et al.,

15 Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion, *Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 6, 2008, Pages 1806-1814].

20 Los procesos de obtención de capas de conversión con tierras raras sobre magnesio o sus aleaciones en medios acuosos son muy poco eficientes y los espesores que se obtienen son muy limitados, del orden de nanómetros.

Se denomina Líquido Iónico (IL) a una clase de sales orgánicas que están compuestas enteramente por iones. Debido a su naturaleza orgánica, típicamente al menos uno de
 25 los cationes o aniones tiene una estructura voluminosa y asimétrica que impide la interacción fuerte entre los iones [M. Armand et al. *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nature Materials* 8 (2009) 621–629]. A diferencia del cloruro de sodio, que se funde a temperatura elevada (800 °C) los IL pueden existir en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C. Una clase
 30 particular de IL con punto de fusión por debajo de 25 °C se denomina Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente (RTIL). Debido a que los IL están compuestos únicamente por iones, poseen unas propiedades muy interesantes comparadas con el agua u otros disolventes como es tener puntos de fusión bajos, muy baja volatilidad (presión de vapor despreciable), buena estabilidad térmica, y una alta conductividad iónica, lo que
 35 los convierte en electrolitos ideales para muchas aplicaciones.

Trabajos recientes han demostrado nuevas aplicaciones de IL, incluida la protección contra la corrosión de metales reactivos, cuyas ventajas radican en las propiedades intrínsecas de los IL. Casi todos los trabajos iniciales que involucran tratamientos de IL para la protección contra la corrosión se centraron en trihexil (tetradecil) fosfonio bis (trifluorometilsulfonil) amida ([P6,6,6,14] [NTf2]) IL, debido a su disponibilidad comercial y a sus ventajosas propiedades electroquímicas, utilizando un tratamiento de inmersión simple. Posteriormente, y según se sintetizaban nuevos ILs, se han desarrollado numerosos trabajos empleando diversos aniones y procesos para acelerar la formación de la capa de conversión por medio de aumentar la temperatura, el tiempo de tratamiento, el porcentaje de agua en el IL o la aplicación de potenciales anódicos. De entre todos ellos, los IL fluorados y organofosforados el mencionado trihexil (tetradecil) fosfonio bis (trifluorometilsulfonil) amida ([P6,6,6,14] [NTf2]) y el trihexil (tetradecil) fosfonio difenil fosfato [P6,6,6,14] [dpp]) se encuentran entre los de mejor rendimiento. Estos estudios también han demostrado que hay un tiempo de tratamiento crítico, ya que tiempos de tratamiento prolongados a menudo conducen a películas gruesas con grietas y poco protectoras. La presencia de cantidades de equilibrio de agua con el IL y el tratamiento a 50 °C mejoraron la calidad y la protección contra la corrosión de la película generada [P. Huang et al. *A review of ionic liquid surface film formation on Mg and its alloys for improved corrosion performance*, Electrochimica Acta, Volume 110, 2013, pages 501-510].

Particularmente interesante es la propuesta de aumentar la temperatura del proceso hasta alcanzar la temperatura de descomposición del IL [US9435033B2]. El método consiste en poner en contacto la superficie que contiene magnesio con un líquido iónico en condiciones que dan como resultado la descomposición del líquido iónico para producir una capa de conversión sobre el magnesio o la aleación de magnesio con una mejora significativa de la resistencia a la corrosión. Las temperaturas para la degradación del líquido iónico están comprendidas entre, como mínimo, 100°C y 300°C. Por ejemplo, la capa de conversión se puede obtener aplicando una capa del líquido iónico tetraoctilamonio bis(2-etilhexil)fosfato [N8888][DEHP] sobre la superficie de la muestra y luego tratando térmicamente la muestra a 300°C en un horno durante 7 minutos. La capa de conversión tiene un espesor de 80-100 nm y está compuesta por elementos de la aleación de magnesio, óxidos y fosfatos.

35

Recientemente se ha propuesto un método similar al anteriormente descrito, pero realizando el tratamiento en disolventes eutécticos profundos (DES). Al contrario que los IL convencionales, los DES se definen comúnmente como sistemas compuestos de una mezcla de al menos dos componentes, un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y un donante de enlaces de hidrógeno (HBD), que son capaces de auto asociarse para formar una nueva fase eutéctica caracterizada por un punto de fusión (por debajo de 100 °C) menor que el de cada componente individual. Estos componentes constituyentes del DES deben además poseer características seguras, baja toxicidad, renovables y biodegradables, además de un coste sensiblemente menor que los ILs. El número de combinaciones posibles de HBA y HBD que pueden formar mezclas eutécticas es extremadamente alto, y para racionalizar las propiedades y el comportamiento de estos disolventes, a menudo se ha considerado la clasificación en cuatro tipos de DES según los dos componentes que lo forman: Tipo I (sal cuaternaria y haluro metálico), Tipo II (sal cuaternaria y haluro de metal hidratado), Tipo III (sal cuaternaria y donante de enlace de hidrógeno) y tipo IV (haluro de metal y donante de enlace de hidrógeno) [L.I.N. Tomé et al., *Deep eutectic solvents for the production and application of new materials*, Applied Materials Today, Volume 10, 2018, Pages 30-50].

Dicho proceso propuesto para la formación de capas de conversión con DES sobre aleaciones de magnesio se basa en la interacción de un solvente eutéctico profundo (DES) con el sustrato. Al calentar, el DES basado en mezcla de cloruro de colina /urea reacciona con la superficie de la aleación de magnesio para formar una prometedora película de conversión anticorrosiva. La película de conversión química está compuesta principalmente por las fases MgH_2 y $MgCO_3$. Los ensayos electroquímicos y las inspecciones visuales indicaron que la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio mejoraba por la presencia de capa de conversión [Gu et al., *Corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy with a conversion coating produced from a choline chloride—Urea based deep eutectic solvent*, Corrosion Science 106, May 2016, Pages 108-116].

Alternativamente a su aplicación para generar recubrimientos o capas de conversión, diferentes procesos de síntesis hidrotermal [M. Hirano et al., *Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders*, Journal of the American Ceramic Society 82, 3, (1999) pp 786–788], solvotérmica [R. I. Walton, *Solvothermal synthesis*

of cerium oxides, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Volume 57, Issue 4, 2011, Pages 93-108] y más recientemente, ionotérmicos en líquidos iónicos [T. Brezesinski et al. , *Mesostructured crystalline ceria with a bimodal pore system using block copolymers and ionic liquids as rational templates*, Chem Mater, 17 (2005), p. 1683] y en disolventes eutécticos profundos [Hammond et al., *Deep eutectic-solvothermal synthesis of nanostructured ceria*, Nature Communications volumen 8, Article number: 14150 (2017)], han propuesto rutas para la generación de polvo nano cristalino de óxido de Ce (IV), CeO₂, para diversas aplicaciones. En todos estos procesos de síntesis, incluido el trabajo reciente en DES, el precursor de cerio o tierra rara en forma usualmente de cloruro, sulfato o nitrato se disuelve en el disolvente (agua, un disolvente orgánico, un IL o un DES) y se eleva la temperatura y presión hasta que se precipitan cristales nanométricos de CeO₂ o algún compuesto de cerio que posteriormente se calcina en un horno para formar CeO₂.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de generación de capas de conversión con, principalmente, propiedades de resistencia a la corrosión sobre la superficie de magnesio o aleaciones de magnesio caracterizado por que comprende sumergir dicho magnesio o dicha aleación de magnesio, en cualquier forma geométrica incluyendo en forma de polvo de cualquier granulometría, en una disolución no acuosa formada por una o varias sales metálicas, una de la cuales es una sal de un elemento de tierra raras, a una temperatura igual o superior a los 100°C en un reactor de alta presión, preferiblemente a presiones de entre 1 y 30 atmósferas.

25

Dicha disolución comprende:

- un disolvente eutéctico profundo de fórmula general Cat⁺X⁻zY, donde Cat⁺ es un catión orgánico como amonio, sulfonio o fosfonio y X⁻ es una base de Lewis, generalmente un anión haluro de la sal, Y es una base de Lewis o Brønsted, y z es el número de moléculas de Y,
- una o varias sales metálicas del metal o de los metales de fórmula general M⁺ X⁻ donde M es el metal con los que se quiere formar la capa de conversión sobre la pieza y X⁻ es el mismo anión haluro del disolvente eutéctico profundo siendo al menos una de las sales una sal de los elementos conocidos como tierras raras (cerio, lantano, etc.)

35

-

Ha de aplicarse una temperatura suficientemente alta en condiciones de alta presión y humedad limitada para que se produzca la descomposición de la disolución de la sal o sales metálicas en el disolvente eutéctico profundo reaccionando a su vez con la superficie de la aleación de magnesio formando una capa de óxidos, oxi-carbonatos e hidróxidos metálicos de los metales presentes en la disolución y de los propios elementos metálicos de la aleación de magnesio, obteniendo capas de conversión de espesor y composición homogéneos que tienen propiedades tan buenas o incluso superiores que las obtenidas mediante otros procedimientos en por ejemplo aplicaciones de protección frente a la corrosión de aleaciones de magnesio o en aplicaciones de fabricación de polvos recubiertos con óxidos para aplicaciones de catálisis.

La sal metálica seleccionada entre los elementos de tierras raras puede estar presente en una concentración de entre $5 \cdot 10^{-7}$ y 1,5 M, preferentemente en una concentración comprendida entre 0,01 y 1 M, y más preferentemente entre 0,1 y 0,5 M.

En el procedimiento de la invención dicha sal inorgánica de tierras raras puede ser un elemento lantánido o actínido, preferiblemente una sal de un haluro del elemento químico Lantano o Cerio, y más preferentemente CeCl_3 .

El procedimiento se puede realizar con únicamente dicha sal de un elemento de tierras raras o en una mezcla de dicha sal con otras sales metálicas. La sal inorgánica metálica seleccionada puede estar presente en una concentración de entre $5 \cdot 10^{-7}$ y 1,5 M, preferentemente en una concentración comprendida entre 0,01 y 1 M, y más preferentemente entre 0,1 y 0,5 M.

La sal metálica puede ser de un metal seleccionado entre los metales alcalinos, alcalino-térreo o metales de transición, o una sal de otro elemento lantánido o actínido, y preferentemente una sal de un haluro de un metal de transición.

En el procedimiento de la invención, el disolvente eutéctico profundo DES donde se disuelven las sales metálicas es una mezcla de al menos dos componentes, un compuesto aceptor de enlaces de puente de hidrogeno (HBA) y un compuesto donante de enlaces de puente de hidrógeno (HBD) que forman una nueva fase

eutéctica con una temperatura de fusión inferior a la temperatura de fusión de ambos compuestos e inferior a su vez a 100°C o incluso inferior a 25°C.

El disolvente eutéctico profundo del procedimiento de la invención se puede describir con fórmula general Cat^+X^-zY , donde Cat^+ es el catión de cualquier sal de amonio, sulfonio o fosfonio (amonio, sulfonio, o fosfonio) y X^- es una base de Lewis, generalmente un anión haluro de la sal, Y es una base de Lewis o Brønsted, y z es el número de moléculas de Y. En el procedimiento de la invención el DES empleado comprende una sal de haluro de una amina cuaternaria y una amida, ácido carboxílico o alcohol como donante de enlaces de puente de hidrógeno, y preferentemente, el DES formado por cloruro de colina y urea como HBD y preferentemente, en una proporción molar 1:2 para formar la fase eutéctica. Ambos componentes son seguros, baratos y no tóxicos.

En el procedimiento de la invención el DES se genera de la manera usual mezclando mecánicamente los dos elementos (HBA y HBD) a una temperatura entre 50 y 80 °C hasta la formación de la fase eutéctica.

En el procedimiento de la invención la sal del elemento de tierras raras, junto con la sal o sales metálicas adicionales, se añaden al DES previamente formado en forma anhidra o hidratada a temperatura ambiente o preferentemente a una temperatura entre la temperatura ambiente y 100°C o más preferentemente entre 50 y 80 °C para acelerar la disolución.

En el procedimiento de la invención la disolución formada por el DES y la sal o sales metálicas se someten a un proceso de secado en vacío a una temperatura entre 50 y 80 °C durante al menos 12 horas, preferentemente 24 horas o el tiempo necesario para alcanzar la mínima cantidad de agua disuelta, y en todo caso menor de 500 ppm.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento se aplica sobre la superficie de magnesio o aleaciones de magnesio, que puede presentarse:

- en forma de pieza sólida o porosa de dimensiones mayores de un milímetro.
- en forma de polvo de cualquier tamaño comprendido entre un milímetro y un nanómetro.

En una posible realización del procedimiento de la invención, la pieza a recubrir es magnesio químicamente puro o magnesio de pureza superior al 99%. Alternativamente, la pieza es de una aleación de magnesio.

- 5 En algunas realizaciones, el magnesio o la aleación de magnesio se somete a una etapa, previa al tratamiento con la disolución de las sales metálicas en el DES, de desbastado y/o lijado y/o pulido por medios mecánicos hasta obtener una superficie homogénea y libre de contaminaciones orgánicas o inorgánicas.
- 10 En algunas realizaciones, el magnesio o la aleación de magnesio se somete a un proceso, previo al tratamiento con la disolución de las sales metálicas en el DES, de decapado ácido. En esta etapa de decapado ácido, la superficie de magnesio o de aleación de magnesio se pone en contacto con uno o más ácidos, que pueden ser ácidos inorgánicos u orgánicos. Algunos ejemplos de ácidos decapantes inorgánicos
- 15 incluyen ácidos hidrohalegenados (por ejemplo, HF, HCl, HBr, HI), ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Algunos ejemplos de ácidos decapantes orgánicos incluyen ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido acético o propiónico y versiones fluoradas, por ejemplo, ácido trifluoroacético) y ácidos sulfónicos (por ejemplo, ácidos metilsulfónico o triflico). En realizaciones adicionales, puede emplearse una etapa de
- 20 acondicionamiento alcalina después de la etapa de decapado ácido y antes del tratamiento con la disolución de las sales metálicas en el DES. En la etapa de acondicionamiento alcalino, la superficie de magnesio o de aleación de magnesio se pone en contacto con una o más sustancias alcalinas, típicamente en forma de una solución acuosa alcalina. Algunos ejemplos de compuestos alcalinos que se pueden
- 25 usar en la etapa de acondicionamiento alcalino incluyen los hidróxidos de metal (por ejemplo, hidróxido de sodio), sales de carboxilato, carbonatos de metal o bicarbonatos (por ejemplo, carbonato de sodio o bicarbonato) y aminas (por ejemplo, dimetil o trimetilamina). En realizaciones adicionales, puede emplearse una etapa de activación de la superficie después de la etapa de decapado ácido o de acondicionamiento
- 30 alcalino e inmediatamente antes del tratamiento con la disolución de las sales metálicas en el DES. En la etapa de activación superficial, la superficie de magnesio o de aleación de magnesio se pone en contacto con ácidos hidrohalegenados (por ejemplo, HF).

En el procedimiento de la invención, la pieza o el polvo de magnesio o de aleación de magnesio, previamente sometida al proceso de limpieza mecánica o química, se introduce en un reactor de alta presión con recubrimiento interior de teflón y se rellena hasta la mitad de su volumen con la disolución de la sal o sales metálicas en el DES
 5 previamente secada en vacío hasta obtener un valor de humedad menor a 500 ppm. A continuación, el reactor se cierra y se calienta hasta una temperatura a la cual se produce la descomposición del DES y la sal o sales metálicas, preferentemente a una temperatura entre 100 y 300 °C, y más preferentemente entre 150 y 180 °C, y más preferentemente aun a 160 °C, durante un tiempo de entre 1 y 12 horas,
 10 preferentemente entre 1 y 6 horas, y más preferentemente entre 2 y 3 horas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Imagen obtenida por un Microscopio Electrónico de Barrido de la superficie de la pieza de AZ31 tratada en el ejemplo 1. a) x1000 aumentos, b) x3000 aumentos,
 15 c) x10000 aumentos, d) x30000 aumentos.

Figura 2. Imagen obtenida por un Microscopio Electrónico de Barrido de la superficie de la pieza de AZ31 tratada en el ejemplo 1. a) x8000 aumentos, b) x5000 aumentos.
 20

Figura 3. Imagen y composición elemental obtenida por un Microscopio Electrónico de Barrido de la superficie de la pieza de AZ31 tratada en el ejemplo 1. a) imagen a x8000 aumentos con los perfiles relativos de composición obtenidos por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X EDX, b) perfil EDX de carbono,
 25 c) perfil EDX de oxígeno, d) perfil EDX de magnesio, e) perfil EDX de cerio.

Figura 4. Diagrama de difracción de Rayos X en incidencia de ángulo rasante de la muestra del ejemplo 1.

Figura 5. Espectros XPS de los niveles energéticos (a) C1s (b) Ce3d de la muestra del ejemplo 1.
 30

Figura 6. Curvas de polarización en NaCl 1% en peso de una muestra de AZ31 tratada según el ejemplo 1 y una muestra de AZ31 sin tratar.
 35

Figura 7. Volumen de hidrogeno desprendido durante la inmersión en NaCl 1% en peso de una muestra de AZ31 tratada según el ejemplo 1 y una muestra de AZ31 sin tratar. Valores medios de 3 muestras.

5 **Figura 8.** Imagen obtenida por un Microscopio Electrónico de Barrido de la superficie de la pieza de AZ31 tratada en el ejemplo 3. a) x1000 aumentos, b) x3000 aumentos.

Figura 9. Espectros EDX obtenidos por un Microscopio Electrónico de Barrido de la superficie de: a) la pieza de AZ31 tratada en el ejemplo 1, b) la pieza de AZ31 tratada
10 en el ejemplo 3.

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

15 Capa de conversión sobre una pieza de aleación de magnesio AZ31 obtenido con una disolución 0,1 M de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el DES cloruro de colina-urea.

Un disco de 24 mm de diámetro y 2 mm de espesor de aleación de magnesio AZ31 se somete a un tratamiento de limpieza con disolventes convencional con acetona durante 5 minutos, se desbasta manualmente con papel de SiC de granulometría
20 #2000, se enjuaga con agua destilada durante aproximadamente 2 minutos y con etanol durante 30 segundos.

Se prepara el DES mezclando cloruro de colina, solido, con urea, solido, en proporción de 1 mol de cloruro de colina con 2 moles de urea y calentándolo a 50 °C a la vez que
25 se remueve mecánicamente hasta que se forma una fase líquida incolora del eutéctico cloruro de colina-urea.

Se miden 100 cm^3 del DES resultante y se le añaden 3,74 g de CeCl_3 heptahidratado para obtener una disolución con una concentración de 0,1M de CeCl_3 en el DES. El
30 proceso de disolución se realiza a una temperatura de 60 °C con agitación mecánica hasta la completa disolución.

La disolución de CeCl_3 en el DES cloruro de colina-urea se calienta a 80 °C en vacío < 10 mbar durante 24 horas para disminuir al mínimo, mediante evaporación selectiva, el
35 agua contenida en la disolución.

Se introduce el disco de AZ31 en un reactor de alta presión recubierto internamente de teflón con una capacidad aproximada de 100 cm³ y se vierten aproximadamente 50 cm³ de la disolución previamente preparada de CeCl₃ en el DES de cloruro de colina-urea. Se cierra el reactor herméticamente y se introduce en un horno previamente
5 calentado a 160 °C. Se mantiene a 160 °C durante 2 horas. Se saca del horno y se enfría con agua hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El disco de AZ31 se extrae del reactor y se limpian los restos de la solución de CeCl₃ en el DES cloruro de colina-urea con agua destilada y se seca con aire templado.
10

Tras la limpieza la superficie del disco de AZ31 presenta un color pardo-negruzco homogéneo. La figura 1 muestra una imagen tomada en un Microscopio Electrónico de Barrido MEB donde se observa que la superficie está recubierta por una capa homogénea que presenta una red de grietas típica de las capas de conversión de
15 tierras raras sobre aleaciones de magnesio o aluminio obtenidas por métodos convencionales en soluciones acuosas.

La figura 2 muestra una imagen tomada por MEB donde se observa que el recubrimiento obtenido en el AZ31 tiene aproximadamente un espesor de 4 micras, sustancialmente mayor que el espesor obtenido por medios convencionales en
20 soluciones acuosas. Las grietas observadas en la superficie atraviesan todo el recubrimiento. La microestructura del recubrimiento es densa y existe una buena unión con el sustrato de AZ31.

La figura 3 muestra superpuesta a la imagen 2 la distribución relativa de los elementos químicos que componen el recubrimiento obtenidos por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X en el MEB. Se observa que el recubrimiento está compuesto de Magnesio, Cerio, Oxígeno y Carbono. La parte más superficial del recubrimiento es relativamente más rica en cerio y la parte interior es más rica en magnesio, lo que
25 demuestra que se ha producido una reacción entre el CeCl₃ y el DES con la propia superficie de aleación de magnesio.
30

La figura 4 muestra el diagrama de Difracción de Rayos X (DRX) obtenido por ángulo rasante de la muestra. El recubrimiento es predominantemente amorfo con tres fases cristalinas que se pueden identificar como oxi-carbonato de cerio, magnesio, y dióxido

de cerio. Semicuantitativamente la composición de las fases cristalinas es 66,3 % de oxi-carbonato de cerio, 25,8% de magnesio y 8,1% de dióxido de cerio.

5 El análisis superficial de las muestras mediante espectroscopia por fotoelectrones de rayos X (XPS), muestran que el cerio presente en la superficie se encuentra exclusivamente como Ce(III), mientras que la mayor parte del carbono se encuentra en forma de carbonato (Figura 5).

10 Los resultados indican que se obtiene un recubrimiento homogéneo, denso y adherente de aproximadamente 4 micras de espesor de carácter amorfo y nano cristalino compuesto mayoritariamente de oxi-carbonato de cerio(III).

Ejemplo 2.

15 Propiedades de resistencia a la corrosión en NaCl de un disco de aleación de magnesio AZ31 tratada en el ejemplo 1.

20 Un disco de aleación de magnesio AZ31 tratada siguiendo el método descrito en el ejemplo 1 de la presente se sometió a medidas electroquímicas de la resistencia a la corrosión en un medio agresivo consistente en una disolución del 1% en peso de NaCl en agua destilada. Se usó una celda convencional de tres electrodos para este tipo de medidas electroquímicas, siendo el disco tratado según el ejemplo 1 el electrodo de trabajo, un hilo de platino el contraelectrodo y un electrodo de plata/cloruro de plata el electrodo de referencia. Después de 900 s de inmersión en la solución de NaCl, se realizó un barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto hacia valores más anódicos (positivos) recogiendo la densidad de corriente. En otra zona del disco tratado según el ejemplo 1 se realizó el mismo procedimiento pero realizando el barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto hacia valores más catódicos (negativos). Como referencia, los mismos procedimientos se realizaron en un disco de aleación AZ31 sin tratar previamente.

30 En la figura 6 se presentan los resultados de densidad de corriente frente a potencial (curvas de polarización o curvas potencio-dinámicas) de un disco tratado según el ejemplo 1 y de un disco de aleación AZ31 sin tratar. Se observa el potencial de corrosión de la muestra tratada según el ejemplo 1 es más negativo que el de aleación AZ31, -1,66 V vs REF y -1,52 V vs REF respectivamente. Se observa además que la densidad de corrosión, tomada como la densidad de corriente extrapolada de la rama

35

catódica en el potencial de corrosión es significativamente menor en la muestra de AZ31 tratada según el ejemplo 1 respecto a una muestra de AZ31 si tratar, $1,6 \cdot 10^{-5}$ A/cm² y $1,3 \cdot 10^{-4}$ A/cm² respectivamente. Esto implica que la velocidad de corrosión de la aleación AZ31 se reduce en un orden de magnitud gracias al método descrito en el ejemplo 1 de esta invención.

Sin embargo, el magnesio y las aleación de magnesio son conocidas por presentar un mecanismo de corrosión anómalo que no permite inferir directamente una velocidad de corrosión en términos de pérdida de masa o espesor a partir de los valores electroquímicos [A. Atrens et al., *Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion*, Advanced Engineering Materials, vol 17, numero 4 (2015) pp 400-453]. Por tanto, se empleó el método de medida de la evolución de hidrogeno durante la inmersión en un solución de NaCl 1% en peso en agua destilada. Discos de AZ31 tratados mediante el proceso descrito en el ejemplo 1 de la presente invención fueron sumergidos en la solución de NaCl a temperatura ambiente y el hidrogeno desprendido fue recogido durante un total de 72 horas. La figura 7 muestra el volumen de hidrogeno acumulado formado por el proceso de corrosión del AZ31 sin tratar y tratado según el método del ejemplo 1. Se observa como el desprendimiento de hidrogeno es significativamente menor en la superficie de la aleación AZ31 tratada según el ejemplo 1. Dado que cada mol de hidrogeno formado por las reacciones de corrosión corresponde a un mol de magnesio metálico que ha sido oxidado los valores de la figura 7 pueden transformarse en valores de espesor de magnesio perdidos por corrosión por año utilizando la expresión dada por Atrens et al. [A. Atrens et al., *Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion*, Advanced Engineering Materials, vol 17, numero 4 (2015) pp 400-453]. Por lo que se concluye que el tratamiento descrito en el ejemplo 1 reduce notablemente la velocidad de corrosión a 0,32 mm/año respecto del valor de 0,75 mm/año de la aleación AZ31 sin tratamiento.

Ejemplo 3.

Capa de conversión sobre una pieza de aleación de magnesio AZ31 obtenido con una disolución 0,1 M de CeCl₃·7H₂O y 0,1 M de CaCl₂ en el DES cloruro de colina-urea.

Un disco de aleación de magnesio AZ31 se trató siguiendo el método descrito en el ejemplo 1 de la presente excepto porque se añaden 1,11 g de CaCl₂ al DES de cloruro de colina y urea para obtener una disolución con una concentración de 0,1M de CeCl₃

y 0,1M de CaCl_2 en el DES. El proceso de disolución se realiza a una temperatura de 60 °C con agitación mecánica hasta la completa disolución.

Tras el tratamiento con los mismos parámetros que el ejemplo 1, el disco de AZ31 se
5 extrae del reactor y se limpian los restos de la solución de CeCl_3 y CaCl_2 en el DES cloruro de colina-urea con agua destilada y se seca con aire templado.

La figura 8 muestra una imagen tomada en un Microscopio Electrónico de Barrido
MEB donde se observa que la superficie está recubierta por una capa homogénea que
10 presenta una red de grietas típica de las capas de conversión de tierras raras similar a la obtenida siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 (figura 1).

La figura 9 muestra a modo comparativo los resultados de Espectroscopia de
Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) en el MEB de la capa obtenida sobre un
15 disco de AZ31 tratado según el ejemplo 1 y tratado según el ejemplo 3. Se observa que el recubrimiento obtenido en el ejemplo 1 está compuesto de Magnesio, Aluminio, Cerio, Oxígeno y Carbono mientras que en el recubrimiento obtenido en el ejemplo 3 se aprecia además de estos elementos la presencia de Calcio. Lo que demuestra que se ha producido una reacción también entre el CaCl_2 y el DES con la propia superficie
20 de la aleación de magnesio por la que el Calcio ha pasado a formar parte del recubrimiento formado.

La composición semicuantitativa del recubrimiento del ejemplo 1 obtenida por EDX es
(en % atómico) 60,5 % Oxígeno, 21,8% Carbono, 8,1% Cerio, 7,0% Magnesio, y 2,7%
25 Aluminio. La composición semicuantitativa del recubrimiento del ejemplo 3 obtenida por EDX es (en % atómico) 63,1 % Oxígeno, 21,6% Carbono, 11,6% Cerio, 1,9% Magnesio, 1,2% Aluminio, y 0,6% Calcio.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de generación de capas de conversión con propiedades de resistencia a la corrosión sobre una superficie de magnesio o aleación de magnesio que comprende una etapa de sumergir una pieza o un polvo de magnesio o de una aleación de magnesio en una disolución no acuosa de al menos una sal metálica, a una temperatura igual o superior a los 100 °C en un reactor de alta presión, caracterizado por que dicha disolución no acuosa comprende:
- un disolvente eutéctico profundo de fórmula general $Cat^{+}X^{-}zY$, donde Cat^{+} es el catión de cualquier sal de amonio, sulfonio o fosfonio y X^{-} es una base de Lewis, preferentemente un anión haluro de la sal, Y es una base de Lewis o Brønsted, y z es el número de moléculas de Y,
 - al menos una sal metálica de fórmula general $M^{+}X^{-}$ donde M es el metal con los que se quiere formar la capa de conversión sobre la pieza y X^{-} es la misma base de Lewis, preferentemente el mismo anión haluro del disolvente eutéctico profundo y siendo M un elemento de tierras raras.
2. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho disolvente eutéctico profundo comprende una sal de haluro de una amina cuaternaria y una amida, ácido carboxílico o alcohol.
3. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho DES es el formado entre cloruro de colina y urea en una proporción molar 1:2 para formar la fase eutéctica.
4. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la sal de elementos de tierras raras es un haluro de un elemento lantánido o actínido.
5. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 4, caracterizado por que la sal de elementos de tierras raras es un haluro de cerio o de lantano.
6. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 5, caracterizado por que la sal de elementos de tierras raras es cloruro de cerio.

7. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que adicionalmente a la sal de un elemento de tierras raras se añade una sal de haluros de un elemento alcalino.

5

8. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que adicionalmente a la sal de un elemento de tierras raras se añade una sal de haluros de un elemento alcalino-terreo.

10 9. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que adicionalmente a la sal de un elemento de tierras raras se añade una sal de haluros de un metal de transición.

15 10. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la concentración de la sal de elemento de tierras raras está comprendida entre 0,01 y 1 M.

20 11. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 10, caracterizado por que la concentración de la sal del elemento de tierras raras está comprendida entre 0,1 y 0,5 M.

25 12. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la concentración de la sal adicional de haluros de elementos alcalinos, alcalino terreros o de metal de transición está comprendida entre 0,01 y 1 M.

30 13. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 12, caracterizado por que la concentración de las sales adicionales de elementos alcalinos, alcalino-térreos o metal de transición está comprendida entre 0,1 y 0,5 M.

35 14. Procedimiento de generación de capas de conversión según, una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que se produce la descomposición de la solución de sales en el DES y la reacción con la superficie de magnesio o de aleación de magnesio a una temperatura entre 100 °C y 300°C en un reactor de alta presión.

15. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 14, caracterizado por que se produce la descomposición de la solución de sales en el DES y la reacción con la superficie de magnesio o de aleación de magnesio a una temperatura entre 150 y 180 °C.

5

16. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 15, caracterizado por que se produce la descomposición de la solución de sales en el DES y la reacción con la superficie de magnesio o de aleación de magnesio a una temperatura de 160 °C.

10

17. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que se produce la descomposición de la solución de sales en el DES y la reacción con la superficie de magnesio o de aleación de magnesio durante un tiempo de reacción entre 1 y 12 horas.

15

18. Procedimiento de generación de capas de conversión según la reivindicación 17, caracterizado por que se produce la descomposición de la solución de sales en el DES y la reacción con la superficie de magnesio o de aleación de magnesio durante un tiempo de reacción entre 2 y 3 horas.

20

19. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que la pieza a recubrir es magnesio químicamente puro o magnesio de pureza superior al 99%.

25

20. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que la pieza a recubrir es una aleación de magnesio.

30

21. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado por que el magnesio o la aleación de magnesio está en forma de pieza sólida o porosa de dimensiones mayores de un milímetro.

35

22. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizado por que el magnesio o la aleación de

magnesio está en forma de polvo de cualquier tamaño comprendido entre un milímetro y un nanómetro.

23. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por que el magnesio o la aleación de magnesio se somete previamente a una preparación superficial mediante medios mecánicos hasta obtener una superficie limpia y homogénea.

24. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por que el magnesio o la aleación de magnesio se somete previamente a limpiado y decapado en un baño ácido.

25. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por que el magnesio o la aleación de magnesio ha sido previamente limpiado y decapado en un baño ácido y acondicionado en un baño alcalino.

26. Procedimiento de generación de capas de conversión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado por que el magnesio o la aleación de magnesio, previamente limpiado y decapado mecánica o químicamente, es activado en ácido hidrofúorado.

Figura 1

a

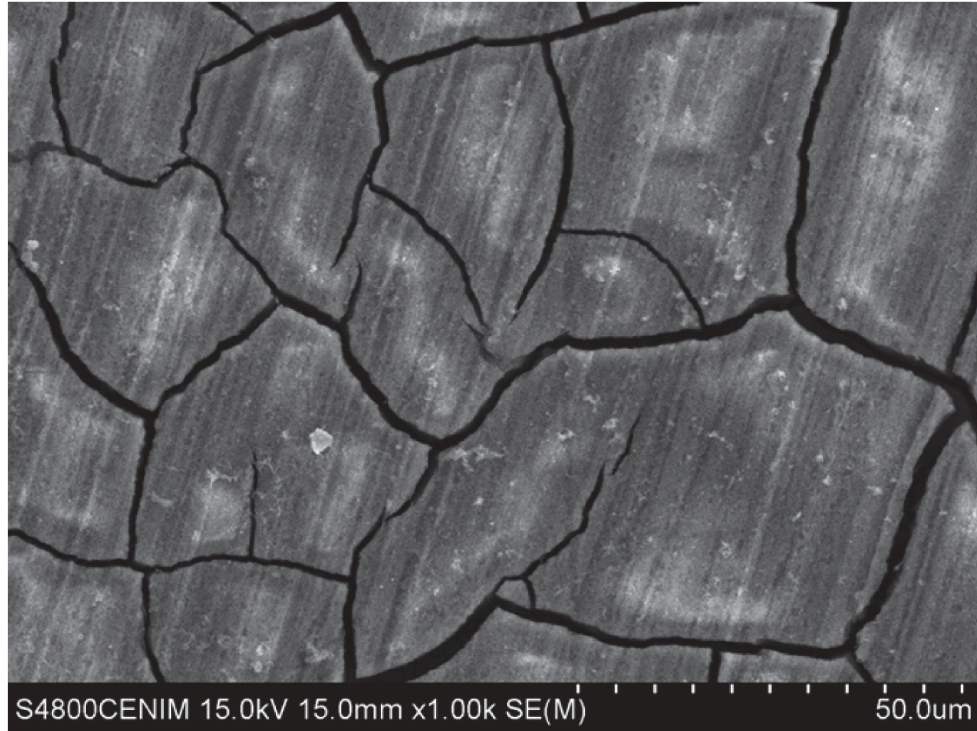


Figura 1 Cont.

b

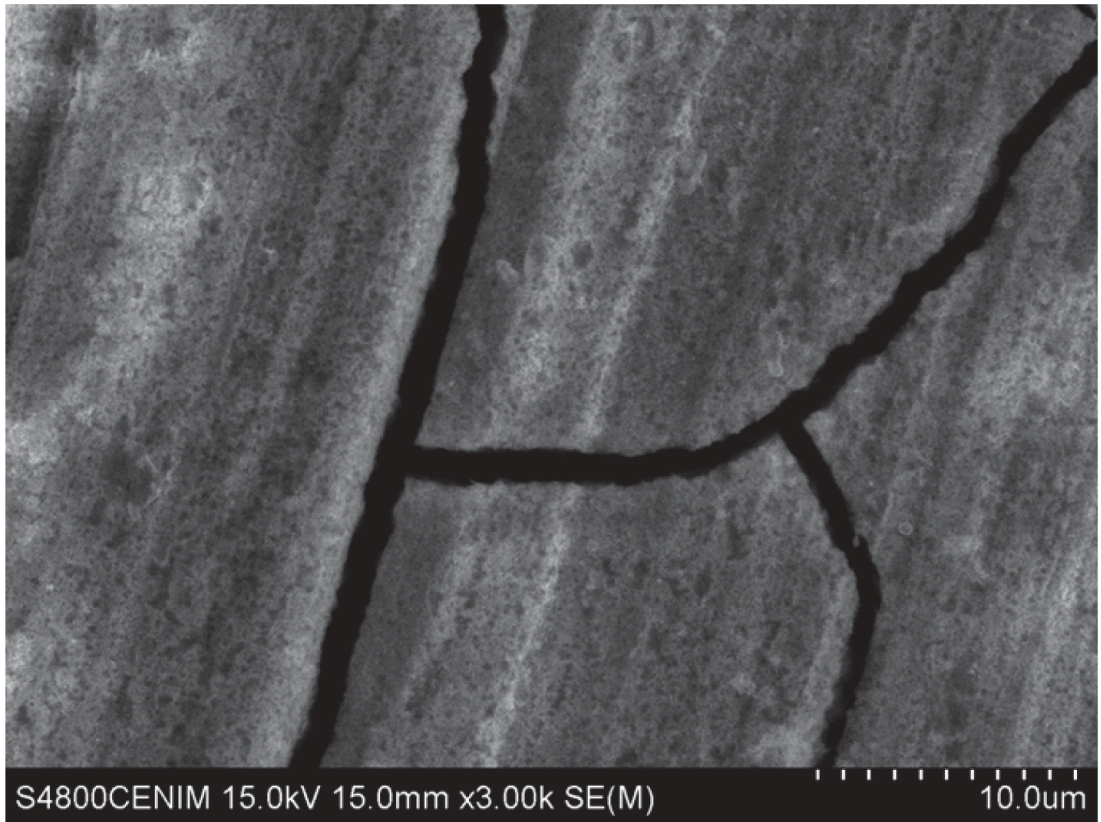


Figura 1 Cont.

c

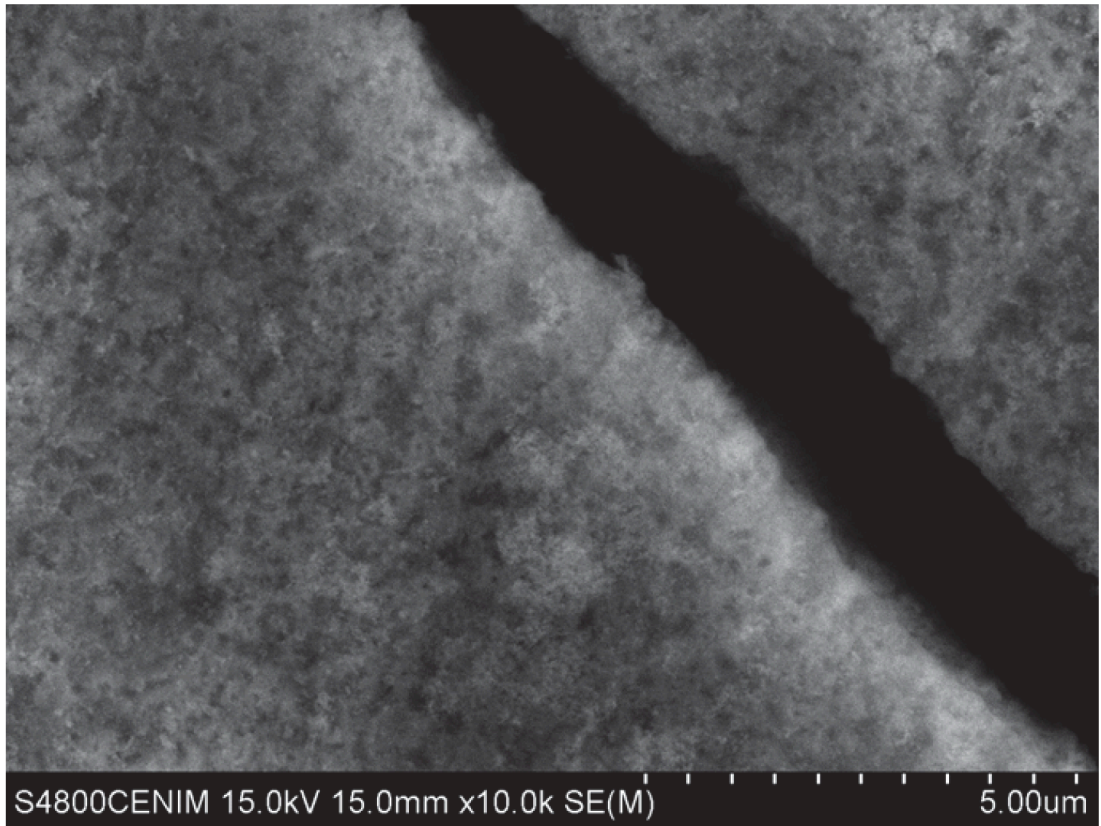


Figura 1 Cont.

d

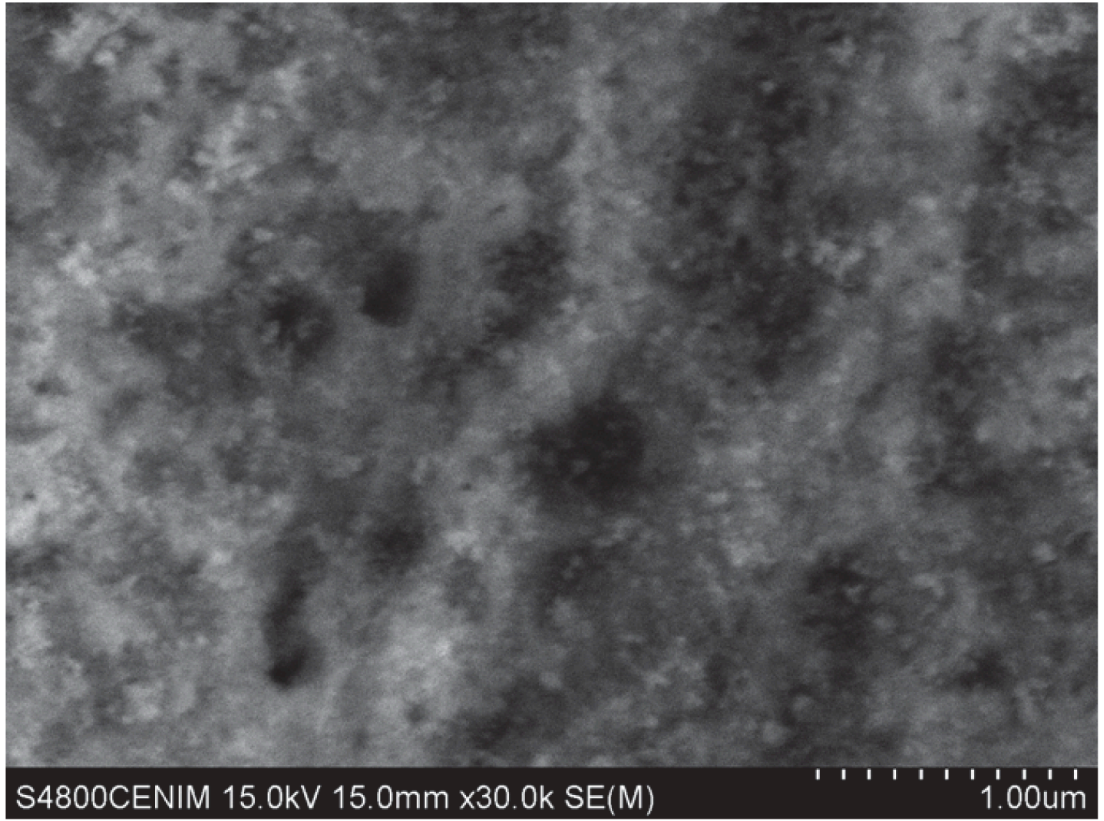


Figura 2

a

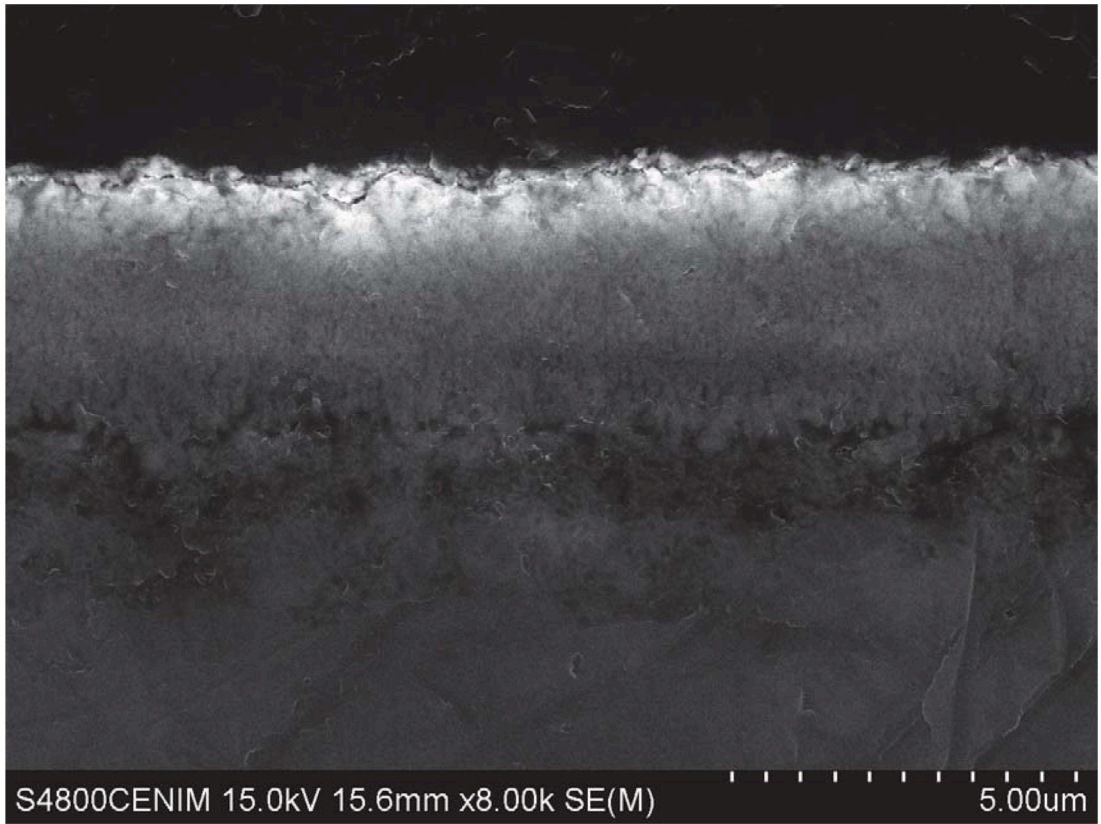


Figura 2 Cont.

b

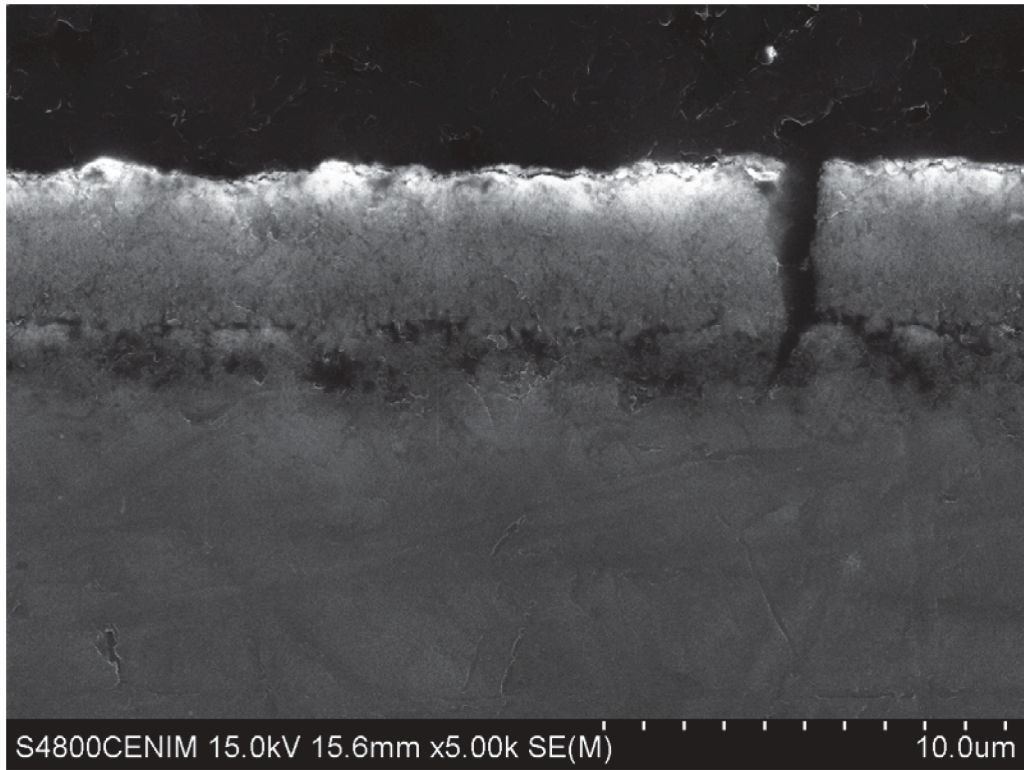


Figura 3

a

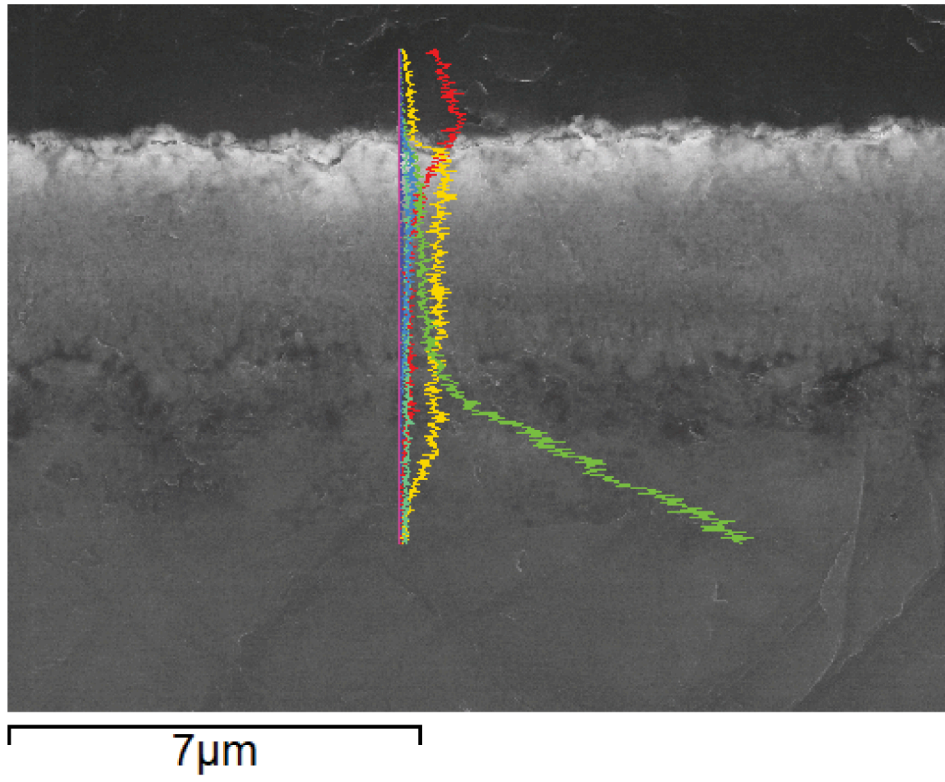


Figura 3 Cont.

b

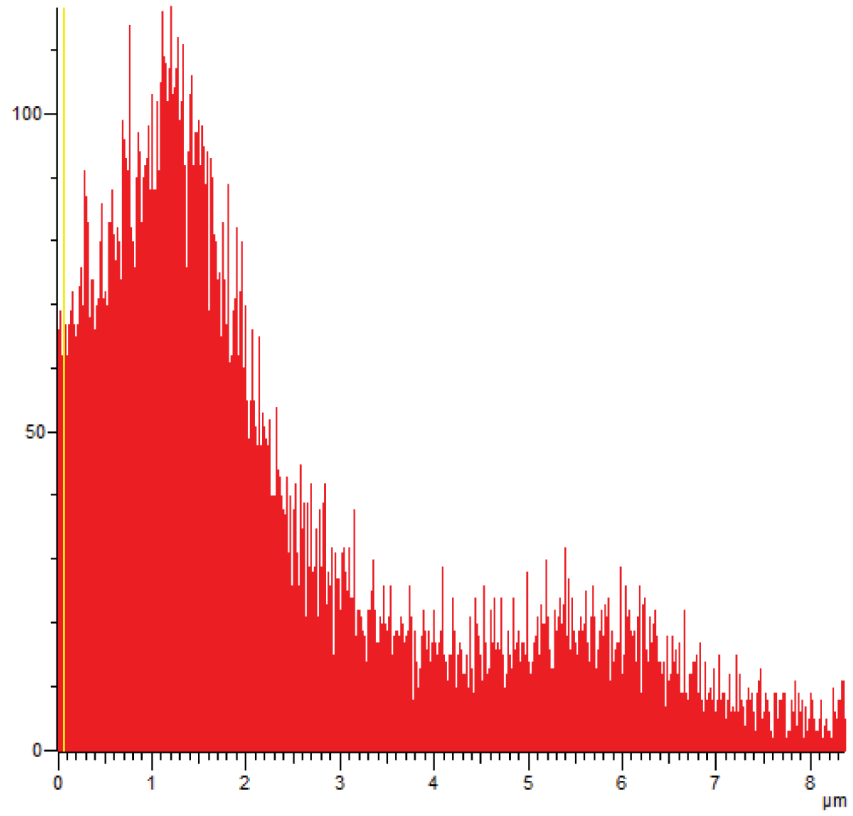


Figura 3 Cont.

c

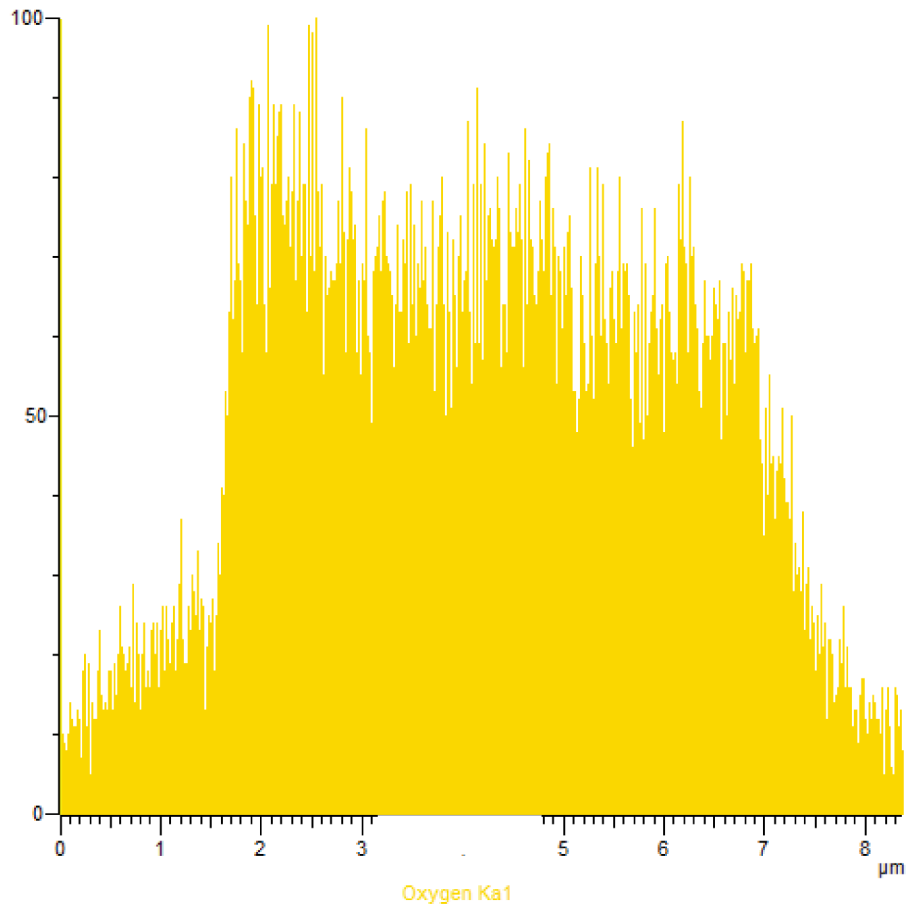


Figura 3 Cont
d

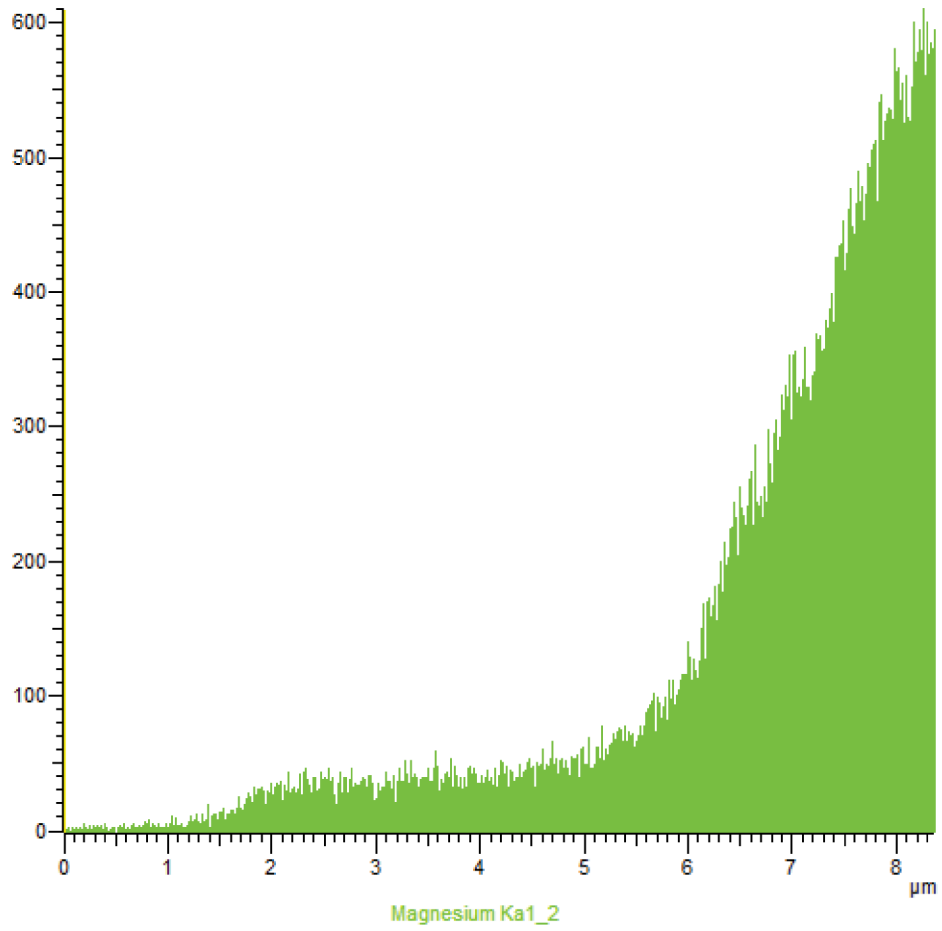


Figura 3 Cont.

e

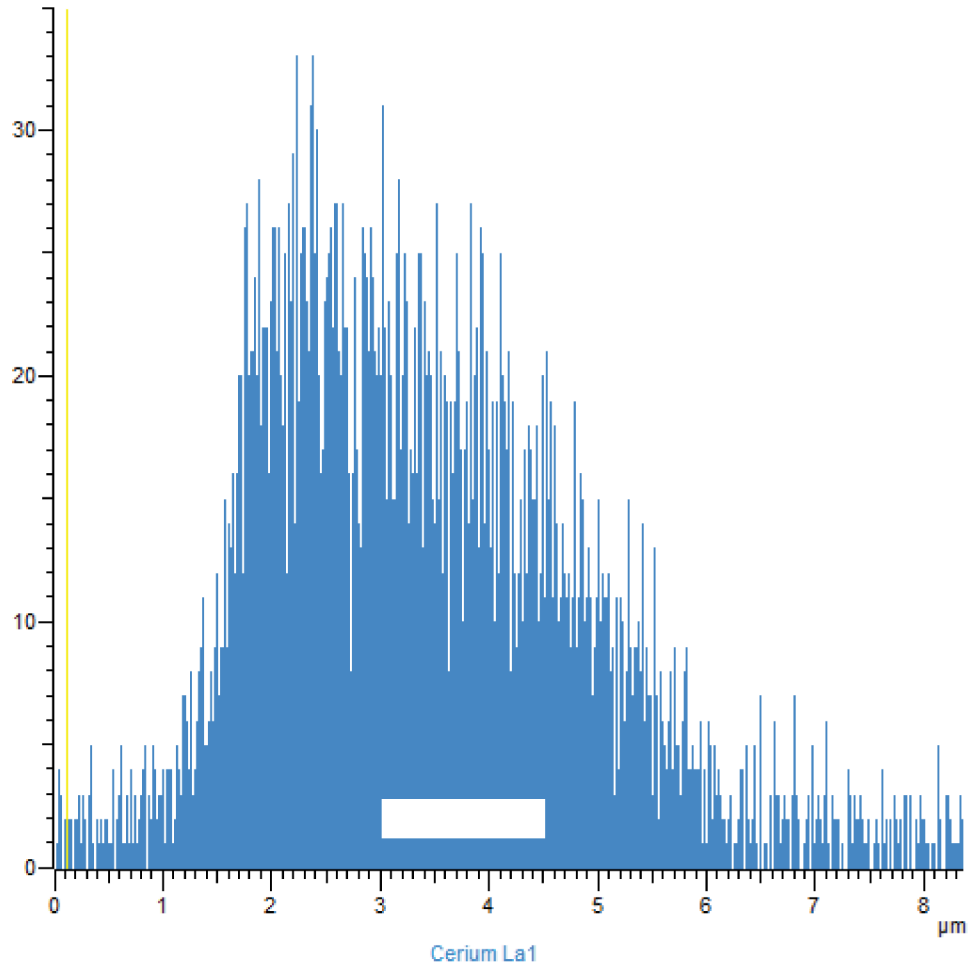


Figura 4

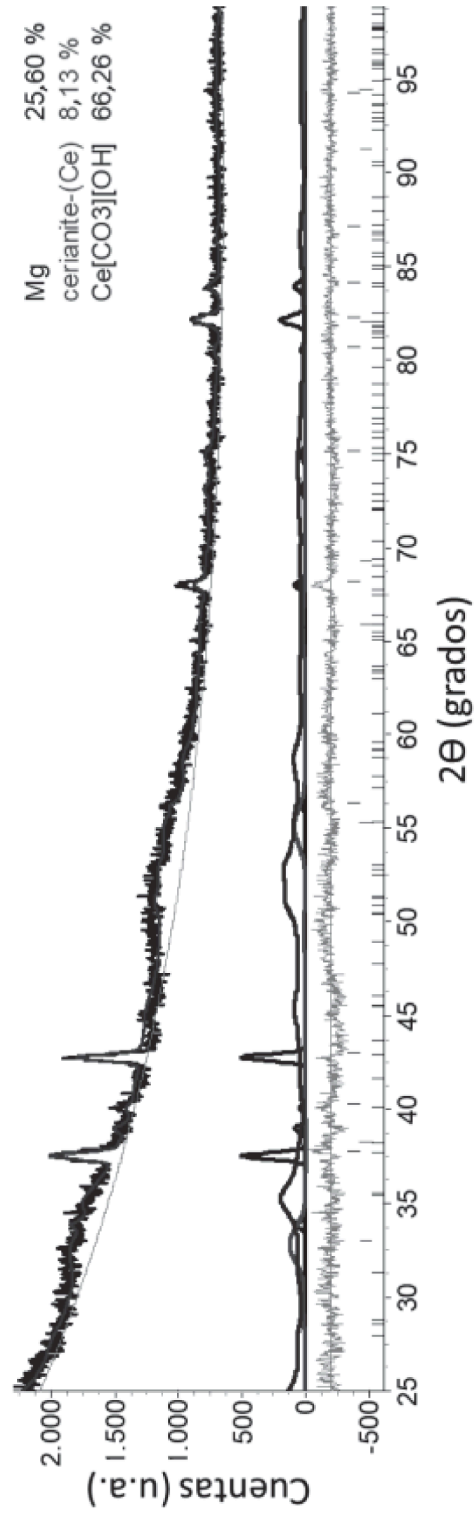


Figura 5
a

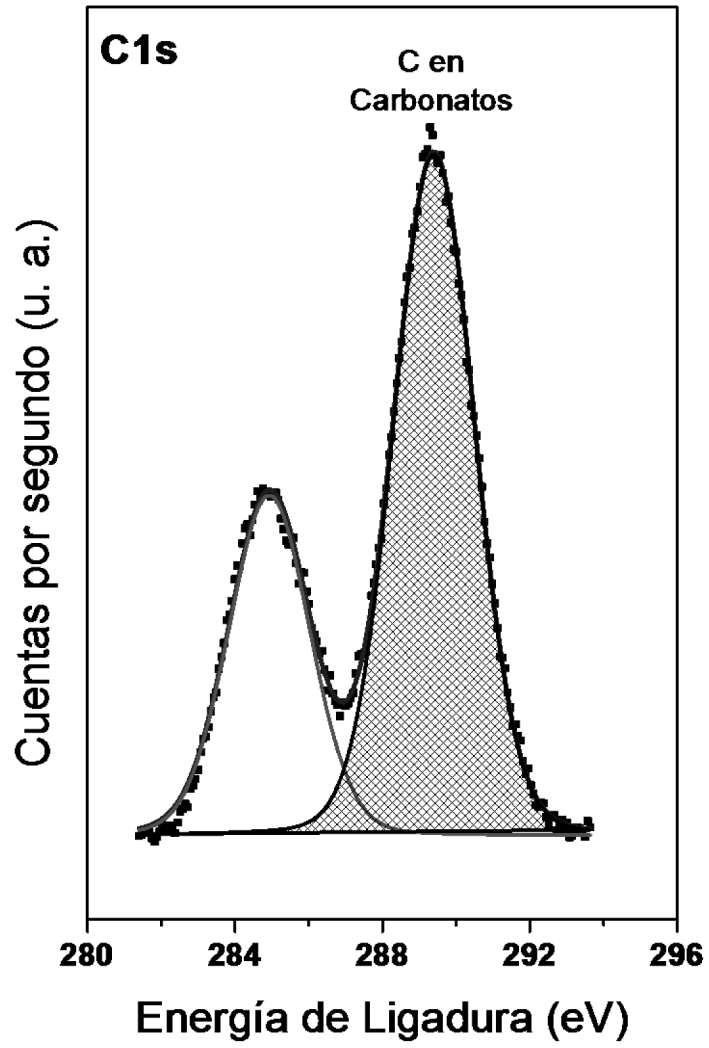


Figura 5 Cont.

b

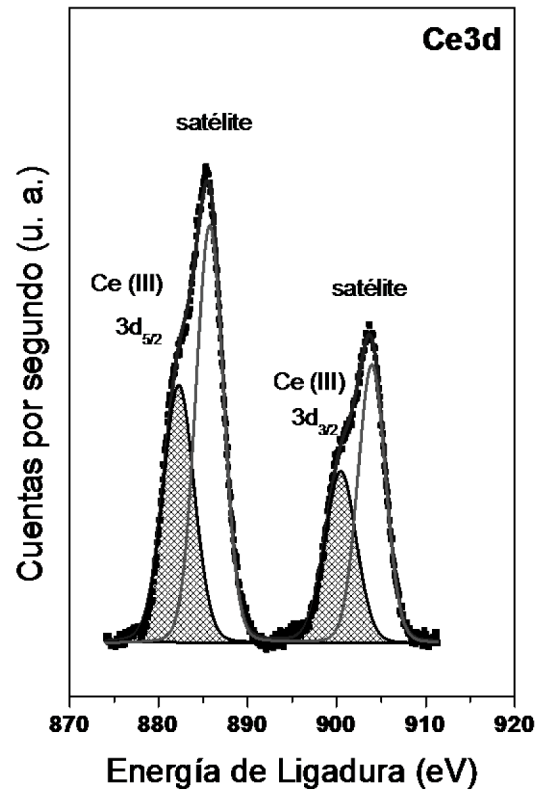


Figura 6

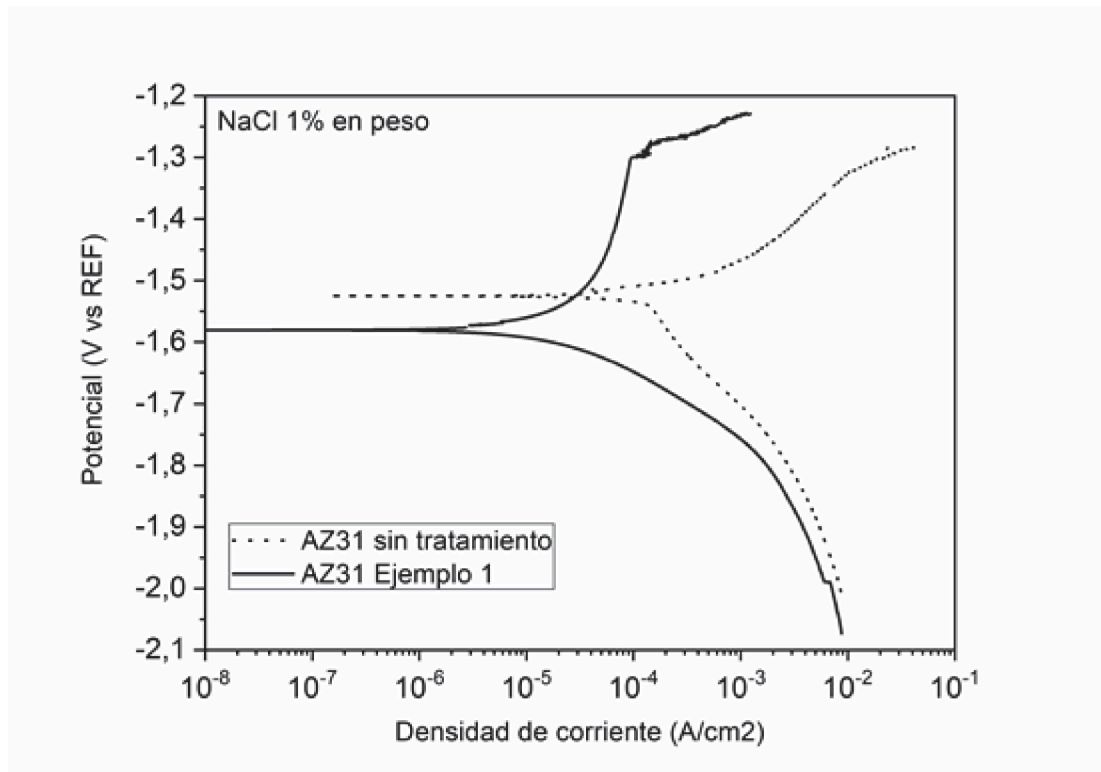


Figura 7

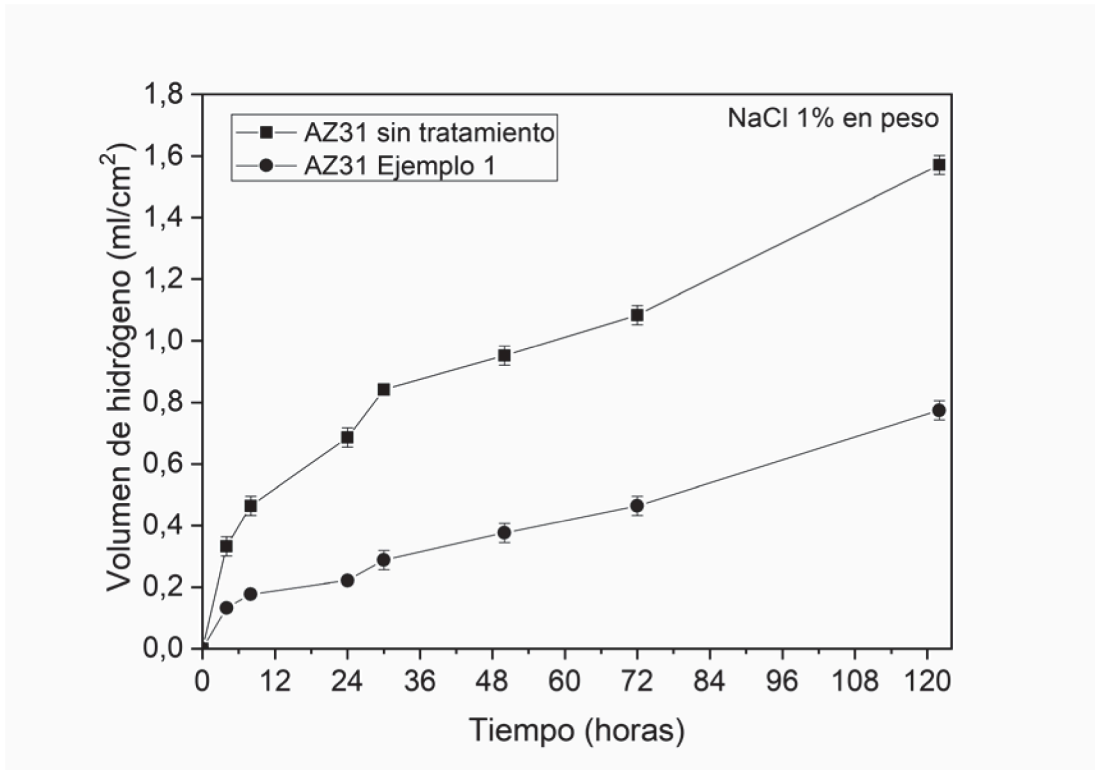
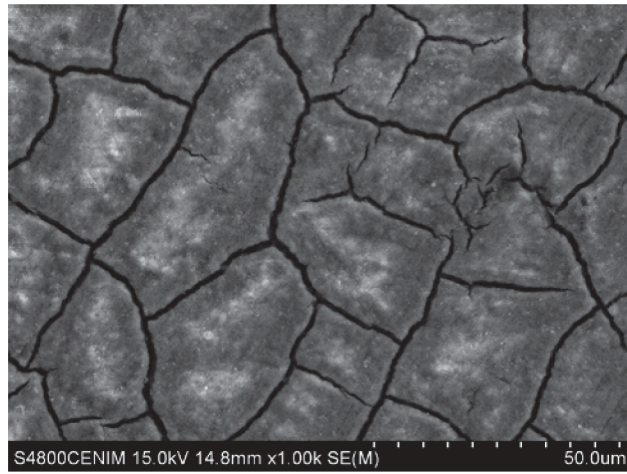


Figura 8

a



b

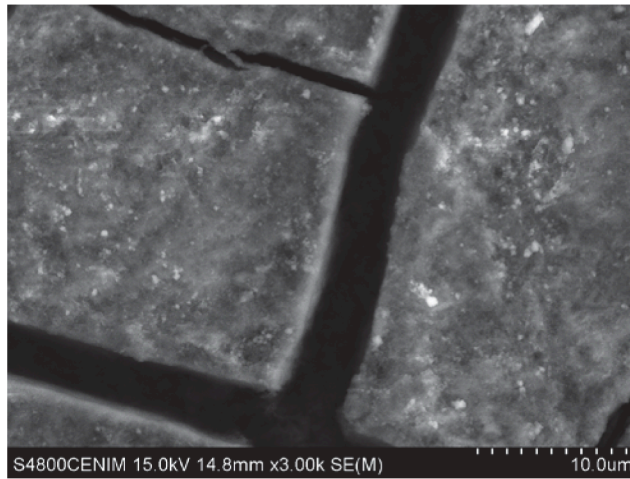
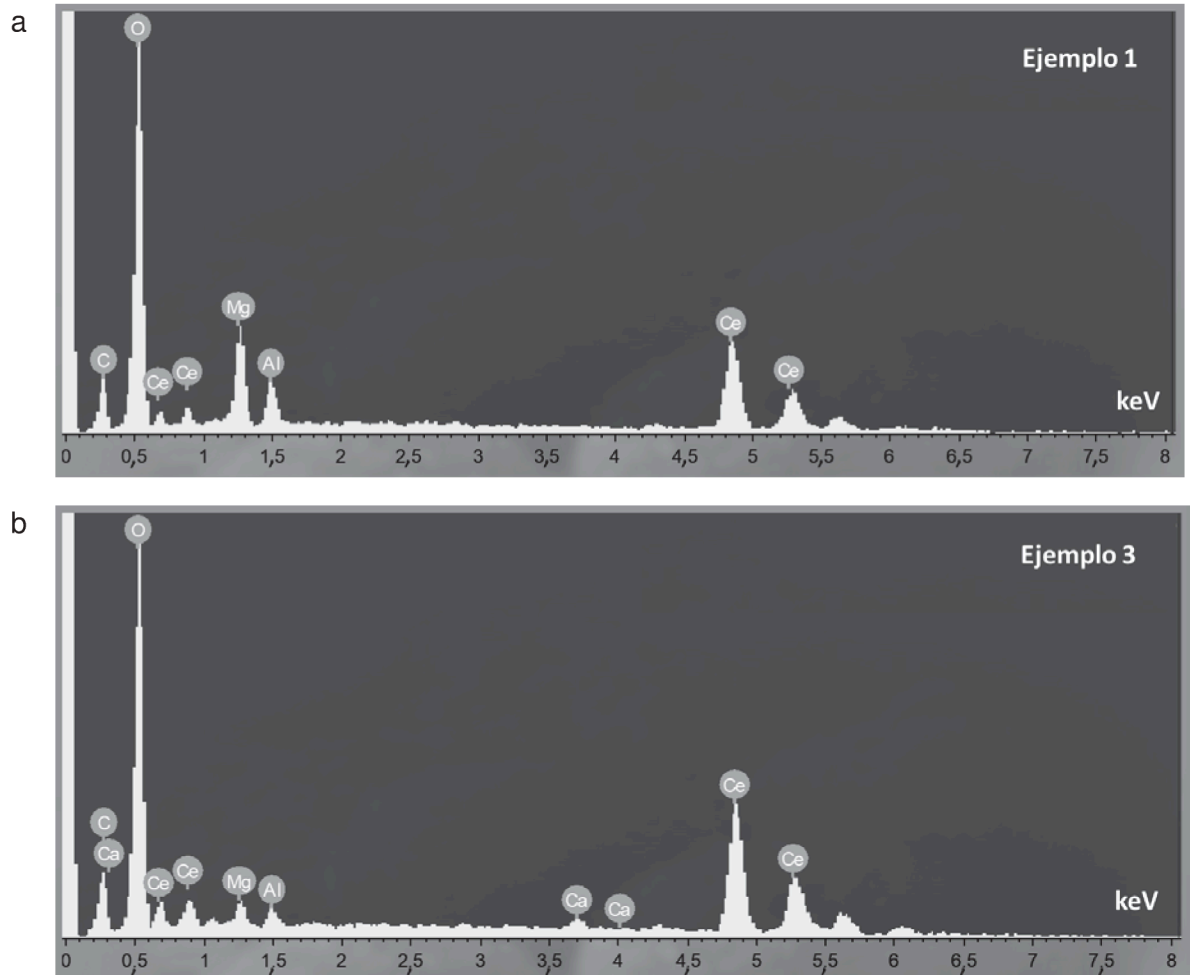


Figura 9





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201830863

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.09.2018

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **C23C22/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ABOOD, H., et al., Magnesium and Aluminum Oxides Formation Via Conversion Coating of Magnesium Metal in AlCl ₃ /Urea Room Temperature Ionic Liquid, Journal of Al-Nahrain University, 12/2017, Vol. 20, Páginas 20-26; apartado: "Experimental Section"	1-26
A	HAMMOND, O.S., et al., Deep eutectic-solvothermal synthesis of nanostructured ceria, Nature Communications, 25/01/2017, Vol.8, 14150; apartado: "Methods".	1-26
A	GU, C.D., et al., Corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy with a conversion coating produced from a choline chloride-Urea based deep eutectic solvent, Corrosion Science, 02/02/2016, Vol. 106, Páginas 108-116, ISSN 0010-938X, <DOI: doi:10.1016/j.corsci.2016.01.030>; apartado: "Experimental".	1-26
A	US 2015090369 A1 (QU JUN et al.) 02/04/2015; resumen.	1-26

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 n.º:

Fecha de realización del informe
20.11.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, EMBASE