



318216

318216

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS SOBRE MAGNESIO Y SUS ALEACIONES", a favor de la firma alemana GERHARD COLLARDIN GmbH, domiciliada en 5000 Köln-Ehrenfeld (Alemania), Widdersdorferstr. 215.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para producir sobre magnesio y sus aleaciones, en particular también aleaciones de fundición, a temperaturas bajas, recubrimientos inorgánicos de buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz.

5.

A causa de su capacidad de reacción, el empleo industrial del magnesio y de sus aleaciones depende de la aplicación de recubrimientos anticorrosivos. Se trata aquí, en general, de recubrimientos hechos por procedimientos químicos y cuyas propiedades anticorrosivas se mejoran todavía,

10.

318216



muchas veces, por medio de un barnizado o un revestimiento de plástico. Así pues, se exige de los recubrimientos producidos por vía química no sólo una buena protección anticorrosiva, sino también una perfecta adherencia para el barniz.

5.

Sobre el magnesio se forman, a causa de la capacidad de reacción del metal, recubrimientos químicos con relativa facilidad. Se han propuesto ya buen número de procedimientos que se basan en la combinación de bicromatos con ácido nítrico o sulfúrico, o de bicromatos con nitratos, sulfatos, fluoruros,

10.

cloruros o fosfatos. Sin embargo, ninguno de los procedimientos propuestos hasta ahora ha dado resultados industriales plenamente satisfactorios. A parte de que la estructura de la capa es a menudo defectuosa, muchos procedimientos requieren el empleo de temperaturas altas.

15.

Los procedimientos que actúan a la temperatura ambiente emplean, para obtener capas satisfactorias, soluciones muy ácidas de gran contenido de cromato. Las soluciones muy ácidas tienen la desventaja de no ser utilizables para piezas de fundición que hayan de conservar sus medidas, pues el desgaste metálico supera considerablemente el límite de tolerancia

20.

de 0,005 mm. Con las soluciones de gran contenido de cromato o de ácido crómico, se tropieza con grandes dificultades para la desintoxicación de las aguas residuales.

25.

Ahora se ha descubierto que se obtienen sobre el magnesio y sus aleaciones recubrimientos inorgánicos de buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz, si se trata la superficie metálica con una solución a base de ácido crómico y/o nitrato alcalino y/o amónico, con pH de 1,0 a



318216

1,7 y a temperaturas entre 15° y 45°C.

5. Estas soluciones contienen preferentemente 0,3 a 1% de ácido crómico, calculado como  $\text{CrO}_3$ , y 0,3 a 5% de nitrato alcalino y/o amónico. Si se aumenta la adición de nitrato a más del 5%, las capas producidas resultan más mates y ya no poseen en toda su extensión la sobresaliente capacidad de adherencia para el barniz.

10. Una característica esencial del procedimiento de este invento es el mantenimiento del pH. El pH de las soluciones debe estar en la escala de 1,0 a 1,7 y preferentemente es de 1,0 a 1,4. Si el pH está por debajo del 1,0, no existe ya seguridad de que se conserve la invariabilidad de medida de las piezas de magnesio; si el pH es superior a 1,7, el tiempo de tratamiento se prolonga considerablemente y ya no se obtienen  
15. capas perfectas.

20. La temperatura de tratamiento puede oscilar entre 15° y 45°C, y de preferencia se emplean soluciones cuya temperatura sea de 15° a 25°C. El tiempo de tratamiento, a estas temperaturas, es de 10 a 60 segundos, y con pH alrededor de 1,7 se prolonga hasta unos 120 segundos.

25. Las soluciones pueden emplearse por medio de la adición de un concentrado a base de ácido crómico y un nitrato en la proporción de la solución primitiva. Mediante este reajuste puede mantenerse constante durante largo tiempo la eficacia de la solución. La solución pierde efectividad sólo cuando, a causa del  $\text{Cr}^{3+}$  que se va formando en cantidad muy pequeña, sobrepasa la relación  $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{6+} = 1 : 4$ . Las soluciones pueden agotarse hasta

= 4 =

318216



un contenido de ácido crómico de 0,3% del  $\text{CrO}_3$ .

En muchos casos ha dado buenos resultados una pequeña adición de iones de cromo (III) a los baños frescos. En calidad de compuestos de cromo (III), se utilizan preferentemente el sulfato de cromo (III), o el sulfato cromo-potásico, en cantidades de 0,05 a 0,2%. El empleo de estos compuestos de cromo trivalente es ventajoso sobre todo cuando deben cromarse aleaciones de fundición de zinc en asociación con fundición de magnesio, pues en este caso se obtienen con las soluciones de este invento capas amarillas perfectas incluso sobre las superficies de zinc. Pero cabe emplear asimismo otros compuestos del cromo trivalente, como el nitrato de cromo (III) con excepción de los haluros.

Las soluciones de este invento pueden emplearse por el procedimiento de inmersión, fregado o pulverización. Para ello se desengrasan primeramente las superficies metálicas, empleando en general soluciones detergentes alcalinas. Después de un enjuague intermedio, se decapan las superficies metálicas con un mordiente para magnesio, en cuyo caso debe elegirse para las aleaciones de fundición de magnesio un mordiente para fundición a presión. Si es preciso mantener la invariabilidad de medida de las piezas, debe emplearse un mordiente que no ocasione desgaste metálico. Después de un nuevo enjuague intermedio, se croman las superficies metálicas con las soluciones de este invento.

Si con las aleaciones de fundición de magnesio (preferentemente aleaciones de fundición en arena y fundición a presión,

318216



- con 6 a 9% de aluminio y 1 a 3% de zinc) no se obtienen por medio del mordiente superficies perfectas, de color blanco de placa y sin máculas, es ventajoso tratar la superficie metálica, antes de la cromación, con una solución que contenga 2 a 8% de un difluoruro y 1 a 3% de  $\text{CrO}_3$ , a la temperatura ambiente y durante 10 a 30 segundos. A continuación se vuelven a enjuagar con agua las piezas cromadas y se las seca.
- 5.

- Con el procedimiento de este invento pueden haberse sobre todas las aleaciones de magnesio, incluso sobre las aleaciones de fundición en arena y fundición a presión, difíciles de cromar, capas amarillas de buena protección anticorrosiva y gran capacidad de adherencia para el barniz. Con ello no se afecta a la invariabilidad de medida de las piezas de magnesio. Además de formar las capas a la temperatura ambiente y en tiempos breves, el procedimiento de este invento tiene la gran ventaja de facilitar considerablemente la desintoxicación de las aguas residuales, a causa de la escasa concentración de ácido crómico y del extenso agotamiento posible.
- 10.
- 15.

20. EJEMPLO 1.

- Se desengrasaron con álcalis piezas de fundición a presión de la aleación de magnesio GD-Mg Al 9 Zn 2 y a continuación se decaparon con un mordiente ordinario para fundición a presión. Después de un enjuague intermedio con agua fría, se trataron las piezas metálicas, a 20°C y durante 15 segundos con una solución cromadora que contenía 0,5% de  $\text{CrO}_3$  y 1% de  $\text{NaNO}_3$  y presentaba un pH de 1,0. A continuación se enjuaga
- 25.

318216



- ron con agua fría y se secaron. Las piezas de fundición a presión quedaron recubiertas de una buena capa de color amarillo latón, que les confirió buena protección anticorrosiva y produjo excelente adherencia para el barniz. El desgaste fue inferior a 0,005 mm, de modo que se aseguró una buena invariabilidad de la medida de las piezas.
- 5.

EJEMPLO 2.

- Se trataron previamente tal como se ha descrito en el ejemplo 1, piezas perfiladas de las siguientes aleaciones de magnesio (norma DIN 1729):
- 10.

- 15.
- G - Mg Al 6 Zn 3
  - GK - Mg Al 8 Zn 1
  - GD - Mg Al 8 Zn 1
  - G - Mg Al 9 Zn 1 ho
  - G - Mg Al 9 Zn 1 ho wa
  - GK - Mg Al 9 Zn 1 wa
  - GK - Mg Al 9 Zn 1 ho
  - GK - Mg Al 9 Zn 2
  - GD - Mg Al 9 Zn 2
  - Mg Mn 2
  - Mg Al 9 Zn

20. y se las cromó a temperatura de 15 a 25°C, durante 5 a 30 segundos. En todas las aleaciones empleadas se obtuvieron buenas capas de color amarillo latón, que dieron buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz.

EJEMPLO 3.

Se trataron previamente tal como se ha descrito en el ejemplo 1, piezas de fundición de la aleación de magnesio CK - Mg Al 8 Zn 1 ho y a continuación se las cromó con una solución que contenía 0,7% de  $\text{CrO}_3$  y 2% de  $\text{KNO}_3$  y que presentaba un pH de 1,2. La temperatura del baño fue de  $16^\circ\text{C}$  y el mismo tiempo de tratamiento fue de 40 segundos. Después de la cromación, se enjuagaron con agua fría las piezas de magnesio y se secaron. Estas piezas presentaron una capa perfecta de cromato de color amarillo latón.

La concentración de la solución cromadora, y por tanto su eficacia, pudo mantenerse constante durante largo tiempo por medio de un concentrado de ácido crómico y un nitrato. La solución no perdió eficacia hasta que, a causa del  $\text{Cr}^{3+}$  que se fue formando, rebasó la proporción  $\text{Cr}^{3+} : \text{Cr}^{6+}$  1 : 4.

EJEMPLO 4.

Se desengrasaron con álcali piezas perfiladas de la aleación de magnesio G - Mg Al 6 Zn 3, se decaparon con mordiente para fundición a presión, se enjuagaron con agua y se trataron con una solución que contenía 0,3% de  $\text{CrO}_3$  y 1,0% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y que presentaba un pH de 1,7. Para la formación de buenas capas de color amarillo latón, se necesitaron con una temperatura del baño de  $25^\circ\text{C}$ , 2 minutos.

EJEMPLO 5.

Con una solución cromadora que contenía 1,0% de  $\text{CrO}_3$ , 2,0% de  $\text{NaNO}_3$  y 0,1% de  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  y que presentaba un



pH de 1,1 se trataron piezas perfiladas de las aleaciones de magnesio reseñadas en el ejemplo 2. La temperatura del tratamiento fue de 18 a 22°C y el tiempo de acción de 10 a 30 segundos. Con la solución cromadora mencionada se obtuvieron

5. buenas capas de cromato amarillo, no sólo sobre las aleaciones de magnesio, sino también sobre zinc o aleaciones de zinc, de modo que también las piezas perfiladas que constan de ambos metales o de sus aleaciones, pueden cromarse con esta solución.

EJEMPLO 6.

10. Se desengrasaron con álcali piezas de fundición a presión de la aleación de magnesio GD - Mg Al 9 Zn 2 y se decaparon con mordiente usual para fundición a presión. Después del enjuague, se cromó con una solución que contenía 0,5% de  $\text{CrO}_3$ , 1,0% de  $\text{NaNO}_3$  y 0,1% de  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  y que presentaba un
15. pH de 1,0. El tiempo de tratamiento fue, con una temperatura del baño de 22°C, de 15 segundos. Después del enjuague y el secado, las piezas, provistas de una buena capa de color amarillo latón se sometieron a las siguientes pruebas de corrosión y adherencia para el barniz:
20. a) con las piezas cromadas según el invento, se procedió a una prueba de aspersion de sal, según DIN 50907. Para comparación, se colgaron en el aparato aspersor de sal piezas de la misma aleación de magnesio y con el mismo tratamiento previo, que se habían cromado por el procedimiento usual BMC. Los resultados se resumen en la Tabla I y muestran la superioridad
25. de las capas de cromato de este invento.



b) las piezas perfiladas, después de secadas, se recubrieron con una capa de barniz mate de seda, negro, y se secaron a 150°C durante 30 minutos. Luego se sometieron las piezas así tratadas a una prueba de aspersión con sal según DIN 50907. Para comparación, se colgaron en el aparato aspersor de sal piezas perfiladas de la misma aleación de magnesio y con el mismo tratamiento previo, que habían sido cromadas por el procedimiento usual BS y a continuación barnizadas. Los resultados están resumidos en la Tabla II y manifiestan la superioridad de las capas de cromato de este invento.

c) se ensayaron en clima cambiante, según DIN 50017, piezas perfiladas cromadas y provistas de barniz mate de seda. Para comparación, unas piezas perfiladas de la misma aleación de magnesio y con el mismo tratamiento previo se cromaron por los procedimientos usuales, BWC y BS, se recubrieron a continuación con barniz mate de seda y se sometieron a la misma prueba. Los resultados están compendiados en la Tabla III y muestran la indudable superioridad de las capas de cromato de este invento.

Un corte reticular efectuado en las piezas cromadas según este invento después de la prueba del clima cambiante reveló un 100% de adherencia para el barniz.



T A B L A I

Prueba de la aspersion con sal según DIN 50907 en piezas de fundición a presión de magnesio GD Mg Al 9 Zn 2 (sin barnizar)

	% de corrosión en horas	Procedimiento BMC <sup>+) )</sup>	Procedimiento según el ejemplo 6
5.		5,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5% de NaSO <sub>4</sub> el resto, agua	0,5% de CrO <sub>3</sub> 1,0% de NaNO <sub>3</sub> 0,1% de KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 12 H <sub>2</sub> O el resto, agua
10.			
	24	0	0
	48	0	0
15.	96	se decolora con facilidad	0
	168	vestigios de corrosión	se decolora con facilidad
	240	5%	muy decolorado
	330	15%	vestigios de corrosión
	384	16%	"
20.	504	18%	3%
	672	20%	5%
	768	22%	10%
	960	25%	20%
	1008	30%	22%
25.	1048	35%	25%

+) Metal Finishing, abril de 1963, 56-58



318216

T A B L A II

Prueba de aspersion con sal según DIN 50907 en piezas de fundición a presión de magnesio, barnizadas GD Mg Al 9 Zn 2

	Porcentaje de corrosión, en horas	Procedimiento (BS <sup>+</sup> )	Procedimiento según el ejemplo 6
5.		15,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 20,0% de HNO <sub>3</sub> (62% ig) el resto, agua	0,5% de CrC <sub>3</sub> 1,0% de NaNO <sub>3</sub> 0,1% de KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 12H <sub>2</sub> O el resto, agua
15.	24	0	0
	48	0	0
	96	0	0
20.	168	0	0
	240	0	0
	330	0	0
	384	0	0
	504	principio de la formación de vesículas	0
25.	672	5%	0
	768	8%	0
	960	15%	principio de la formación de vesículas
	1008	18%	1%
	1048	20%	1%
30.			

+ ) Magnesium-Taschenbuch, 1954, 363-365.



# 318216

## T A B L A III

Prueba del clima cambiante según DIN 50017, en piezas de fundición a presión de magnesio, cromadas y barnizadas, GD Mg Al 9 Zn 2

	% de corrosión en horas	Procedimiento BMC <sup>+</sup> )	Procedimiento BS <sup>++</sup> )	Procedimiento según el ejemplo 6
5.		5,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5% de CrO <sub>3</sub>
		0,5% de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20,0% de HNO <sub>3</sub> (62%ig)	1,0% de NaNO <sub>3</sub>
10.		el resto, agua	el resto, agua	0,1% de KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O el resto, agua
15.	24	0	0	0
	48	0	0	0
	96	0	0	0
	168	principio de la formación de vesículas		0
20.	240	"	0	0
	330	"	principio de la formación de vesículas	
	384	0,5%	"	0
	504	0,5%	0,5%	0
25.	672	1%	0,5%	0
	768	1%	1%	0



960	1%	1%	0
1008	1%	1%	0
1048	1%	1%	0

5.

---

+) Metal Finishing, abril de 1963, 56-58

++) Magnesium-Taschenbuch, 1954, 363-365.



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana número C 33 975 VIb/48d 1 de fecha 28 de septiembre de 1964:

5. 1. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y sus aleaciones, caracterizado por tratarse la superficie metálica con una solución de ácido crómico y nitrato alcalino y/o amónico, a un pH de 1,0 a 1,7 y a temperaturas entre 15° y 45°C, y preferentemente entre 15 y 25°C.
10. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por tratarse la superficie metálica con una solución de 0,3 a 1% de ácido crómico, calculada como  $\text{CrO}_3$ , y 0,3 a 5% de nitrato alcalino y/o amónico.
15. 3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por tratarse la superficie metálica con una solución que contiene adicionalmente un compuesto de cromo trivalente.
20. 4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por tratarse previamente la superficie de las aleaciones de fundición de magnesio con 6 a 9% de aluminio y 1 a 3% de zinc, con una solución que contiene 2 a 8% de un bifluoruro y 1 a 3% de  $\text{CrO}_3$ .



5. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y sus aleaciones.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 15 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 27 de septiembre de 1965

p.a.

**JAIME ISERN**  
F. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ