



318217

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RECUBRIMIENTOS INORGANICOS SOBRE MAGNESIO Y ALEACIONES DE MAGNESIO", a favor de la firma alemana GERHARD COLLARDIN G.m.b.H., 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 aleaciones de fundición, recubrimientos inorgánicos de buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz.

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,

318217



en general, de recubrimientos producidos por procedimientos químicos y cuyas propiedades anticorrosivas se mejoran todavía, muchas veces, por medio de un barnizado o un recubrimiento de plástico. Así pues, se plantea a los recubrimientos producidos químicamente no sólo la exigencia de una buena protección anticorrosiva, sino también la de una perfecta adherencia para el barniz.

- 5.
- Sobre el magnesio, a causa de la capacidad de reacción del metal, se forman con relativa facilidad recubrimientos químicos. Se ha propuesto ya una multitud de procedimientos que se basan en la combinación de bicromatos con ácido nítrico o sulfúrico, o de bicromatos con nitratos, sulfatos, fluoruros, cloruros o fosfatos. Sin embargo, ninguno de los procedimientos propuestos hasta ahora ha dado resultados técnicos plenamente satisfactorios. Aparte de que con frecuencia la formación de la capa es deficiente, muchos procedimientos requieren el empleo de soluciones calientes o hirvientes.
- 10.
- 15.

- 20.
- Los procedimientos conocidos que actúan a temperaturas bajas proporcionan, aunque parcialmente, una protección anticorrosiva satisfactoria, pero (sobre todo en las aleaciones de fundición) dan un fondo de adherencia insuficiente para el barnizado consecutivo.

- 25.
- Por otra parte, los procedimientos para producir recubrimientos químicos no deben afectar a la invariabilidad de medida de las piezas, principalmente de las piezas de fundición. El rebajamiento total no debe pasar en este caso de 0,005 mm.

Ahora se ha descubierto que se obtienen sobre



318217

- magnesio y sus aleaciones recubrimientos que satisfacen todas estas exigencias, si se trata la superficie metálica con una solución que contenga compuestos de cromo hexavalente, nitratos y cianuros complejos, a un pH de 1 a 1,5
5. y a temperaturas entre 15 y 75°C.

- Por cianuros complejos se entienden compuestos complejos solubles que contienen en concepto de ligados grupos cianúricos, como cianoferratos, cianocobaltatos y cianocromatos. Por lo general se emplean las sales alcalinas y amónicas de los cianuros complejos, de preferencia el cianoferrato (III) alcalino o amónico. A las soluciones para el tratamiento del magnesio y de sus aleaciones, los cianuros complejos se agregan en cantidades de 0,05 a 3% (y preferentemente 0,1 a 2,0%), calculadas como cianoferrato (III) potásico. Las adiciones mayores del 3% de cianuros complejos son posibles en principio, pero no proporcionan ninguna mejora ulterior de los recubrimientos.
- 10.
- 15.

- Las soluciones de tratamiento contienen, como compuestos de cromo hexavalente, ácido crómico o bicromatos solubles y ácido crómico. Si se emplea para aditivo ácido crómico solo, la cantidad es de 0,5 a 5%, calculada como CrO_3 . De preferencia, el ácido crómico se introduce en cantidades de 1 a 2 % de CrO_3 , pues con estas concentraciones se obtiene el pH necesario de la solución sin ulterior corrección.
- 20.
- 25.

En lugar del ácido crómico pueden añadirse también a las soluciones de tratamiento mezclas de bicromatos solubles y ácido crómico. Han dado resultado mezclas de 0,5 a 15% de bicromato soluble y 0,5 a 5% de CrO_3 , en cuyo



318217

caso el contenido de ácido crómico es, preferentemente, de 1 a 2 % de CrO_3 . El aumento del contenido de bicromato a más del 15% ha demostrado no ser conveniente, pues con él se prolongan los tiempos de tratamiento.

5. Por otra parte, las soluciones de tratamiento contienen de 0,3 a 5% de nitratos, calculados como NO_3 . Si se aumenta la cantidad de nitrato a más del 5%, las capas producidas se vuelven más opacas y blandas y no poseen ya en toda su extensión la excelente capacidad de adherencia para los barnices. De preferencia, se emplean nitratos alcalinos y amónicos en cantidades de 1 a 2,5%.

- En muchos casos ha dado buen resultado un pequeño contenido adicional de iones de cromo (III) en las soluciones. Esta adición debe efectuarse solamente a los
15. baños frescos, pues los iones de cromo (III) se reforman en el curso del tratamiento, por reducción de los compuestos de cromo (VI). En concepto de compuestos de cromo (III) se introducen preferentemente el sulfato de cromo (III) o el sulfato cromopotásico en cantidades de 0,05 a 0,2%. El
20. empleo de estos compuestos del 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 aún sobre superficies de zinc. Pero
25. también cabe emplear otros compuestos del cromo trivalente, como el nitrato de cromo (III), con excepción de los haluros.

Una característica esencial del procedimiento de este invento es el mantenimiento del pH. El pH de la solución debe hallarse en la escala de 1,0 a 1,5, y preferen-



318217

5. temente de 1,1 a 1,3. Tran sólo dentro de esta escala de pH se obtienen capas perfectas, con extraordinaria protección anticorrosiva de la superficie de magnesio y excelente capacidad de adherencia para el barniz. Con pH inferior a 1,0, ya no se asegura tampoco la invariabilidad de medida de las piezas moldeadas.

10. Las soluciones de este invento son aptas para el uso durante mucho tiempo y pueden completarse continua o periódicamente mediante la adición de los componentes de partida, que pueden adicionarse sueltos o en forma de concentrados correspondientes. La completación del baño está indicada cuando los tiempos necesarios de tratamiento se prolongan considerablemente. Las soluciones pueden controlarse por titulación con lejía de sosa cáustica respecto al verde de bromo-cresol o por
15. medición del pH. Con el consumo de los componentes individuales aumenta el pH de la solución. Si el uso de las soluciones es prolongado, entran en disolución pequeñas cantidades de iones metálicos, que ocasiona, aunque se mantengan las concentraciones necesarias, un aumento del pH. Es conveniente condensar,
20. mediante una pequeña adición de ácido nítrico, la influencia de los iones metálicos disueltos y volver a ajustar el pH al valor inicial. Sin embargo, esta corrección sólo necesita efectuarse raras veces y cuando el uso es prolongado.

25. La temperatura a que puede emplearse la solución de tratamiento se halla entre 15 y 70°. De preferencia se emplean temperaturas de 15 a 35°C, con las cuales no es necesario ningún gasto adicional de energía para calentar la solución de tratamiento. El tiempo de tratamiento se halla entre 5 y 120



318217

segundos; las temperaturas de tratamiento más bajas requieren tiempos mayores, y las temperaturas más altas, tiempos de tratamiento más breves.

- Las soluciones de este invento pueden emplearse por
5. el procedimiento de inmersión, fregado o pulverización. Para ello se desengrasan primeramente las superficies metálicas, empleando por lo general soluciones detergentes alcalinas. Después de un enjuague intermedio, se decapan las superficies metálicas con un mordiente para magnesio; para las aleaciones de
 10. fundición de magnesio debe elegirse un mordiente para fundición a presión. Si se requiere 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.
 15. Si en las aleaciones de fundición de magnesio (preferentemente aleaciones de fundición en arena y fundición a presión, con 6 a 9% de aluminio y 1 a 3% de zinc) no se obtiene con el mordiente una superficie perfecta, de blancura de plata y sin máculas, es ventajoso que, antes de la cromación, se trate la superficie
 20. metálica, a la temperatura ambiente y durante 10 a 30 segundos, con una solución que contenga 2 a 8% de un difluoruro y 1 a 3% de CrO_3 . A continuación se vuelven a enjuagar con agua las piezas cromadas y se secan éstas.

- Con el procedimiento de este invento pueden hacerse
25. en breve tiempo y a la temperatura ambiente capas amarillas perfectas, sumamente densas, sobre todas las aleaciones de magnesio, aún las aleaciones de fundición en arena y fundición a presión, que son difíciles de cromar. Estas capas confieren a las superficies de magnesio buena protección anticorrosiva y,



318217

sobre todo, excelente adherencia para un barnizado consecutivo.

EJEMPLO 1.

5. Se trataron unas piezas de fundición de aleaciones de magnesio, desengrasadas con álcalis y a continuación mordentadas, con una solución de la composición:

- 10. 1,0% de CrO_3
- 0,5% de $\text{K}_3 (\text{Fe}(\text{CN})_6)$
- 2,0% de NaNO_3
- el resto, agua.

15. Esta solución cromadora tenía un pH de 1,1. Con una temperatura del baño de 20°C, el tiempo de inmersión fué de 20 segundos; y con una temperatura de 50°C, de 5 segundos. A continuación se enjuagó con agua y se secó. Las piezas de fundición quedaron recubiertas de una capa perfecta de color amarillo latón, lisa y densa.

20. Se cromaron de la misma manera piezas de fundición de las aleaciones de magnesio que a continuación se reseñan (según norma DIN 1729):

- 25. GK - Mg Al 8 Zn 1
- GK - Mg Al 8 Zn 1 ho
- 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
- G - Mg Al 6 Zn 3



318217

Se cromaron además por el mismo procedimiento las siguientes aleaciones para forja y laminación:

5. Mg Mn 2
Mg Al 8 Zn

En todas las aleaciones empleadas se formaron buenas capas de bromato, de color amarillo latón y de la misma calidad. Estas capas confirieron a las piezas moldeadas buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz. El desgaste fué en todos los casos inferior a 0,005 mm, de modo que se aseguró buena invariabilidad de la medida de las piezas.

EJEMPLO 2.

15. Se disolvieron en 89,5 litros de agua 10 kg de un concentrado a base de 25% de NaNO_3 , 10% de CrO_3 y el resto agua, más 0,5 kg de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. Después de agitar brevemente, el baño de cromación, que tenía un pH de 1,1 quedó listo para el uso. Se mantuvo a 20° la temperatura del baño y con él
20. se produjeron, sobre piezas de fundición limpiadas y mordentadas de la aleación de magnesio GD - Mg Al 9 Zn 2, buenas capas de color amarillo latón. El tiempo de tratamiento osciló entre 10 y 30 segundos.

25. Si se prolonga el tiempo de tratamiento hasta la formación de capas perfectas, es conveniente completar el baño hasta las condiciones primitivas mediante la adición de concentrado a base de NaNO_3 , ácido crómico y $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$. El baño puede controlarse mediante medición del pH o bien mediante titulación con NaOH respecto al verde de bromo-cresol. Se puede completar el baño varias veces.



318217

EJEMPLO 3.

Unas piezas de fundición de las aleaciones de magnesio reseñadas en el ejemplo 1 se desengrasaron con álcali, se decaparon, se enjuagaron con agua fría y se trataron con una

5. de las soluciones de cromación que siguen:

- a) 1,0% de CrO_3
0,8% de KNO_3
0,14% de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
10. pH = 1,0
Temperatura del baño = 18°C
Tiempo = 25 segundos
- b) 2,0% de CrO_3
15. 2,0% de NH_4NO_3
1,0% de $\text{Na}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
pH = 1,1 (ajustado con NaOH)
Temperatura del baño = 22°C
Tiempo = 15 segundos
20. c) 1,0% de CrO_3
2,0% de KNO_3
0,5% de $\text{K}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$
pH = 1,1
25. Temperatura del baño = 20°C
Tiempo = 20 segundos



318217

d) 1,0% de CrO_3
2,0% de NaNO_3
0,5% de $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{CN})_6)$
pH = 1,1
5. Temperatura del baño = 25°C
Tiempo = 10 segundos.

e) 1,0% de CrO_3
2,0% de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10. 1,5% de NaNO_3
1,5% de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
0,1% de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
pH = 1,1
15. Temperatura del baño = 30°
Tiempo = 5 segundos.

Con esta solución pudieron cromarse también zinc y aleaciones de zinc.

f) 20. 1,0% de CrO_3
10,0% de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2,5% de NaNO_3
0,5% de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
pH = 1,0
25. Temperatura del baño = 22°
Tiempo = 15 segundos.

Con todas las soluciones de cromación reseñadas se obtuvieron capas de color amarillo latón, lisas y perfectas.



318217

EJEMPLO 4.

Unas piezas de fundición de aleación de magnesio GD - Mg Al 9 Zn 2 se desengrasaron con álcali, se decaparon con mordiente de fundición a presión, se enjuagaron con agua y se trataron, a la temperatura ambiente y durante 10 segundos, con una solución que contenía 5% de difluoruro sódico y 1,5% de CrO_3 y presentaba un pH de 1,9. Después de otro enjuague, se las cromó con una solución de la composición siguiente:

- 10. 1,0% de CrO_3
2,0% de NaNO_3
0,1% de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
0,05% de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
El resto, agua
- 15. pH = 1,1.

El tiempo de tratamiento, con una temperatura del baño de 20°, fué de 15 segundos. A continuación se enjuagó y se secó. Las capas, de color amarillo latón, presentaron excelente adherencia al barniz y confirieron a las piezas de magnesio muy buena protección anticorrosiva.

EJEMPLO 5.

Unas piezas de fundición a presión, limpiadas y decapadas, de aleación de magnesio GD - Mg Al 9 Zn 2 se trataron con una solución de la composición siguiente:

- 1,0% de CrO_3
2,0% de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



318217

2,0% de NaNO_3
0,1% de $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$
0,05% de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
el resto, agua
5. pH = 1,15.

El tiempo de tratamiento, con una temperatura del baño de 18° , fué de 25 segundos. A continuación se enjuagó y se secó.

10. Las piezas de fundición a presión así cromadas se sometieron a las siguientes pruebas de corrosión y de adherencia al barniz:

a) Prueba del rociado con sal según DIN 50907

15.

b) Prueba de rociado con sal según DIN 50907 después del barnizado de las piezas cromadas con barniz mate de seda (30 minutos de secado a 150°).

20. c) Prueba de clima cambiante según DIN 50017 con piezas cromadas y recubiertas con barniz mate de seda.

Para comparación, se cromaron por los conocidos procedimientos BMC y BS piezas de fundición a presión, de la misma aleación de magnesio y con el mismo tratamiento previo, y se ensayaron en las mismas condiciones.

Los resultados están resumidos en las tablas 1, 2 y 3 y muestran la evidente superioridad de las capas de cromato de este invento.



318217

TABLA 1

Prueba de rociado con sal según DIN 50907 en piezas de fundición a presión, de magnesio, cromadas.

5.		GD Mg Al 9 Zn 2 (sin barnizar)		
% de corrosión, en horas	Procedimiento BMO ⁺	Procedimiento BS ⁺⁺	Procedimiento según el ejemplo 5	
10.	5,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	15,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	2,00% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	
	0,5% de NaSO ₄	20,0% de HNO ₃ (al 62%)	1,00% de CrO ₃	
	el resto, agua	el resto, agua	2,00% de NaNO ₃ 0,10% de K ₃ (Fe(CN) ₆) 0,05% de KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O ⁴ el resto, agua	
15.	24	0	0	0
	48	0	0	0
	96	se destiñe ligeramente	se destiñe ligeramente	0
	168	vestigios de corrosión	se destiñe fuertemente	se destiñe ligeramente
	240	5%	vestigios de corrosión	muy destañido
	330	15%	3%	muy destañido
25.	384	16%	5%	completamente destañido
	504	18%	5%	vestigios de corrosión
	672	20%	7%	3%
	768	22%	10%	5%
	960	25%	15%	15%
	1008	30%	18%	18%
1048	35%	25%	20%	

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

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



318217

TABLA 2

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

5.	% de corrosión, en horas	Procedimiento BMC ⁺	Procedimiento BS ⁺⁺	Procedimiento según el ej. 5
		5,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	15,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	2,00% de Na ₂ Cr ₂ O ₇
10.		0,5% de NaSO ₄ el resto, agua	20,0% de HNO ₃ (al 62%) el resto, agua	1,00% de CrO ₃ 2,00% de NaNO ₃ 0,10% de K ₃ (Fe(CN) ₆) 0,05 % de KCr(SO ₄) ₂ el resto, agua
15.				
	24	0	0	0
	48	0	0	0
	96	0	0	0
20.	168	0	0	0
	240	0	0	0
	330	0	0	0
	384	0	0	0
	504	0	principio de la formación de vesículas	0
25.	672	0	5%	0
	768	principio de la formación de vesículas	8%	0
	960	1%	15%	0
	1008	3%	18%	0
	1048	5%	20%	0

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

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

318217



TABLA 3

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

5.	% de corrosión, en horas	Procedimiento BMC ⁺	Procedimiento BS ⁺⁺	Procedimiento según el ejemplo 5
		5,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	15,0% de Na ₂ Cr ₂ O ₇	2,00% de Na ₂ Cr ₂ O ₇
		0,5% de NaSO ₄	20,0% de HNO ₃ (al 62%)	1,00% de CrO ₃
10.		el resto, agua	el resto, agua	2,00% de NaNO ₃ 0,10% de K ₃ (Fe(CN) ₆) 0,05% de KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ 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	0
20.	240	id.	0	0
	330	id.	principio de la formación de vesículas	0
	384	0,5%	id.	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

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

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



318217

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana número C 33 977 VIb/48d 1 de fecha 28 de septiembre de 1964:

5. 1. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio, caracterizado por tratarse la superficie metálica con una solución que contenga compuestos de cromo hexavalente, nitratos y cianuros complejos, a un pH de 1 a 1,5 y, preferentemente de 1,1 a 1,3 y una temperatura entre 15 y 70°C, y
10. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener la solución 0,05 a 3%, y preferentemente 0,1 a 2,0% de cianuros complejos, calculado como hexacianoferrato de potasio III.
15. 3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por contener la solución 0,5 a 5,0% y preferentemente 1 a 2%, de CrO_3 .
20. 4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por contener la solución 0,5 a 15,0% de un bicromato soluble y 0,5 a 5,0%, y preferentemente 1 a 2%, de CrO_3 .

318217



5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por contener la solución 0,3 a 5,0% de nitratos, calculado como NO_3 .
5. 6. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por un ulterior contenido de la solución en un compuesto de cromo trivalente.
10. 7. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por tratarse previamente la superficie de las aleaciones de fundición del 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 CrO_3 .
8. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 17 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona para Madrid, a 27 de Septiembre de 1965

p.a.

JAIMÉ ISERN

E. B.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ