

P.- 20.515

AA/JRB/XG

H 4239 Cas 62 - O.1953 - O.L. N° 51.847

263454



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

formulada el 20 de Diciembre de 1960, con el N° 263.454

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL AMERICAN TRANSPORTATION CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 135 South La Salle Street, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARAR LA SUPERFICIE METALICA DE UNA  
PIEZA PARA NIQUELADO"

=====

El presente invento se refiere al niquelado químico del magnesio y sus aleaciones, utilizando baños químicos acuosos de niquelado del tipo catión-niquel-anion hipofosfito.

Hasta ahora, el niquelado químico de piezas de trabajo  
5 que tengan superficies formadas esencialmente por magnesio y sus aleaciones han sido de poca utilidad práctica, ya que los recubrimientos que se han producido sobre las mismas se desprenden fácilmente, ya que no se hallan íntimamente unidos a ellas. Asimismo, dichos recubrimientos se han caracterizado por ampo-

263454



llas que indican zonas en las que no hay adhesión y existe una separación completa de las superficies metálicas adyacentes de las piezas.

5 Quizá la razón principal para esta falta de adhesión entre esta superficie metálica y el recubrimiento es que la superficie metálica es extraordinariamente susceptible a la oxidación y se recubre de una película antes de o al ponerse en contacto con el baño químico acuoso de níquelado; con ello existe una película en la intercasa, entre la superficie metálica de la aleación de magnesio y el recubrimiento de aleación níquel-10 fósforo, que se produce mediante un baño de tratamiento de este tipo; dicha película en la intercasa evita la iniciación adecuada del recubrimiento y la unión íntima entre la superficie metálica de la aleación de magnesio y el recubrimiento, resultando que éste está caracterizado por la presencia de ampollas 15 y otros defectos que demuestran la falta de continuidad y uniformidad de adhesión del mismo con respecto a la superficie metálica de la pieza.

20 De acuerdo con el procedimiento del presente invento, la superficie metálica de la aleación de magnesio de una pieza se prepara para el revestimiento con un baño químico de níquelado de modo que el recubrimiento de la aleación níquel-fósforo, producido seguidamente, sobre la misma, se halle íntimamente unido a ella y desprovisto de ampollas y otros defectos característicos de la falta de adhesión. 25

De acuerdo con un aspecto más de este invento, se consigue un procedimiento de níquelado químico sobre una superficie de aleación de magnesio preparada previamente, de una pieza, que da lugar a un recubrimiento continuo, liso, de aleación níquel-fósforo, que se halla desprovisto de dichas ampollas y de 30

263454



otros defectos característicos de la falta de adhesión.

Más en particular, el presente invento proporciona un procedimiento para preparar la superficie metálica o una pieza en elaboración que se halle formada esencialmente por magnesio para el niquelado químico con un baño acuoso del tipo catión níquel-anion hipofosfito, comprendiendo dicho proceso la limpieza de dicha superficie metálica, el tratamiento posterior de la citada superficie metálica con una primera solución acuosa que contiene un agente de pasivado que comprende (1) ácido ortofosfórico o (2) ácido crómico y ácido nítrico, con objeto de formar una película protectora sobre la misma para evitar el ataque corrosivo por el agua, tratando, a continuación, dicha superficie metálica con una segunda solución acuosa de un fluoruro, con objeto de formar una película de fluoruro sobre la misma, y tratando, a continuación, la citada superficie metálica con una tercera solución acuosa de un pirofosfato, con objeto de formar una película de fosfato sobre la misma.

El presente invento proporciona, además, el procedimiento de recubrir con níquel la superficie metálica de una pieza en elaboración, que esté formada esencialmente por magnesio, que comprende la preparación de la superficie metálica por el procedimiento definido anteriormente y, a continuación, el contacto de dicha superficie metálica con un baño químico acuoso de niquelado del tipo cation níquel-anion hipofosfito, que contenga también un citrato y un fluoruro.

Se halla también dentro del objeto de este invento proporcionar un procedimiento para aumentar el espesor de un recubrimiento de níquel realizado sobre la superficie de una pieza, formada esencialmente por magnesio, comprendiendo dicho proceso el contacto durante un cierto periodo de tiempo de dicho re-

263454



5 cubrimiento de níquel con un baño químico acuoso de níquelado, estando formado dicho baño esencialmente por 0,08 mpl (moles por litro) de hipofosfito de níquel, 0,16 mpl de ácido hipofosforoso, 0,08 mpl de ácido cítrico y 0,15 mpl de un fluoruro de metal alcalino, aproximadamente, teniendo, dicho baño, un pH en el intervalo de 4,6 a 4,7.

10 De acuerdo con el presente invento, se obtiene una pieza de trabajo o artículo de fabricación que tenga una superficie exterior formada, esencialmente, por magnesio, o una aleación del mismo, y, ordinariamente, la pieza se trabaja primeramente a máquina, o se acaba de otro modo, y, a continuación, se somete al proceso con objeto de conseguir sobre la superficie metálica de la misma un recubrimiento continuo, liso y uniforme, íntimamente unido a la misma y formado por la aleación níquel-15 fósforo que se produce mediante el depósito químico, a partir de un baño de recubrimiento del tipo cation níquel-anion hipofosfito. Específicamente, después que la pieza ha sido trabajada a máquina o acabada de otro modo, se somete primero a un pretratamiento, a continuación, se somete a un depósito químico, a partir de un baño de recubrimiento del tipo indicado, y 20 finalmente, se somete a un proceso de tratamiento por el calor con objeto de hacer que el recubrimiento producido en la fase de níquelado químico quede íntimamente unido y acabado.

25 Específicamente, la pieza se somete a un Pretratamiento No. 1, ó a un Pretratamiento No. 2, dependiendo de la composición de la misma. El Pretratamiento No. 1, se recomienda específicamente para aleaciones de magnesio que tengan un bajo contenido en aluminio y cinc (por ejemplo: AZ-31) y el Pretratamiento No. 2 se recomienda específicamente para aleaciones de 30 magnesio que tengan un contenido elevado en aluminio o cinc

263454



(por ejemplo: ZK-60A, AZ-91, AZ-61, AZ-92 y AZ-80). Estas aleaciones típicas de magnesio tienen las composiciones en peso que siguen:

5

AZ-31

Al - - - 3%  
Zn - - - 1%  
Mg - - - el resto

ZK-60A

Zn - - - 5,5%  
Zr - - - 0,45%  
Mn - - - 0,06%  
Mg - - - el resto

10

AZ-91

Al - - - 9,5%  
Zn - - - 0,4%  
Mg - - - el resto

AZ-61

Al - - - 6%  
Zn - - - 1%  
Mg - - - el resto

15

AZ-92

Al - - - 9%  
Zn - - - 2%  
Mn - - - 0,1%  
Mg - - - el resto

AZ-80

Al - - - 8%  
Zn - - - 0,4%  
Mg - - - el resto

20

La aleación AZ-91 se identifica también como "AZ-91A" y comprende una aleación de moldeo; la aleación AZ-61 corresponde a la "Dow Alloy K-1" y comprende una aleación de extrusión; y la aleación AZ-80 corresponde a la "Dow Alloy O-1" y comprende una aleación de forja.

PRETRATAMIENTO NO. 1

La pieza se somete a las siguientes fases en el orden citado en este procedimiento de pretratamiento:

30

263454



- 5
1. Someterla al desengrasado normal con vapor
  2. Someterla a la inmersión en una solución acuosa de un agente limpiador apropiado, como el "Enthane 8160", a una temperatura de unos 95°C, durante un periodo de tiempo de unos 20 minutos.
  3. Lavar con agua, a temperatura ambiente, durante medio minuto, aproximadamente.
  4. Atacar en el baño No 1A ó 1B, a temperatura ambiente, durante un periodo de unos 2-3 minutos.
  5. Lavar con agua, a temperatura ambiente, durante medio minuto, aproximadamente.
  6. Atacar en el baño No. 2, a temperatura ambiente, durante un periodo de unos 5 minutos.
  - 10 7. Lavar con agua, a temperatura ambiente, durante medio minuto, aproximadamente.
  8. Tratar en el baño No 3, a una temperatura de unos 65°C, durante un periodo de unos 3 minutos.
  9. Lavar con agua, a temperatura ambiente, durante medio minuto, aproximadamente.

15

PRETRATAMIENTO No. 2

La pieza se somete a las siguientes fases en el orden citado en este procedimiento de pretratamiento:

- 20
- 1, 2 y 3 - iguales a las fases correspondientes del pretratamiento No. 1.
  4. Atacar en el baño No. 1C, a temperatura ambiente, durante un periodo de tiempo de, aproximadamente, 1-1,5 minutos.
  - 5, 6, 7, 8 y 9-iguales a las fases correspondientes del Pretratamiento No. 1.

25

BAÑO NO. 1A:

Este baño de ataque, empleado en el Pretratamiento No. 1, comprende esencialmente una solución acuosa de ácido crómico, nitrato sódico y ácido nítrico y tiene la composición general:

30

$\text{CrO}_3$  - 1,8 a 2,2 mpl (moles por litro)

263454



$\text{NaNO}_3$  - 0,5 a 0,7 mpl

$\text{HNO}_3$  - 0,65 a 0,85 mpl

5

La composición preferida de este baño es la que sigue

$\text{CrO}_3$  - 2 mpl

$\text{NaNO}_3$  - 0,6 mpl

$\text{HNO}_3$  - 0,75 mpl

10

Este baño puede formularse convenientemente disolviendo en agua 200 g/litro de  $\text{CrO}_3$  y 50 g/litro de  $\text{NaNO}_3$  y añadiendo 50 ml/litro de  $\text{HNO}_3$  de 42<sup>a</sup> Bé. (técnico).

BAÑO 1 B:

15

Esta forma modificada de baño de ataque que puede emplearse en el Pretratamiento No. 2, comprende esencialmente una solución acuosa de ácido crómico, ácido fluorhídrico y ácido nítrico y tiene la composición general:

20

$\text{CrO}_3$  - 2,0 a 2,8 mpl

HF - 0,10 a 0,20 mpl

$\text{HNO}_3$  - 0,05 a 0,10 mpl

25

La composición preferida de este baño modificado es la que sigue:

$\text{CrO}_3$  - 2,4 mpl

HF - 0,07 mpl

$\text{HNO}_3$  - 0,15 mpl

30

En este caso, el ácido nítrico es el principal agente de

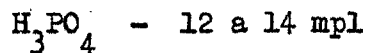


263454

ataque, mientras que el ácido fluorhídrico sirve para inhibir la acción del ácido nítrico y el ácido crómico es el principal agente pasivante o formador de película; todo ello, según se explicó anteriormente, en relación con el baño limpiador No. 1A.

BAÑO 1 C:

Este baño limpiador empleado en el Pretratamiento No. 2 comprende, esencialmente, una solución acuosa de ácido ortofosfórico y tiene la composición general:



La composición preferida de este baño es la que sigue



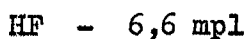
Este baño puede formularse convenientemente por adición a una parte de agua de 9 partes de una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%.

BAÑO NO. 2

Este baño de ataque, empleado en el Pretratamiento No. 1 y Pretratamiento No. 2, comprende esencialmente una solución acuosa de ácido fluorhídrico y tiene la composición general:



La composición preferida de este baño es la siguiente:



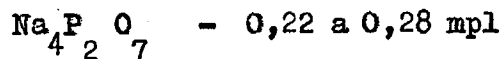
Este baño puede formularse, convenientemente, añadiendo al agua 150 ml/litro de una solución acuosa de HF al 70%.



263454

BAÑO NO. 3

Este baño de tratamiento, empleado en el Pretratamiento No. 1 y Pretratamiento No. 2, comprende esencialmente una solución acuosa de un pirofosfato de metal alcalino, como el pirofosfato sódico y tiene la composición general:



La composición preferida de este baño es la siguiente:



Este baño puede formularse, convenientemente, disolviendo en agua 65 g/litro de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Una vez que la pieza en elaboración ha sido sometida al Pretratamiento No. 1 ó Pretratamiento No. 2, dependiendo de la composición de la superficie metálica de aleación de magnesio de la misma, se hace pasar a un baño de niquelado químico del tipo cation níquel-anion hipofosfito y se sumerge en el mismo, durante un periodo de tiempo adecuado, con objeto de efectuar, sobre la misma, el recubrimiento con un espesor apropiado de aleación níquel-fósforo; dicho baño de recubrimiento se mantiene, normalmente, a una temperatura relativamente elevada en el intervalo general de 94° C a 100° C, dependiendo el espesor del recubrimiento del periodo de tiempo de inmersión de la pieza. El recubrimiento que se produce mediante un baño de este tipo comprende, esencialmente, un 89% a 97% de níquel y un 3% a 11% de fósforo en peso; dicho recubrimiento tiene lugar a razón de 22 milésimas/hora.

Este baño de recubrimiento comprende, esencialmente, una solución acuosa de cationes níquel, aniones hipofosfito,

263454



aniones citrato y aniones fluoruro y tiene la composición general:

	Ni <sup>++</sup>	-	0,07 a 0,09	mpl
	(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	0,21 a 0,27	mpl
5	citrato	-	0,07 a 0,09	mpl
	F <sup>-</sup>	-	0,10 a 0,25	mpl
	Pb <sup>++</sup>	-	aproximadamente,	1 ppm
	pH	-	4, 3 a 6,0	

10 La composición preferida de este baño de recubrimiento es la que sigue:

	Ni <sup>++</sup>	-	0,08	mpl
	(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>	-	0,24	mpl
15	citrato	-	0,08	mpl
	F <sup>-</sup>	-	0,15	mpl
	Pb <sup>++</sup>	-	aproximadamente,	1 ppm
	pH	-	4,6 a 4,7	

20 Este baño de recubrimiento puede formularse, convenientemente, en forma inicial disolviendo en agua 0,08 mpl de hipofosfito de níquel, aproximadamente, 0,08 mpl de hipofosfito sódico o ácido hipofosforoso, aproximadamente, 0,15 mpl de fluoruro potásico, y aproximadamente, 0,08 mpl de ácido cítrico, o  
25 citrato sódico, junto con la introducción de, aproximadamente 1 ppm de ión plomo y, asimismo, con la adición de suficiente hidróxido sódico para efectuar el ajuste del pH en el intervalo de 4,6 a 4,7.

30 Por consiguiente, este baño de recubrimiento, según se formuló inicialmente, contenía una cantidad mínima de cationes

263454



extraños (principalmente,  $K^+$  y  $Na^+$ ) y ningún anion extraño; y, de paso, se menciona que las trazas de iones plomo (aproximadamente, 1 ppm) actúan como estabilizador, según se describió en la patente de los EE.UU. No. 2.762.723.

5 Al utilizar este baño de recubrimiento, se agotan los aniones hipofosfito y cationes níquel, oxidándose los aniones hipofosfito a aniones fosfito; por ello, bien de forma continua o, bien, periódicamente se regenera el baño para su uso  
10 mediante la adición de los ingredientes citados, con objeto de mantener los intervalos indicados de los mismos. Al aumentar el anion fosfito en el baño de recubrimiento, puede evitarse la precipitación del mismo, en forma de fosfito de níquel, aumentando el contenido de aniones citrato.

Una vez que se ha depositado químicamente sobre la pieza,  
15 el espesor necesario del recubrimiento, en el baño citado anteriormente, la pieza se aparta del mismo y se lava con agua, pudiendo someterse entonces convenientemente al tratamiento por el calor, según se describe más completamente en lo que sigue. Este tratamiento por el calor produce una unión íntima entre el  
20 recubrimiento de níquel depositado químicamente y la superficie metálica de la pieza, de modo que se logra, en la misma, un nuevo recubrimiento de níquel íntimamente unido, liso y continuo.

Considerando de nuevo el Pretratamiento No. 1 y el Pretratamiento No. 2, es de destacar que el magnesio y sus aleaciones son metales extraordinariamente reactivos, que se atacan  
25 considerablemente por el agua a temperaturas tan bajas como 70° C y que la velocidad del ataque se aumenta por la presencia de iones inorgánicos usuales, como el cloruro, sulfato, etc. Por lo tanto, el objeto del pretratamiento no es solamente conseguir  
30 la limpieza, sino, también, lograr la formación de una película

263454



la protectora sobre la superficie exterior de la pieza de magnesio, que retardará o evitará este ataque corrosivo en el baño de recubrimiento. En otras palabras, la superficie del magnesio debe ser pasivada y, asimismo, limpiada.

5           En el Pretratamiento No. 1, el baño limpiador No. 1A ó 1B cumplen esta finalidad, formándose fundamentalmente la película protectora por el ácido crómico, defectuándose la limpieza principalmente por el ácido nítrico, estando moderada la acción limpiadora del ácido nítrico, por la adición de nitrato sódico o ácido fluorhídrico en una extensión tal que, cuando los óxidos de magnesio, se disuelven totalmente de la superficie, se forma sobre la misma una película estable de cromato. Así, en el Pretratamiento No. 1, el baño limpiador No. 1A ó 1B pasiva la superficie del magnesio limpia mediante la formación de la película estable de cromato sobre la misma.

10

15

          En el Pretratamiento No. 2, el baño limpiador No. 1C cumple esta finalidad con el ácido ortofosfórico como ingrediente único, ya que este reactivo funciona como limpiador y formador de película protectora, encontrándose la película protectora sobre la superficie de magnesio limpia en forma de fosfato.

20

          Por consiguiente, el baño limpiador No. 1A ó 1B y el baño No. 1C poseen la característica común de que limpian la superficie del magnesio de óxidos y depositan una película protectora sobre la misma después de su limpieza; con ello, se pasiva la superficie de magnesio limpia.

25

          En el procedimiento, la utilización posterior del baño limpiador No. 2 produce una alteración de la película sobre la superficie del magnesio que se había depositado sobre la misma en el Pretratamiento No. 1 mediante el baño limpia-

30

203454



dor No. 1C; y más en particular, el baño limpiador No. 2 da lugar a la sustitución de la película original citada por una película insoluble de fluoruro magnésico sobre la superficie metálica de magnesio limpia.

5            Todavía posteriormente en el proceso, la utilización del baño de tratamiento No. 3 produce la disolución de la película de fluoruro magnésico de la superficie del magnesio, que había sido depositada por el baño limpiador No 2, y forma, además, una película final protectora de fosfato sobre la superficie metálica de magnesio limpia, que es capaz de inhibir el  
10            ataque de la misma por el baño de recubrimiento empleado a continuación, durante un periodo de tiempo suficiente para llevar a cabo el depósito de la aleación níquel-fósforo, sobre la superficie del magnesio, a partir del baño de recubrimiento o chapeado.  
15

             Insistiendo sobre el recubrimiento de las piezas después del Pretratamiento de las mismas, es de destacar que el baño de recubrimiento químico empleado, si bien del tipo catión níquel-anion hipofosfito, es totalmente diferente de los baños  
20            usuales de recubrimiento químico de este tipo en dos importantes detalles. En primer lugar, el baño de recubrimiento contiene un citrato y un fluoruro; y, en segundo lugar, el baño de recubrimiento se halla desprovisto, esencialmente, de los aniones extraños normales que se introducen, generalmente, en dichos  
25            baños usuales de recubrimiento utilizando sales ordinarias de níquel. Específicamente en este baño de recubrimiento no se emplean como fuentes de cationes níquel el sulfato de níquel, cloruro de níquel, etc., ya que los aniones sulfato, cloruro, etc., no son convenientes en cantidad considerable, según se explicó  
30            anteriormente.

263454



Cuando se emplee este baño de recubrimiento químico particular, después del pretratamiento adecuado, tal como se explicó anteriormente, los recubrimientos producidos sobre las piezas son lisos, brillantes, uniformes y continuos y están  
5 intimamente unidos a las mismas y totalmente exentos de cavidades y ampollas. Sin embargo, la unión de estos recubrimientos perfeccionados a las piezas se mejora, considerablemente por el tratamiento por el calor, después de producir el recubrimiento químico sobre las mismas, a la temperatura de 205°C,  
10 aproximadamente, durante una hora; en relación con esto, se hace mención de que esta temperatura supone una temperatura relativamente baja, muy por debajo del punto de fusión, de la aleación níquel-fósforo, que se produce de modo inherente mediante un baño de recubrimiento químico de este tipo.

15 Conjuntamente con el presente procedimiento, se advierte al chapeador que no se produce un recubrimiento satisfactorio sobre el magnesio y sus aleaciones utilizando los baños de níquelado químico usuales, ni siquiera después de utilizar los pretratamientos descritos en las piezas; sin embargo, una vez que  
20 se ha obtenido sobre una pieza un recubrimiento definido, utilizando el baño de níquelado químico particular, aquí descrito, la pieza puede llevarse a un baño de recubrimiento químico usual con objeto de comunicar al recubrimiento un espesor considerable. Específicamente, después que la pieza ha sido recubierta  
25 durante un periodo mínimo de tiempo de unos 20 minutos, puede llevarse a un baño de níquelado químico usual, con objeto de aumentar el espesor del recubrimiento sin sacrificar la adhesión en el recubrimiento producido finalmente. Con objeto de explicar más estos extremos, se cita que, a menos que se  
30 emplee el baño de recubrimiento químico particular descrito

263454



durante un periodo mínimo de tiempo de unos 20 minutos, antes de llevar las piezas a un baño de recubrimiento químico usual, los recubrimientos se ampollan y las piezas aparecen estropeadas en las grietas o discontinuidades de los recubrimientos.

5 Por otra parte, debe emplearse el tratamiento por el calor descrito, ya que aumenta materialmente la adhesión de los recubrimientos a las piezas.

10 Los datos de los ensayos que siguen demuestran el caracter crítico del pretratamiento en el presente procedimiento; y para obtener estos datos, todas las piezas se sometieron al pretratamiento necesario, según se explicó anteriormente, pero sólo de un modo rutinario y, deliberadamente, de modo que el pretratamiento no fuera necesariamente entero y completo. Se empleó este procedimiento con objeto de determinar la seguridad del presente procedimiento cuando se emplee en una producción en cadena en la que es inherente que todas las piezas no se laven y activen necesariamente entera y completamente. Los datos de los ensayos son los siguientes:

20 TABLA

<u>Ensayo No.</u>	<u>Tipo de aleacion de magnesio</u>	<u>No. de muestras</u>	<u>Espesor del recubrimiento milésimas de mm.</u>	<u>Resultados</u>
1	AZ-31	5	50	Cuatro bien; una ampollada
2	AZ-92	6	50	Cuatro bien; dos ampolladas
3	AZ-91	4	50	Todas bien
4	AZ-31	2	50	Todas bien
5	ZK-60A	6	25	Todas bien
6	AZ-91A	8	50	Todas bien
7	AZ-31	14	50	Once bien; tres ampolladas
8	AZ-31	13	50	Todas bien

263454



En estos datos de los ensayos, en todos los recubrimientos ampollados en las piezas pudo observarse directamente la falta del pretratamiento adecuado de las piezas; y los recubrimientos perfectos se obtuvieron siempre cuando el pretratamiento fué enteramente perfecto y completo, según se determinó por numerosos ensayos, en los que cada una de las diversas piezas se sometió a un pretratamiento cuidadoso y se examinó a fondo después del pretratamiento.

Se insiste en que los datos indicados anteriormente en la tabla se dan con objeto de demostrar la aplicación práctica del presente procedimiento, ya que es evidente que empleando la técnica de producción en cadena por lo menos el 90% de las piezas en elaboración reciben el pretratamiento adecuado.

De paso, conviene destacar que un recubrimiento defectuoso puede ser eliminado con facilidad electrolíticamente de una pieza de las características descritas empleando un baño acuoso que contenga unos 150 g/litro de fluoruro potásico y utilizando un potencial de unos 6 voltios. De preferencia, la pieza se suspende en la solución electrolítica utilizando un gancho de magnesio que se conecta como ánodo en el circuito eléctrico. Desde luego, después de eliminar el recubrimiento electrolíticamente, la pieza debe someterse al pretratamiento adecuado antes de otro intento de niquelado químico de la misma, de acuerdo con el presente procedimiento.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-

26 3454



vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Procedimiento de preparar la superficie metálica de una pieza, que está formada esencialmente por magnesio para el niquelado por vía química, con un baño acuoso del tipo de anión hipofosfito y catión de níquel, caracterizándose dicho procedimiento por tratar dicha superficie metálica después de que ha sido limpiada con una primera solución acuosa que contiene un agente de pasivación que comprende (1) ácido ortofosfórico o (2) ácido crómico y ácido nítrico, con el fin  
10 de formar una película protectora sobre ella para impedir el ataque corrosivo de la misma por agua, tratar luego dicha superficie metálica con una segunda solución acuosa de un fluoruro con el fin de formar sobre ella una película de fluoruro y tratar luego dicha superficie metálica con una tercera solución acuosa de un pirofosfato, con el fin de formar sobre ella  
15 una película de fosfato.

2º.- El procedimiento del punto 1º, caracterizado porque la primera solución acuosa empleada está formada de trióxido de cromo y ácido nítrico.

20 3º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la primera solución acuosa comprende una solución acuosa de trióxido de cromo y ácido nítrico y nitrato de metal alcalino o ácido fluorhídrico.

25 4º.- El procedimiento del punto 3º, caracterizado porque dicha primera solución acuosa comprende de 1,8 a 2,2 con preferencia aproximadamente 2 moles por litro de trióxido de cromo, de 0,5 a 0,7, de preferencia aproximadamente 0,6 moles por litro de nitrato de metal alcalino y de 0,65 a 0,85, con preferencia aproximadamente 0,75 moles, por litro de ácido nítrico.

30 5º.- El procedimiento del punto 3º, caracterizado por-

263454



5 que dicha primera solución acuosa comprende desde 2 a 2,8, con preferencia aproximadamente 2,4 moles por litro de trióxido de cromo, desde 0,10 a 0,20, con preferencia aproximadamente 0,07, moles por litro de ácido fluorhídrico y desde 0,05 a 0,10 con preferencia aproximadamente 0,15, moles por litro de ácido nítrico.

10 6º.- El procedimiento del punto 1º, caracterizado porque dicha primera solución acuosa comprende desde 12 a 14, con preferencia aproximadamente 13,2 moles por litro de ácido ortofosfórico.

7º.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado porque la superficie metálica se trata con una segunda solución acuosa que esencialmente comprende ácido fluorhídrico.

15 8º.- El procedimiento del punto 7º, caracterizado porque dicha segunda solución acuosa comprende ácido fluorhídrico en cantidad de 6 a 7,5, con preferencia aproximadamente 6,6, moles por litro.

20 9º.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado porque la superficie metálica se trata con una tercera solución acuosa que comprende esencialmente pirofosfato de metal alcalino.

25 10º.- El procedimiento del punto 9º, caracterizado porque dicha tercera solución acuosa comprende pirofosfato de metal alcalino en la cantidad de 0,22 a 0,28, con preferencia aproximadamente 0,25, moles por litro.

30 11º.- El procedimiento de niquelar la superficie metálica de una pieza formada esencialmente de magnesio, que se caracteriza por preparar la superficie metálica por el procedimiento definido en cualquiera de los puntos 1º a 10º, y poner luego en

263454



contacto dicha superficie metálica con un baño acuoso de níquelado químico del tipo de anión hipofosfito y catión de níquel, que contiene también un citrato y un fluoruro.

5 12º.- El procedimiento del punto 11º, caracterizado por que el baño acuoso de níquelado químico comprende aproximadamente 0,08 moles por litro de cationes de níquel, aproximadamente 0,24 moles por litro de aniones hipofosfito, aproximadamente 0,08 moles por litro de aniones citrato y aproximadamente 0,15 moles por litro de aniones fluoruro, teniendo dicho baño un pH en la gama de 4,6 a 4,7.

15 13º.- El procedimiento de aumentar el grueso de un recubrimiento de níquel obtenido por el procedimiento de los puntos 11º o 12º, caracterizado por poner en contacto durante un intervalo de tiempo dicho recubrimiento de níquel con un baño acuoso de níquelado químico que comprende aproximadamente 0,08 moles por litro de hipofosfito de níquel, aproximadamente 0,16 moles por litro de ácido hipofosforoso, aproximadamente 0,08 moles por litro de ácido cítrico y aproximadamente 0,15 moles por litro de fluoruro de metal alcalino, teniendo dicho baño un pH en la gama de 4,6 a 4,7.

20 14º.- El procedimiento de los puntos 11º, 12º o 13º, caracterizado además por tratar luego al calor dicha pieza a una temperatura de unos 205º C durante un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora.

25 15º.- Procedimiento de preparar la superficie metálica de una pieza para níquelado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

263454



Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

*[Handwritten signature]*