

Span 2044



318218

318218

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

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para formar recubrimientos inorgánicos, de buena protección anticorrosiva y excelente adherencia para el barniz, sobre aleaciones de fundición de magnesio (particularmente, aleaciones de fundición en arena y fundición a presión), a la temperatura ambiente y en tiempos breves.

A causa de su capacidad de reacción, el empleo industrial del magnesio y de sus aleaciones depende de la aplicación

318218



de recubrimientos anticorrosivos. Se trata aquí, en general, de recubrimiento hechos por procedimientos químicos, y cuyas propiedades anticorrosivas se mejoran todavía, a menudo, por medio de un barnizado o un revestimiento de plástico. Por eso es

5. que a los recubrimientos producidos químicamente se exige no sólo una buena protección anticorrosivo, sino también una perfecta adherencia para el barniz.

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

10.

Sin embargo, con las aleaciones de fundición de magnesio (principalmente aleaciones de fundición en arena y fundición a presión con 6 a 9% de aluminio y 1 a 3% de zinc), estos procedimientos conocidos no dan resultados satisfactorios y, sobre todo, no dan perfecta adherencia para el barniz. En general, se forman sobre los recubrimientos empañamientos delez-

15. nables, que impiden la adhesión suficiente del barniz. Además, en muchos casos el procedimiento propuesto para las aleaciones de fundición afecta a la invariabilidad de medida de las piezas, pues el desgaste pasa de 0,005 mm.

20. Otro grupo de procedimiento tienen la desventaja de requerir temperaturas altas o tiempos de tratamiento muy

25. prolongados.

Ahora se ha descubierto que se pueden originar sobre aleaciones de fundición de magnesio con 6 al 9% de aluminio y

318218



- 1 a 3/4 de zinc recubrimientos inorgánicos que imparten buena protección anticorrosiva y que poseen excelente adherencia para el barniz, sin afectar a la invariabilidad de medida de las piezas ni exigir temperaturas de tratamiento elevadas y tiempos
5. de tratamiento prolongados, si se activa la superficie metálica con una solución de ácido crómico y fluoruros solubles, a pH de 1,5 a 2,5 y temperaturas entre 15° y 35° C y, después de un enjuague intermedio con agua, se la trata, a temperatura entre 15° y 45°, con una solución ácida que tenga pH de 1,0 a 1,8 y
10. que contenga por lo menos un compuesto de cromo hexavalente.

- Se ha propuesto ya, ciertamente, un procedimiento para aplicar, por medio de un tratamiento con ácido fluorhídrico o fluoruros ácidos, una capa de fluoruro sobre magnesio y a continuación tratar ésta con soluciones que contienen cromato. Pero
15. este procedimiento tiene la desventaja de que se aplica primeramente, con desgaste de material, una capa de fluoruro que sólo puede cromarse a temperaturas altas. Aparte de las altas temperaturas que se han de emplear, el procedimiento tiene el ulterior inconveniente de tiempos de tratamiento muy prolongados
20. y del empleo de soluciones relativamente concentradas.

- En el procedimiento de este invento, en cambio, no se producen capas de fluoruro sobre la superficie de magnesio, ya que la adición del ácido crómico evita el ataque del metal. Pero con el tratamiento mediante la solución de este invento se
25. activa la superficie metálica de tal modo, que el tratamiento consecutivo con soluciones ácidas que contienen cromo hexavalente da, aún a temperaturas de 15 a 45° y en menos de un minuto, capas perfectas. Dado que con la solución activante de éste

318218



invento no se ataca el metal, se conserva la invariabilidad de medida de las piezas de fundición de magnesio.

- Las piezas de fundición de magnesio se desengrasan primeramente, para lo cual se emplean, en general, soluciones
5. detergentes alcalinas. Después de un enjuague intermedio con agua, se tratan las superficies metálicas con un mordiente para fundición a presión de magnesio. Si se quiere la invariabilidad de medida de las piezas, debe emplearse un mordiente que no produzca desgaste metálico. Para ello se ha acreditado particularmente una solución que contenga 40 a 55% de  $\text{CrO}_3$ , 1,5 a 3% de  $\text{HNO}_3$  y 0,4 a 1,0% de HF. Este mordiente proporciona una limpieza perfecta de la superficie metálica, descartando la cutícula de fundición y óxido sin desgaste metálico, y constituye un buen tratamiento previo para la activación consecutiva.

15. Las superficies así limpiadas y decapadas de las aleaciones de fundición de magnesio se activan a continuación con una solución de ácido crómico y fluoruros solubles. La solución contiene de preferencia 1 a 3% de ácido crómico, calculado como  $\text{CrO}_3$ , y 2 a 8% de difluoruro alcalino o amónico. En lugar
20. de los difluoruros, pueden emplearse también fluoruros. Una característica esencial de la solución es el pH, que se halla en la escala de 1,5 a 2,5 y, de preferencia, es de 1,8 a 2,3. La activación puede efectuarse a la temperatura ambiente, entre 15° y 35° C. Los tiempos de tratamiento son en este caso, por
25. lo general, de 10 a 60 segundos. La aplicación puede efectuarse por el procedimiento de inmersión, fregado o aspersion.

El baño de activación tiene muchísima estabilidad. El control del baño se efectúa mediante la determinación del

318218



contenido de cromato y del pH. El baño puede reagudizarse con la adición de ácido fluorhídrico y ácido crómico diluïdos.

Después de la activación, se enjuaga con agua la superficie metálica de blancura de plata y sin máculas, y se la

5. trata con una solución ácida que contiene por lo menos un compuesto de cromo hexavalente. Las soluciones ácidas deben tener aquí un pH entre 1,0 y 1,8 (preferentemente, entre 1,1 y 1,5). La temperatura preferida para el tratamiento es la temperatura ambiente normal, entre 15° y 35° C.

10. Muy conveniente ha resultado ser el tratamiento con soluciones que contengan 1 a 20% de dicromato soluble, a 0,3 a 1% (preferentemente, 0,4 a 0,7%) de ácido crómico y 0,3 a 5% de nitrato alcalino o amónico.

Estas soluciones pueden contener, como ulterior adición, una pequeña cantidad de un compuesto de cromo trivalente, Esta adición sólo debe efectuarse a los baños frescos, pues los iones de cromo trivalente se forman en el curso del tratamiento por reducción de los compuestos de cromo hexavalentes. En calidad de compuestos de cromo trivalentes se utilizan de preferen-

15. cia el sulfato de cromo trivalente o el sulfato cromo-potásico, en cantidades de 0,05 a 0,2%. El 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 dichas soluciones

20. capas amarillas perfectas aún sobre las superficies de zinc. Pero también cabe emplear otros compuestos de cromo trivalentes, como el nitrato de cromo trivalente, con excepción de los haluros.

La vigilancia y la completación de las soluciones

318218



cromadoras que forman la capa puede efectuarse de la manera ordinaria, mediante control del contenido de cromato y del pH. El tratamiento de las piezas metálicas puede realizarse por el procedimiento de inmersión, fregado o aspersion.

6. A continuación, las capas amarillas, perfectas, se vuelven a enjuagar y se secan. Estas capas confieren a las piezas de fundición de magnesio muy buena protección anticorrosiva y constituyen un excelente fondo de adhesión para el barnizado consecutivo.

10. EJEMPLO 1

- Se desengrasaron con álcali piezas de fundición de la aleación de magnesio GD-Mg Al 9 Zn 2. Después de enjuagar con agua, se eliminó la cutícula de fundición y óxido mediante tratamiento con una solución compuesta de: 49,6% de  $\text{CrO}_3$ , 3,5% de  $\text{HNO}_3$  (al 60%), 1,0% de HF (al 60%) y el resto agua, a la temperatura ambiente y durante 30 segundos. A continuación se volvió a enjuagar y se activó la superficie, a la temperatura ambiente y durante 20 segundos, con una solución de 1,5% de  $\text{CrO}_3$  y 5% de difluoruro sódico, cuyo pH era de 2,0. Después de un emjuague intermedio, las superficies así tratadas previamente, de color blanco de plata, de las piezas de fundición se cromaron con una solución de la composición siguiente:

- 15,0% de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
0,5% de  $\text{CrO}_3$   
1,0% de  $\text{NaNO}_3$   
el resto, agua.

25.

318218



El pH de la solución era de 1,2. El tiempo de tratamiento, con una temperatura del baño de 20°, fué de 30 segundos. A continuación se enjuagó y secó.

Por el mismo procedimiento se cromaron las aleaciones de fundición a presión y fundición en arena, de magnesio, que a continuación se reseñan (según la norma DIN 1729):

- G - Mg Al 9 Zn 2
- GD - Mg Al 9 Zn 2
- G - Mg Al 9 Zn 1 ho
- 10. G - Mg Al 9 Zn 1 wa
- GD - Mg Al 9 Zn 1
- GD - Mg Al 8 Zn 1
- G - Mg Al 8 Zn 1

asi como las siguientes aleaciones de fundición en coquilla:

- 15. GK - Mg Al 8 Zn 1 ho
- GK - Mg Al 9 Zn 1 ho
- GK - Mg Al 9 Zn 1 wa
- GK - Mg Al 9 Zn 2

20. Con todas las aleaciones se obtuvieron capas perfectas, de color amarillo latón y de muy buena adherencia para el barniz. El desgaste a causa de la solución decapadora, la solución activadora y la cromación fué en todos los casos inferior a 0,005 mm, de modo que se aseguró una buena invariabilidad de la medida de las piezas.



# 318218

## EJEMPLO 2

- Unas piezas de fundición, desengrasadas, de la aleación de magnesio G-Mg Al 9 Zn 1 ho se decaparon, a la temperatura ambiente y en 40 segundos, con una solución que contenía 45,2% de  $\text{CrO}_3$ , 2,8% de  $\text{HNO}_3$  (al 60%) y 0,8% de HF (al 60%). Después de un enjuague intermedio, se activó durante 10 segundos y a 25° C con una solución que contenía 1,2% de  $\text{CrO}_3$  y 6% de bifluoruro potásico y que presentaba un pH de 2,1. La estabilidad del baño de activación resulta muy grande. Su eficacia se sostiene controlando el nivel de fluoruro y manteniendo el pH entre 1,8 y 2,2.

Después de un enjuague intermedio con agua fría, las superficies metálicas, de color blanco de plata y sin máculas, se cromaron con una solución de la composición siguiente:

15.                    3,0% de  $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
                      0,5%  $\text{CrO}_3$   
                      3,0% de  $\text{NaNO}_3$   
                      el resto, agua.

- El pH de la solución cromadora fué de 1,3 y el tiempo de tratamiento, con una temperatura del baño de 20°, de 20 segundos. A continuación se enjuagaron y secaron las piezas de magnesio. Se obtuvieron capas densas, de color amarillo latón y con perfecta adherencia para el barniz.

318218



EJEMPLO 3

Unas piezas de fundición, desengrasadas, de la aleación de magnesio G - Mg Al 9 Zn 1 wa se limpiaron de la cutícula de fundición y óxido con una solución decapadora de la composición

5. siguiente:

52% de  $\text{CrO}_3$   
4% de  $\text{HNO}_3$  (al 60%),  
1,4% de HF (al 60%) y  
el resto, agua,

10. a la temperatura ambiente y en 15 segundos. A continuación se enjuagaron con agua fría y se activó la superficie, a  $18^\circ \text{C}$  y durante 25 segundos, con una solución que contenía 3% de  $\text{CrO}_3$  y 7% de difluoruro sódico y que presentaba un pH de 1,9. Después de un enjuague intermedio, <sup>se</sup> cromaron las piezas de fundición,
15. de blancura de plata y sin máculas, a una temperatura del baño de  $18^\circ \text{C}$  y durante 30 segundos, en una solución de la composición siguiente:

- 15,0% de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
0,7% de  $\text{CrO}_3$   
1,5% de  $\text{KNO}_3$   
el resto, agua.
- 20.

El pH de la solución era de 1,1. A continuación se enjuagó y se secó. Las capas de color amarillo latón, perfectas, presentaron muy buena capacidad de adherencia para el barniz.



318218

E J E M P L O 4

Se limpiaron y decaparon tal como se ha descrito en el ejemplo 1 unas piezas de fundición de la aleación de magnesio GD - Mg Al 9 Zn 1. Después de un enjuague intermedio, se activaron las piezas de fundición, a la temperatura ambiente y durante 20 segundos, con una solución que contenía 4% de difluoruro amónico y 2% de  $\text{CrO}_3$  y cuyo pH era de 1,9. A continuación se enjuagaron con agua y se cromaron con una solución de la composición siguiente:

10.                    12,0% de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
                          0,5% de  $\text{CrO}_3$   
                          1,0% de  $\text{NaNO}_3$   
                          0,1% de  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$   
                          el resto, agua.

15.                    El pH de la solución cromadora era de 1,2 y el tiempo de tratamiento, con una temperatura del baño de 20° C, fué de 30 segundos. Luego se enjuagaron con agua fría las piezas de fundición y se secaron.

Las piezas de fundición provistas de este modo de una capa perfecta de color amarillo latón se sometieron a las pruebas de corrosión y adherencia para el barniz siguiente:

20.                    a) Una prueba de aspersion con sal, según DIN 50907  
                          b) Después del barnizado con barniz mate de seda, una prueba de aspersion con sal según DIN 50907  
25.                    c) Después del barnizado con barniz mate de seda, una prueba



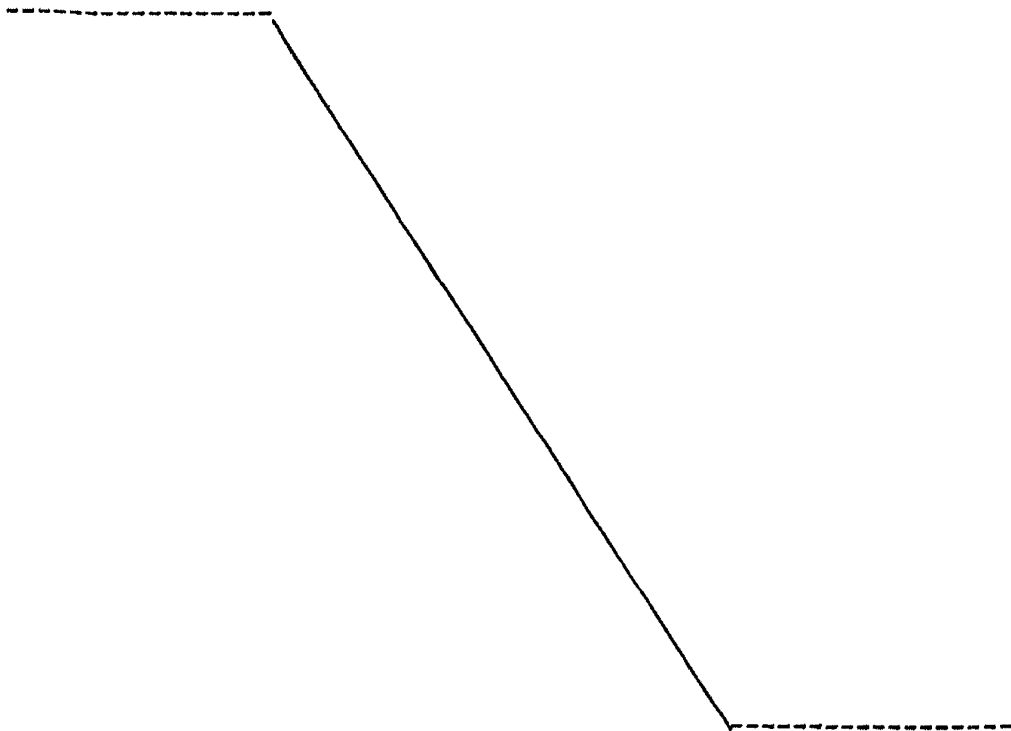
318218



de clima cambiante, según DIN 50017.

Para comparación, unas piezas de fundición de la misma aleación de magnesio, que se habían desengrasado y decapado con un mordiente ordinario para fundición a presión (28% de  $\text{CrO}_3$ , 4% de  $\text{HNO}_3$  (al 60%), 1,2% de HF (al 60%) y el resto agua), se cromaron por los conocidos procedimientos BS y BMC y se sometieron a las mismas pruebas.

Los resultados están comprendidos en las tablas 1, 2 y 3 y muestran inequívocamente la superioridad del procedimiento 10. de este invento.



318218



TABLA 1

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

	% de corrosión, en horas	procedimiento BMC <sup>+</sup> )	procedimiento BS <sup>++</sup> )	procedimiento según el ejemplo 4
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>	12,0 % de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		0,5% de NaSO <sub>4</sub>	20,0% de HNO <sub>3</sub> (62%)	0,5 % de CrO <sub>3</sub>
		el resto, agua	el resto, agua	1,0 % de NaNO <sub>3</sub>
10.				0,1 % de KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
				el resto, agua
	24	0	0	0
	48	0	0	0
15.	96	se decolora fácilmente	se decolora fácilmente	0
	168	vestigios de corrosión	se decolora intensamente	se decolora fácilmente
	240	5%	vestigios de corrosión	muy decolorado
	330	15%	3%	muy decolorado
	384	16%	5%	completamente decolorado
20.	504	18%	5%	vestigios de corrosión
	672	20%	7%	3%
	768	22%	10%	5%
	960	25%	15 %	10%
25.	1008	30%	18%	15%
	1048	35%	25%	18%

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

xx) Magnesium-Taschenbuch, 1954, 363-365



# 318218

TABLA 2

Prueba de aspersión con sal según DIN 50907, 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 4
5.		5,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5 % de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> el resto, agua	15,0% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 20,0% de HNO <sub>3</sub> (62%ig) el resto, agua	12,0% de Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5% de CrO <sub>3</sub> 1,0% de NaNO <sub>3</sub>
10.				0,1% de KCr (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12 H <sub>2</sub> O el resto, agua
	24	0	0	0
	48	0	0	0
15.	96	0	0	0
	168	0	0	0
	240	0	0	0
	330	0	0	0
	384	0	0	0
20.	504	0	principio de la formación de vesículas	0
	672	0	5%	0
	768	principio de la formación de vesículas	8%	0
25.	960	1%	15%	0
	1008	3%	18%	0
	1048	5%	20%	0

<sup>+</sup>) Metal Finishing, abril de 1963, 56-58

<sup>++</sup>) Magnesium-Taschenbuch, 1954, 363-365

318218



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 <sup>+</sup> )	procedimiento BS <sup>++</sup> )	procedimiento según el ejemplo 4
		5,0% de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15,0% de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	12,0% de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
		0,5% de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	20,0% de $\text{HNO}_3$ (62% ig)	0,5% de $\text{CrO}_3$
		el resto, agua	el resto, agua	1,0% de $\text{NaNO}_3$
10.				0,1% de $\text{KCR}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ el resto <sup>2</sup> agua
	24	0	0	0
	48	0	0	0
	96	0	0	0
15.	168	principio de la formación de vesículas	0	0
	240	id.	0	0
	330	id.	principio de la formación de vesículas	0
20.	384	0,5%	id.	0
	504	0,5%	0,5%	0
	672	1 %	0,5%	0
	768	1 %	1 %	0
	960	1 %	1 %	0
25.	1008	1 %	1 %	0
	1048	1 %	1 %	0

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

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



N O T A **318218**

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas y de propia invención, lo comprendido en las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana nº C 33 976 VIb/48d 1 del 28 de Septiembre de 1964:

5.                   1. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre aleaciones de fundición de magnesio, con 6 a 9% de aluminio y 1 a 3% de zinc, caracterizado por activarse la superficie metálica con una solución de ácido crómico y fluoruros solubles, a pH de 1,5 a 2,5 y preferentemente de 1,8 a 2,3, y a temperaturas entre 15 y 35°C, y después de un enjuague intermedio con agua, tratarse a temperatura entre 15 y 45°C, con una solución ácida de pH 1,0 a 1,8 y que contiene un compuesto, por lo menos, de cromo hexavalente.
- 10.
2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por activarse la superficie metálica con una solución que contiene 1 a 3% de ácido crómico, calculado como CrO<sub>3</sub>, y 2 a 8% de bifluoruro alcalino o amónico.
- 15.
3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por tratarse la superficie metálica, después de la activación y del enjuague intermedio, con una solución que contiene 1 a 20% de bicromato soluble, 0,3 a 1%, de preferencia 0,4 a 0,7%, de ácido crómico y 0,3 a 5% de nitrato alcalino o amónico.
- 20.
4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por tratarse la superficie metá-
- 25.



lica, después de la activación y del enjuague intermedio, con una solución que contiene, adicionalmente, un compuesto de cromo trivalente.

5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por mordentarse la superficie metálica, antes de la activación, con una solución que contiene 40 a 55% de  $\text{CrO}_3$ , 1,5 a 3% de  $\text{NH}_3$  y 0,4 a 1,0% de HF.

6. Procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre aleaciones de fundición de magnesio.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de septiembre de 1965

p.a.

JAIIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ