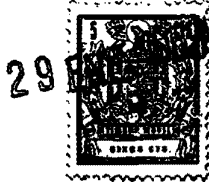


P. 23.701

MDH/XG H. 4239
Cas 71 O. 15454

29 ENE. 1963

282772



282772

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de Noviembre de 1962 con el N° 282.772

en

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:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN BAÑO
ACUOSO DE NIQUELADO QUIMICO"

La presente invención se refiere al niquelado químico de magnesio y de sus aleaciones, utilizando baños acuosos de niquelado químico del tipo de anión hipofosfito-cación níquel.

5

Hasta ahora el niquelado químico de objetos con superficies formadas esencialmente de magnesio y sus aleaciones ha sido de una utilidad limitada ya que recubrimientos tales como los que han sido producidos sobre ellos se separan fácilmente en escamas porque los recu-

282772



brimientos no están íntimamente unidos a ellas. También se han caracterizado tales recubrimientos por las ampollas que indican zonas carentes de adherencia y una separación completa de las superficies metálicas adyacentes de los objetos.

5 Quizá la principal razón para esta falta de adherencia entre esta superficie metálica y el recubrimiento, es que la superficie metálica es muy susceptible a la oxidación y se forma una película sobre dicha superficie antes o después del contacto con el baño acuoso de níquelado químico; de este modo hay una película en la intercara entre la superficie metálica de magnesio y el recubrimiento de aleación de níquel-fósforo que se produce inherentemente mediante un baño de chapeado de este tipo: Esta película en la intercara evita la propia iniciación del chapeado y la unión íntima entre la superficie metálica de la aleación de magnesio y el recubrimiento, con el resultado de que el recubrimiento se caracteriza por ampollas y otros defectos que evidencian la falta de continuidad y de uniformidad de la adherencia del mismo con respecto a la superficie metálica del objeto.

15 Además, la producción de recubrimientos convenientes sobre tales superficies de aleación de magnesio ha sido agravada por la utilización general de un baño de níquelado químico con un pH en la gama ácida. Las aleaciones de magnesio son sensibles inherentemente al ataque por soluciones ácidas incluso a la temperatura ambiente, y este ataque aumenta mucho a la elevada temperatura normal de operación del baño de níquelado químico. Como

282772



es natural, se han utilizado baños de niquelado químico en la gama de pH ácido debido a que son muy estables, mientras que un baño de niquelado químico en la gama de pH alcalino es notoriamente inestable. El término "estable" como se ha empleado arriba significa que el baño de niquelado no está sujeto a una descomposición espontánea por la rápida y casual formación en él de "precipitado negro".

Los problemas precedentes han sido superados por la presente invención que proporciona nuevos baños de niquelado químico del tipo de catión níquel-anión hipofosfito y un nuevo procedimiento que hace posible niquelar químicamente un objeto que tenga una superficie metálica formada esencialmente por magnesio de tal manera que el recubrimiento producido esté íntimamente unido a la superficie metálica y exhiba gran adherencia a la misma y esté desprovisto de ampollas u otros defectos característicos de la falta de adherencia. Los nuevos baños acuosos alcalinos de niquelado químico de esta invención son completamente estables a pesar del hecho de que tienen un pH en la gama alcalina.

La presente invención proporciona más particularmente un baño acuoso de niquelado químico que comprende iones níquel, iones hipofosfito, un agente complejante en una cantidad suficiente para complejar todos los iones níquel, iones fluoruro en el margen de 0,10 a 0,40 moles por litro, suficientes iones hidroxilo para producir un pH en el margen aproximado de 7,0 a 9,0, y un sistema tamponador que comprende cationes de metal alcalino y aniones de óxido de boro y equivalente a una

282772



adición de tetraborato de metal alcalino en el margen de 0,05 a 0,20 moles por litro.

En otra realización más específica de la invención se proporciona un baño acuoso de niquelado químico que comprende iones níquel, iones hipofosfito en el margen de 0,15 a 1,20 moles por litro, estando la relación entre iones níquel e iones hipofosfito en el margen de 0,25 a 1,60, un primer agente de quelación seleccionado de la clase que consiste en ácidos aminocarboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales y en el margen de 0,08 a 0,12 moles por litro, un segundo agente de quelación seleccionado de la clase que consiste en ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales y en el margen de 0,06 a 0,10 moles por litro, iones amonio en el margen de 0,05 a 0,20 moles por litro, iones fluoruro en el margen de 0,10 a 0,40 moles por litro, suficientes iones hidroxilo para producir un pH en el margen aproximado de 7,0 a 9,0, y un sistema tamponador que comprende cationes de metal alcalino y aniones de óxido de boro y que equivale a una adición de tetraborato de metal alcalino en el margen de 0,05 a 0,20 moles por litro.

Todavía otra provisión de la invención es el procedimiento de chapear con níquel la superficie metálica de un objeto formado esencialmente por magnesio, que comprende limpiar y atacar dicha superficie metálica y poner seguidamente en contacto dicha superficie metálica con un baño acuoso y caliente de niquelado químico como se ha definido arriba, durante un intervalo de tiempo suficientemente largo para producir un recu-

282772



brimiento de níquel del espesor deseado sobre dicha su
perficie metálica.

También está dentro de la consideración de es
ta invención, el proporcionar un nuevo pretratamiento
5 de la superficie de magnesio o de aleación de magnesio
que se realiza ventajosamente antes de que la superficie
metálica se someta al niquelado químico del tipo de ca-
tión níquel-anión hipofosfito, cuyo proceso de pretra-
tamiento comprende limpiar dicha superficie metálica,
10 tratar seguidamente dicha superficie metálica con una
primera solución acuosa de trióxido de cromo y ácido ní-
trico y ácido fluorhídrico con el fin de efectuar el
pulimentado químico de la misma, tratar después dicha
superficie metálica con una segunda solución acuosa de
15 ácido fluorhídrico con el fin de formar sobre ella una
película de fluoruro, y a continuación tratar dicha su-
perficie metálica con una tercera solución acuosa de hi-
dróxido de metal alcalino con el fin de formar sobre
ella una película básica de fluoruro magnésico-hidróxido
20 magnésico.

La invención se entenderá mejor con la siguien
te descripción.

El nuevo baño acuoso de niquelado químico al
calino de esta invención que es especialmente adecuado
25 para el niquelado químico de superficies metálicas for
madas esencialmente por magnesio, comprende esencial-
mente una solución acuosa de cationes níquel, aniones
hipofosfito, uno o más agentes de quelación y agentes
exaltadores que sirvan para complejar todos los iones
30 níquel y que son ventajosamente seleccionados de la

282772



clase que consiste en ácidos amino carboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales y ácidos hidrocarboxílicos alifáticos de cadena corta y sus sales, suficientes aniones hidróxido (OH^-) para producir un pH mayor de 7 , ventajosamente en el margen aproximado de 7,0 a 9,0, aniones fluoruro en el margen aproximado de 0,10 a 0,40 moles por litro, y un sistema tamponador que comprende cationes de metal alcalino y aniones de óxido de boro y que equivale a una adición de tetraborato de metal alcalino en el margen de 0,05 a 0,20 moles por litro.

En este baño de chapeado la concentración absoluta de H_2PO_2^- está, generalmente, en el margen de 0,15 a 1,20 moles por litro y la relación entre Ni^{++} y H_2PO_2^- está en el margen de 0,25 a 1,60.

Al formular los nuevos baños de esta invención, el Ni^{++} puede proceder del hipofosfito de níquel, acetato de níquel, sulfato de níquel, carbonato de níquel, etc; y el H_2PO_2^- puede proceder del hipofosfito de níquel, ácido hipofosforoso, hipofosfito de metal alcalino, etc.

El ión F^- puede proceder del ácido fluorhídrico, del fluoro amónico, del bifluoruro amónico, del fluoruro de metal alcalino, etc. En relación con esto, es también conveniente incluir en el baño de chapeado de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,20 moles por litro de cationes amonio. El ión NH_4 puede proceder del hidróxido amónico, del fluoruro amónico, del sulfato amónico, del bifluoruro amónico, etc. El bifluoruro amónico es, como es natural, una manera conveniente de

282772



proporcionar tanto el anión F^- como el catión NH_4^+ .

El ión fluoruro se emplea fundamentalmente en el baño con la finalidad de evitar la formación de ampollas en el primer recubrimiento al ser aplicado a la superficie metálica de magnesio del objeto.

Uno o mas de los agentes de quelación mencionados arriba están presentes en cantidades suficientes para formar quelatos mixtos de todos los iones níquel del baño. El baño contendrá, ventajosamente, tanto un radical de ácido aminocarboxílico como primer agente de quelación y también como "exaltante" que aumenta la velocidad de deposición, como un radical de ácido hidrocarboxílico como segundo agente de quelación. Los agentes de quelación están presentes en cantidades suficientes para formar quelatos mixtos de todos los iones níquel del baño. Además, el ión NH_4^+ constituye un agente complejante para asegurarse de este modo que todos los iones están ligados o complejados tanto por los quelatos mixtos mencionados como por los complejos amoniacales mencionados.

El radical de ácido aminocarboxílico alifático de cadena corta debe estar presente en el margen aproximado de 0,08 a 0,12 moles por litro y puede proceder del ácido correspondiente o de su sal de metal alcalino; esta clase de ácidos incluye ácido aminoacético, ácido alfa-aminopropiónico, ácido beta-aminopropiónico, ácido alfa-aminobutírico, ácido aminosuccínico, etc. El radical de ácido hidroxicarboxílico alifático de cadena corta debe estar presente en el margen aproximado de 0,06 a 0,10 moles por litro y puede proceder del

282772 29



ácido correspondiente o de su sal de metal alcalino; es
ta clase de ácidos incluye ácido hidroxiacético, ácido
monohidroxisuccínico, ácido di-hidroxisuccínico, ácido
glucónico, ácido cítrico, ácido hidroximalónico, ácido
5 trihidroxiglutarico, ácido alfa-hidroxi propiónico, áci
do beta-hidroxi propiónico, ácido l-beta-hidroxi butíri
co, etc.

Los iones hidroxilo pueden proceder del hidró
xido amónico, o de un hidróxido de metal alcalino adecua
do, prefiriéndose el hidróxido sódico y todo ión H^+ pa
10 ra el ajuste del pH procederá preferiblemente del H_2SO_4 .
Se prefiere que el pH del baño de chapeado esté dentro
del margen de 8,0 a 9,0.

El baño de chapeado de esta invención está al
15 tamente tamponado de manera que mantenga con precisión
el pH deseado.

El sistema tamponador fundamental del baño de
chapeado de esta invención, comprende cationes de metal
alcalino (Na^+) y aniones de óxido de boro. El baño de
20 chapeado puede contener inherentemente una concentra
ción sustancial de cationes Na^+ debido a que al prepara
rar el baño se ha hecho uso de sales sódicas de diver
sos ácidos y de NaOH para establecer su pH en el margen
alcalino. Sin embargo, en el caso de que hubiera insu
25 ficiente cantidad de cationes Na^+ en el baño de chapea
do, puede ajustarse fácilmente su concentración utilizan
do una sal sódica adecuada, tal como por ejemplo sulfato
sódico.

El nuevo baño de chapeado puede incluir tam
30 bién un sistema tamponador auxiliar que comprende catio-

282772

28
29



nes de metal alcalino (Na^+) y el radical de ácido amino carboxílico y/o un sistema tamponador auxiliar que comprende cationes de metal alcalino (Na^+) y el radical de ácido hidroxicarboxílico.

5 El baño de chapeado de esta invención contiene aniones de óxido de boro que equivalen a una adición de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en el margen de 0,05 a 0,20 moles por litro. Este contenido de óxido de boro equivale también a una adición de H_3BO_3 en el margen de 0,20 a 0,80 moles por
10 litro.

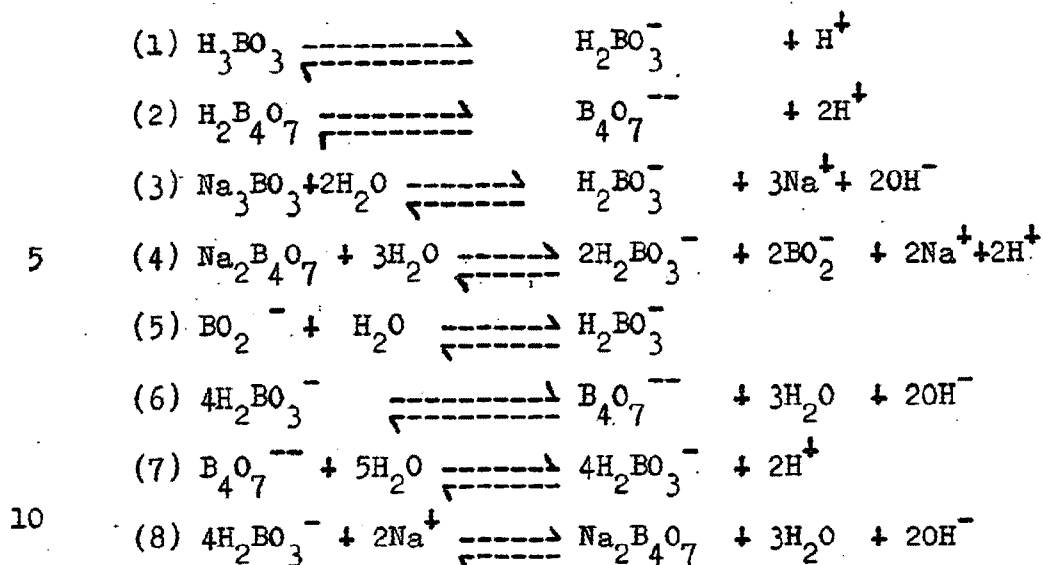
Los aniones de óxido de boro pueden proceder del H_3BO_3 , del $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, del Na_3BO_3 o del $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, o de cualquier combinación deseada de los mismos.

El sistema tamponador fundamental, comprende un
15 sistema de óxido de boro-óxido sódico-agua mediante el cual es indiferente la procedencia de los óxidos de boro presentes en él. Sin embargo, debido a su sencillez y economía, se recomienda utilizar bórax ordinario.

La composición final de las especies iónicas
20 de los óxidos de boro del baño de chapeado es siempre la misma independientemente de la procedencia del óxido de boro empleado, bajo las mismas condiciones de concentración, temperatura y pH que regulan el equilibrio. Estas proposiciones se entenderán mejor examinando las
25 reacciones fundamentales implicadas en este sistema, tal como se representa mediante las siguientes ecuaciones:

30

282772



Considerando este sistema más en particular,
se advierte que una solución acuosa 0,6 molar de H_3BO_3
15 comprende esencialmente:

3,5 x 10⁻⁵ moles de $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$
8,0 x 10⁻⁵ moles de $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$
4,0 x 10⁻⁶ moles de H_2BO_3^-
20 y el resto principalmente H_3BO_3

Por otra parte, una solución acuosa 0,1 molar
de H_3BO_3 comprende esencialmente:

25 6,0 x 10⁻⁸ moles de $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$
3,0 x 10⁻⁶ moles de $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$
8,0 x 10⁻⁶ moles de H_2BO_3^-
el resto principalmente H_3BO_3

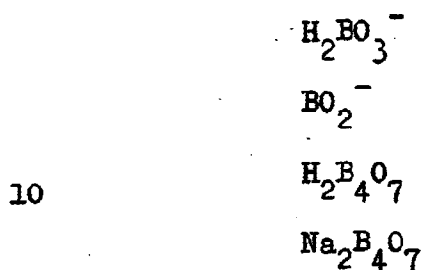
30

282772

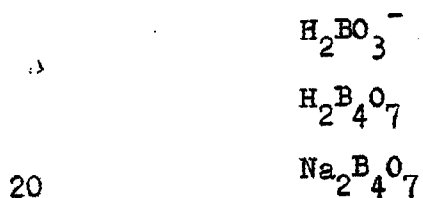


Así, aumentando la dilución del $H_2BO_3^-$, se des-
plaza el equilibrio desde el $B_4O_7^{--}$ hacia el $H_2BO_3^-$.

Considerando más este sistema se advierte que
una solución acuosa diluida preparada por medio de una
5 adición de $Na_2B_4O_7$ comprende esencialmente:



Por otra parte, un aumento de dilución del
 $Na_2B_4O_7$ es causa de que esta solución acuosa comprenda
15 esencialmente:



En una solución acuosa preparada mediante una
adición de 0,1 moles por litro de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, el pH
resultante es de 9,2 y los constituyentes predominantes,
25 son:



Entonces, si se ajusta el pH de esta solución
acuosa hasta 6,0 con H_2SO_4 , los constituyentes predomi-
nantes son $H_2BO_3^-$ y BO_2^- .
30

282772

29



De la ecuación número 6 arriba indicada, se observará que un pH alto del sistema favorece la formación de $H_2BO_3^-$; y de la ecuación número 7 arriba indicada, se observará que un pH bajo del sistema favorece la formación de $B_4O_7^{--}$. Además, las ecuaciones números 6 y 7 arriba indicadas no dependen de ningún modo de la procedencia u origen del $H_2BO_3^-$ ni del $B_4O_7^{--}$; por esta causa el equilibrio depende del pH pero de ningún modo depende de la procedencia u origen de los óxidos de boro de las ecuaciones números 1 a 4 inclusive arriba indicadas.

Además, como en cada caso hay presente algo de $B_4O_7^{--}$, la elevada concentración de iones Na^+ en el baño de chapeado provoca siempre la producción en él de algo de $Na_2B_4O_7$ sin disociar.

Las consideraciones de temperatura y concentración que controlan aquí el equilibrio de las especies iónicas de los óxidos de boro no necesitan una discusión especial ya que el baño se utiliza en el margen general de temperatura de 92°C a 98°C y las concentraciones se emplean dentro del margen de equivalentes fijado entre estas fuentes de iones de óxido de boro, como se ha indicado arriba.

Se ha encontrado ventajoso para la finalidad de conseguir una mayor estabilidad del baño de chapeado, incluir en él aniones AsO_4^{---} cuyo anión es estable en el margen alcalino del baño.

El contenido de estabilizante de los aniones AsO_4^{---} está ordinariamente dentro del margen de 30 a 150 partes por cada 1.000.000 de partes en peso de baño.



282772

Aunque el nuevo baño de niquelado químico puede ser estabilizado utilizando cationes Pb^{++} como agente estabilizador en el margen general de 1 a 10 p.p.m., existe una tendencia a la precipitación de $Pb(OH)_2$ que agota los cationes Pb^{++} . Por otra parte, el uso de aniones AsO_4^{---} como agente estabilizador es muy ventajoso porque no existe tendencia a agotar los aniones AsO_4^{---} por precipitación.

La tabla I expone en líneas generales la composición preferida de ciertos baños de chapeado de esta invención que se ha encontrado que dan excelentes resultados.



Constituyente	Margen de concentración general	Margen de concentración preferido
Ni ⁺⁺	0.07 a 0.09 mpl	0.08 mpl
5 H ₂ PO ₂ ⁻	0.21 a 0.27 mpl	0.23 mpl
Radical de ácido aminocarboxílico	0.08 a 0.12 mpl	0.10 mpl
Radical de ácido hidrocarboxílico	0.06 a 0.10 mpl	0.08 mpl
10 NH ₄ ⁺	0.05 a 0.20 mpl	0.10 mpl
F ⁻	0.10 a 0.40 mpl	0.20 mpl
NaOH para ajustar pH	7.0 a 9.0	8.0 a 9.0
15 Aniones de óxido de boro que equivalen a una adición de tetra borato de metal alcalino	0.05 a 0.20 mpl	0.10 mpl
(AsO ₄ ⁻⁻⁻⁻)	Contenido estabilizador	30 a 150 ppm

20 Los siguientes ejemplos son específicos de baños de chapeado de esta invención.

Ejemplo Nº 1

25 NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.08 mpl
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.23 mpl
Acido aminoacético	0.10 mpl
Acido cítrico	0.08 mpl
NH ₄ HF ₂	0.10 mpl
NaOH para ajustar el pH	8.0 a 9.0
30 Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.10 mpl
As ₂ O ₅ para producir (AsO ₄ ⁻⁻⁻⁻)	30 a 150 ppm

272772



Ejemplo N° 2

	Hipofosfito de níquel	0.08 mpl
	Acido hipofosforoso	0.07 mpl
5	Acido aminoacético	0.10 mpl
	Acido cítrico	0.08 mpl
	Fluoruro amónico	0.10 mpl
	Fluoruro sódico	0.10 mpl
	NaOH para ajustar el pH	8.0 a 9.0
10	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.10 mpl
	As_2O_5 para producir (AsO_4^{---})	30 a 150 ppm

Ejemplo N° 3

15	Sulfato de níquel	0.08 mpl
	Hipofosfito sódico	0.23 mpl
	Acido aminosuccínico	0.10 mpl
	Acido hidroxiaacético	0.08 mpl
	NH_4HF_2	0.10 mpl
20	NaOH para ajustar el pH	8.0 a 9.0
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.10 mpl
	As_2O_5 para producir (AsO_4^{---})	30 a 150 ppm

Ejemplo N° 4

25	Sulfato de níquel	0.08 mpl
	Hipofosfito sódico	0.23 mpl
	Acido aminoacético	0.10 mpl
	Acido cítrico	0.08 mpl
30	Acido fluorhídrico	0.20 mpl

282772



NaOH para ajustar el pH	8.0 a 9.0
Acido ortobórico	0.40 mpl
As ₂ O ₅ para producir (AsO ₄ ⁻⁻⁻)	30 a 150 ppm

5 Los nuevos baños de chapeado de esta invención son particularmente adecuados para el niquelado químico de magnesio y de sus aleaciones.

El presente procedimiento ha sido aplicado específicamente para recubrir las siguientes aleaciones típicas de magnesio:

	AZ-31		ZK-60A
	---		---
	Al - - - - - 3%		Zn - - - - - 5.5%
15	Zn - - - - - 1%		Zr - - - - - 0.45%
	Mg - - - - - Resto		Mn - - - - - Resto
	AZ-91		AZ-61
	---		---
20	Al - - - - - 9.5%		Al - - - - - 6%
	Zn - - - - - 0.4%		Zn - - - - - 1%
	Mg - - - - - Resto		Mg - - - - - Resto
	AZ-92		AZ-80
	---		---
25	Al - - - - - 9%		Al - - - - - 8%
	Zn - - - - - 2%		Zn - - - - - 0.4%
	Mn - - - - - 0.1%		Mg - - - - - Resto
	Mg - - - - - Resto		

30 Al realizar el procedimiento de chapeado de

282772



esta invención, se limpia y ataca primeramente la superficie metálica y a continuación se pone en contacto con un baño de niquelado químico acuoso y caliente de esta invención durante un intervalo de tiempo que sea suficientemente largo para producir un recubrimiento de níquel del espesor deseado, por lo general de 0'025 a 0'08 mm. La temperatura del baño de chapeado está generalmente dentro del margen de 92°C a 98°C y el chapeado transcurre a una velocidad de por lo menos 0'025 mm/hora. El chapeado o recubrimiento que se produce inherentemente mediante este baño de chapeado de pH alcalino, comprende esencialmente de 92% a 97% aproximadamente de níquel y de 3% a 8% aproximadamente de fósforo en peso.

Aunque se podría conseguir un recubrimiento del espesor deseado utilizando simplemente uno de los nuevos baños de chapeado descritos aquí anteriormente, se prefiere trasladar el objeto a chapear a un segundo baño de niquelado químico del tipo de catión níquel-anión hipofosfito con un pH en el margen ácido, una vez obtenido en el baño de chapeado de pH alcalino un espesor de por lo menos 0'002 mm aproximadamente. Aunque este traslado al segundo baño de chapeado de pH ácido no es esencial, se recomienda debido a que un baño de chapeado que tiene un pH dentro del margen ácido es, como es natural, muy sencillo, extremadamente fácil de controlar y más económico que el primer baño de chapeado, para la finalidad de aumentar el espesor de recubrimiento inicial hasta el margen deseado que es de ordinario desde aproximadamente 0'025 hasta 0'08 mm.

Sin embargo, es importante que se deposite sobre

282772



la superficie de magnesio un recubrimiento inicial en un baño de chapeado con un pH alcalino, para evitat el ataque de la superficie.

5 Este segundo baño de niquelado químico tiene un pH en el margen ácido se mantiene, normalmente, a una temperatura relativamente alta comprendida en el margen general de 93°C a 98°C.

10 El chapeado o recubrimiento que se produce in herentemente mediante este segundo baño de chapeado, com prende esencialmente de 88% a 93% en peso de níquel apro ximadamente y de 6% a 12% en peso de fósforo aproxima mente; cuyo chapeado transcurre a una velocidad de apro ximadamente 0'023 mm/hora.

15 Este segundo baño de niquelado químico es pre feriblemente de la composición del descrito en la Paten te U.S.A. número 2.822.294. Esencialmente es del tipo de catión níquel-anión hipofosfito, conteniendo también anión láctico y anión propiónico teniendo un pH en el margen ácido de 4,0 a 6,0. Un ejemplo típico de este se 20 gundo baño de niquelado químico tiene la siguiente compo sición:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,08 mpl
	NaH_2PO_2	0,23 mpl
	Anión láctico	0,30 mpl.
25	Anión propiónico	0,03 mpl
	Pb^{++}	aproximadamente 1 ppm
	pH	4,6

30 Al utilizar estos baños de niquelado químico pri mero y segundo, se agotan los cationes níquel y los anio nes hipofosfito; por ello, se regeneran los baños durante

282772 29



el uso, continuamente o periódicamente, mediante la adición de los ingredientes indicados, a fin de mantener sus márgenes convenientes.

5 Después de haber sido depositado químicamente sobre el objeto el espesor deseado del chapeado compuesto utilizando el baño o baños de niquelado químicamente mencionados arriba, se ha encontrado muy ventajoso someter el objeto a una operación de tratamiento por calor. El objeto se saca del baño dechapeado, se lava con agua y, seguidamente, se calienta hasta una temperatura de 10 unos 205°C durante un intervalo de tiempo de una hora aproximadamente. Esto integra el recubrimiento compuesto sobre la superficie de metal magnesio del objeto y aumenta materialmente la adherencia, de tal manera que un objeto que tiene un espesor de recubrimiento de 0'025 a 15 0'08 mm tiene una vida media de en un ambiente de niebla salina en el margen aproximado de 120 a 250 horas, que depende del espesor del recubrimiento final.

El objeto que tiene la superficie formada esencialmente de magnesio, se mecaniza primeramente o se acaba de otra manera siendo sometido a continuación a ciertas operaciones de pretratamiento, es decir, se limpia y ataca como se ha indicado arriba antes de ser sumergido en el baño acuoso de niquelado de pH alcalino. Como un 25 aspecto más de la invención se ha encontrado que resulta especialmente ventajoso el siguiente procedimiento de pretratamiento específico.

En el pretratamiento se somete el objeto a las siguientes operaciones en el orden enumerado:

30 (1) Desengrase normal con vapor.

282772



- 5
- (2) Remojado en una solución acuosa de un limpiador adecuado, tal como "Enthone S160" (aproximadamente 60 gramos por litro) a una temperatura elevada de unos 75°C, durante un intervalo de tiempo de unos 20 minutos.
- (3) Lavado con agua a la temperatura ambiente durante 1 minuto aproximadamente.
- 10
- (4) Ataque en el baño de ataque N° 1, descrito a continuación, a la temperatura ambiente durante unos 3 minutos.
- (5) Lavado con agua a la temperatura ambiente durante 1 minuto aproximadamente.
- 15
- (6) Ataque en el baño de ataque número 2 descrito a continuación, a la temperatura ambiente y durante 4 minutos aproximadamente.
- (7) Lavado con agua a la temperatura ambiente durante 1 minuto aproximadamente.
- 20
- (8) Se somete a remojo en el baño de tratamiento N° 3 descrito a continuación, a una temperatura de unos 80°C y durante unos 5 minutos.
- (9) Lavado con agua a la temperatura ambiente durante unos 2 a 3 minutos.

25

BAÑO DE ATAQUE
NUMERO 1

Este baño de ataque comprende esencialmente una solución acuosa de la composición general:

30

282772



CrO ₃	2,8 moles por litro (mpl) aprox.
HNO ₃	0,15 mpl aproximadamente
HF	0,04 mpl aproximadamente

5 Este baño puede ser formulado convenientemente disolviendo en agua unos 280 gramos por litro (g/l) de CrO₃ y añadiéndole 10 ml/l de HNO₃ de 42°Bé (técnico) y añadiéndole 1 ml/l de una solución acuosa de Hf del 70%.

10 BAÑO DE ATAQUE
NUMERO 2

Este baño comprende esencialmente una solución acuosa de ácido fluorhídrico (Aproximadamente 6,6 mpl) y puede ser formulado convenientemente añadiendo al agua 150 ml/l de una solución acuosa de HF al 70%.

BAÑO DE TRATAMIENTO
NUMERO 3

20 El baño comprende esencialmente una solución acuosa de hidróxido sódico (aproximadamente 0,1 mpl) y puede ser formulado convenientemente como una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%.

25 El magnesio, así como sus aleaciones, es un metal extremadamente reactivo que es atacado sustancialmente por el agua a temperaturas tan bajas como de 70°C, siendo aumentada sustancialmente la velocidad de ataque a temperaturas elevadas. Por lo tanto, la finalidad fundamental del pretratamiento es no solamente conseguir el alavado y el ataque, sino también conseguir la formación de una película protectora sobre la superficie externa del objeto de
30

282772



amnesio que hará más lento o evitará este ataque corrosivo en el primer baño de níquelado químico. En otras palabras, la superficie de magnesio debe ser pasivada, así como limpiada y atacada.

5 En el pretratamiento, el baño de ataque número 1 disuelve todos los óxidos de magnesio de la superficie de magnesio del objeto. Además, existe una acción de "pulimentado químico" debida a la presencia de ácido crómico (un agente de oxidación) el cual en combinación
10 con los ácidos nítrico y fluorhídrico ataca las irregularidades convexas de la superficie a una mayor velocidad.

 En el pretratamiento el baño de ataque número 2 ataca primeramente la superficie metálica limpia obtenida mediante el baño de ataque número 1, como se demuestra por el desprendimiento de hidrógeno. Seguidamente,
15 cesa el desprendimiento de hidrógeno y se forma una película de fluoruro magnésico insoluble sobre la limpia superficie de magnesio del objeto.

20 En el pretratamiento, el baño de tratamiento N° 3 altera la película existente sobre la superficie de magnesio que fue depositada sobre ella por el baño de ataque N° 2; y más en particular el baño de tratamiento N° 3 neutraliza primeramente cualquier ácido que pueda
25 estar presente sobre la superficie del objeto y altera, seguidamente, la película de fluoruro magnésico sobre la superficie de magnesio del objeto, formando sobre este una película protectora final de fluoruro magnésico e hidróxido magnésico básicos. Se ha encontrado que esta
30 película sobre la superficie de magnesio del objeto

282772



inicia el chapeado muy rápidamente cuando se sumerge subsi-
guientemente el objeto en el baño de niquelado químico de
pH alcalino anteriormente mencionado, siendo también muy
útil para obtener adherencia del recubrimiento y ausen-
5 cia de formación de ampollas en el mismo sobre el obje-
to.

Cuando se realiza el procedimiento de la mane-
ra descrita, se obtienen recubrimientos lisos y brillan-
tes que están por completo desprovistos de ampollas o de
10 otros defectos característicos de la falta de adherencia,
cuyos recubrimientos están íntimamente unidos al objeto.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Diciem-
bre de 1961, bajo el número 159.745, se acoge a los bene-
15 ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

N O T A

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
25 siguientes:

1.- Procedimiento para preparar un baño acuo-
so de niquelado químico particularmente adecuado para su
uso en el niquelado químico de superficies metálicas for-
madas sustancialmente de magnesio, caracterizado porque
30 el baño se forma de manera que comprenda iones de níquel

282772

29



iones de hipofosfito, un agente formador de complejos en una cantidad suficiente para formar complejos con todos los iones de níquel, iones de fluoruro en la gama de 0,10 a 0,40 moles por litro, suficientes iones hidroxilo para dar un pH en la gama aproximada de 7,0 a 9,0 y un sistema tampón que comprende cationes de metal alcalino y aniones de óxido de boro y equivalente a una adición de tetraborato de metal alcalino en la gama de 0,5 a 0,20 moles por litro.

10 2.- El procedimiento del punto 1, caracteriza do porque el agente formador de complejos empleado comprende de 0,08 a 0,12 moles por litro de un ácido aminocarboxílico alifático de cadena corta o una sal del mismo.

15 3.- El procedimiento del punto 2, caracteriza do porque el agente formador de complejos empleado es ácido aminoacético o una sal del mismo.

20 4.- El procedimiento del punto 1, en el que el agente formador de complejos empleado comprende desde 0,06 a 0,10 moles por litro de un ácido hidroxicarboxílico o una sal del mismo.

5.- El procedimiento del punto 4, caracterizado porque el agente complejante empleado es ácido cítrico o una sal del mismo.

25 6.- El procedimiento del punto 1 caracteriza do porque el baño se forma de modo que contiene un primer agente formador de quelatos que comprende la cantidad indicada de un ácido aminocarboxílico o una sal del mismo según se define en los puntos 2 ó 3 y un segundo agente formador de quelatos que comprende la cantidad indicada

30

282772 28E



de un ácido hidroxicarboxílico o una sal del mismo según se define en los puntos 4 ó 5.

5 7.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 6 caracterizado porque el baño se forma de modo que contiene suficientes iones hidroxilo para producir un pH en la gama aproximada de 8 a 9.

10 8.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 7 caracterizado porque el baño se forma de manera que contenga también iones amonio en la gama de 0,05 a 0,20 moles por litro.

9.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 8 caracterizado porque el baño está formado de manera que contiene bifluoruro amónico en la gama de 0,05 a 0,20 moles por litro.

15 10.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado porque el baño está formado de manera que contiene también vestigios de arsénico en la gama aproximada de 30 a 150 partes por millón de partes de dicho baño.

20 11.- El procedimiento del punto 10, caracterizado porque los vestigios de arsénico se derivan de una adición de As_2O_5 .

25 12.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 11 caracterizado porque el baño se forma de manera que contenga de 0,15 a 1,20 moles por litro de iones hipofosfito y la relación entre iones níquel e iones hipofosfito está en la gama de 0,25 a 1,60.

30 13.- El procedimiento de niquelar la superficie metálica de una pieza de trabajo formada esencialmente por magnesio, cuyo procedimiento se caracteriza por limpiar y

282772



decapar dicha superficie metálica y poner luego en contacto dicha superficie metálica con un baño de niquelado químico acuoso y caliente preparado por el procedimiento definido en cualquiera de los puntos 1 a 12, durante un intervalo de tiempo suficientemente largo para producir un niquelado de grueso deseado sobre dicha superficie metálica.

14.- El procedimiento del punto 13, caracterizado porque dicha pieza de trabajo se sumerge en dicho baño niquelado durante un tiempo suficientemente largo para producir un niquelado inicial que tiene un grueso de por lo menos 0,0025 mm. sobre la superficie metálica, y dicha pieza de trabajo es sumergida luego en un segundo baño acuoso de niquelado químico del tipo de catión de níquel y anión de hipofosfito que tiene un pH en la gama ácida durante un tiempo suficientemente largo para producir un recubrimiento de níquel brillante final del grueso deseado sobre dicha superficie metálica.

15.- El procedimiento del punto 14, caracterizado porque dicho primer baño tiene un pH en la gama aproximada de 8 a 9 y dicho segundo baño tiene un pH en la gama aproximada de 4 a 6.

16.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 13 a 15 caracterizado porque dicha pieza de trabajo que lleva el recubrimiento final de níquel de grueso deseado se trata después al calor a una temperatura de unos 205°C durante una hora aproximadamente.

17.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 13 a 16 caracterizado porque la superficie metálica de dicha pieza de trabajo, antes de la inmersión de la



282772

pieza de trabajo en el primer baño de niquelado químico es limpiada, tratada con una primera solución acuosa de trióxido de cromo y ácido nítrico y ácido fluorhídrico para efectuar su abrillantado químico, tratada luego
 5 con una segunda solución acuosa de ácido fluorhídrico para formar sobre ella una película de fluoruro y trata da luego con una tercera solución acuosa de un hidróxi do de metal alcalino para formar sobre ella una pelícu la básica de fluoruro de magnesio-hidróxido de magnesio.

10 18.- El procedimiento del punto 17, caracte rizado porque la primera solución acuosa comprende apro ximadamente 2,8 mpl de trióxido de cromo y aproximada mente 0,15 mpl de ácido nítrico y aproximadamente 0,05 mpl de ácido fluorhídrico, la segunda solución acuosa
 15 comprende aproximadamente 6,6 mpl. de ácido fluorhídri co y dicha tercera solución acuosa comprende aproximada mente 1,0 mpl. de hidróxido sódico.

19.- Un procedimiento para preparar un baño acuoso de niquelado químico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an tecedo y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escri tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 ENE. 1963

P. A.

Alfonso de Elizalde
 P. A.

MMP. 10