



Soen 3517

361,667

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. G.
CLASE C - 23
SUBCLASE C -

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

por "PROCEDIMIENTO PARA FORMAR RECUBRIMIENTOS INORGANICOS SOBRE MAGNESIO Y ALEACIONES DE MAGNESIO", a favor de la firma alemana GERHARD COLLARDIN GmbH., residente en 5000 KÖLN - EHRENFELD (Alemania) - Widdersdorfer Str. 215.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un ulterior desarrollo del procedimiento de la patente española 318.217 para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio por medio de soluciones que contienen compuestos del cromo hexavalente y nitratos. Este procedimiento se caracteriza por tratarse la superficie metálica con una solución que, además de compuestos del cromo hexavalente y nitratos, contiene cianuros complejos, en pH de 1 a 1,5 (preferentemente, de 1,1 a 1,3) y a tempera-



turas entre 15 y 70^o C (preferentemente, entre 15 y 35^o C).

- Según la modalidad preferida de realización del procedimiento, las superficies metálicas se tratan con una solución que contiene 0,5 a 5 % (preferentemente, 1 a 2 %) de CrO_3 y asimismo, eventualmente, 0,5 a 15 % de un bicromato soluble. La cantidad de cianuros complejos importa, para mayor conveniencia, de 0,05 a 3 % (preferentemente, de 0,1 a 2 %), calculados como hexaciano-ferrato potásico (III). El contenido de nitrato de dichas soluciones se halla por lo general entre 0,3 y 5 %. También pueden contener las soluciones, complementariamente, un compuesto de cromo trivalente.
- 5.
- 10.

- Ahora se ha descubierto que este procedimiento para la preparación de recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio puede mejorarse todavía si las superficies metálicas se tratan con soluciones que contengan otra adición más de fluoruros complejos. En calidad de fluoruros complejos entran particularmente en consideración los del titanio, del circonio, del silicio y del boro. La adición se efectúa, para mayor conveniencia, en cantidades de 0,2 a 5 % en peso. Las cantidades más grandes no aportan prácticamente ninguna mejora. De preferencia se actúa con cantidades de 0,5 a 1 %. El pH de las soluciones se halla en la escala de 1 a 1,5.
- 15.
- 20.



El nuevo procedimiento permite reducir considerablemente la proporción de CrO_3 en las soluciones a que se refiere la patente alemana 1 237 876. Así, puede reemplazarse por fluoruros complejos hasta el 50 % en peso del ácido crómico. La reducción del ácido crómico constituye también una ventaja por motivos de la técnica de las aguas residuales.

Las soluciones conformes al invento son aptas para el uso por mucho tiempo y pueden completarse de manera continua o periódica por adición de los componentes de partida, que pueden agregarse individualmente o en forma de concentrados respectivos. La completación está indicada cuando los tiempos de tratamiento necesarios se prolongan mucho. Las soluciones pueden vigilarse por titulación con lejía de sosa cáustica para el verde de bromocresol o por medición del pH. Con el consumo de los diversos componentes, sube el pH de la solución. En el uso prolongado de las soluciones, pasan a la solución pequeñas cantidades de iones metálicos que ocasionan, aunque se mantengan las concentraciones necesarias, un ascenso del pH. De conveniencia, por medio de una pequeña adición de ácido nítrico se compensa la influencia de los iones metálicos disueltos y se ajusta otra vez el pH al valor inicial. Esta corrección, sin embargo, sólo necesita efectuarse raras veces, cuando el uso es prolongado.

La temperatura a la que puede emplearse la solu-



- ción de tratamiento se halla entre 15 y 70° C. De preferencia se utilizan temperaturas de 15 a 35° C, con las cuales no se requiere ningún dispendio complementario de energía para calentar la solución de tratamiento. El tiempo
5. de tratamiento se halla entre 5 y 120 segundos; las temperaturas de tratamiento bajas exigen tiempos más largos, y las temperaturas más altas exigen tiempos de tratamiento más breves.

- Las soluciones de este invento pueden emplearse
10. por el procedimiento de inmersión, de estregamiento o de rociadura. Para ello se desengrasan primeramente las superficies metálicas, con cuyo fin se emplean por lo general soluciones de limpieza alcalinas.

- Después de un enjuague intermedio, era usual hasta
15. ahora decapar las superficies metálicas con un mordiente de magnesio. Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, cuando se actúa con las soluciones de este invento puede renunciarse a este mordentado ácido antes de la cromación. Tan sólo si las piezas presentan fuerte corrosión y son difíciles de cromar, resulta conveniente emplear
20. todavía el mordentado ácido usual después del desengrase de las piezas y antes de la cromación.

Con el procedimiento de este invento pueden formarse sobre todas las aleaciones de magnesio, aún las



aleaciones de fundición en arena y a presión, difícilmente cromables, capas amarillas perfectas, muy densas, en breve tiempo y a la temperatura ambiente o, en ocasiones, también a temperaturas más altas. Se obtiene una protección anticorrosiva por lo menos igualmente buena y una adherencia para el barniz igualmente buena que por el procedimiento de la patente alemana 1 237 876.

En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las designaciones de las aleaciones se ajustan a la norma DIN 1 729 y los datos cuantitativos se expresan en porcentajes de peso.



Ejemplo 1

Unas piezas coladas de magnesio de la aleación GK-MgAl9Znl, limpiadas con álcali, se trataron por inmersión durante 30 segundos en una solución de:

- 5. 0,5 % de CrO_3
- 0,5 % de $\text{Na}_2[\text{SiF}_5]$
- 2,0 % de NaNO_3
- 0,5 % de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

con un pH de 1,3 y una temperatura de baño de 20° C,

- 10. Las piezas mostraron una formación de capa cerrada, clara, de color amarillo de latón, a pesar de que se había renunciado a un mordentado con un mordiente para función de presión, con el fin de evitar porciones elevadas de cromo en el agua sucia. Las capas no tenían empañaduras y eran resistentes al frote. El desgaste fue inferior a
- 15. 0,005 mm, de modo que está garantizada la exactitud de medida de las piezas.

Ejemplo 2

- 20. En una instalación rociadora de cinco zonas se trataron por el procedimiento de rociadura unas placas de fundición a presión, de la aleación GK-MgAl9Znl, en las fases siguientes:



1. Limpieza con álcali a pH 11,5 y 65° C, por 30 segundos.
2. Enjuague con agua fría.
3. Cromación con una solución de
 5. 0,5 % de CrO_3
 - 0,15 % de $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$
 - 0,35 % de $\text{K}[\text{BF}_4]$
 - 1,0 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 1,5 % de HNO_3
10. el resto, agua.
Tiempo de rociadura: 20 segundos
Índice de pH: 1,3
Presión de rociadura: 1 atmósfera
Temperatura: 20° C
15.
 4. Enjuague con agua fría.
 5. Secado con aire caliente.

Se obtuvieron las mismas capas que por el procedimiento del Ejemplo 1.

Ejemplo 3.

20. Unas piezas moldeadas de las aleaciones de magnesio



- GK-MgAl8Zn1
- GK-MgAl8Zn1 ho
- GD-MgAl8Zn1
- G -MgAl9Zn1 ho
- 5. G -MgAl9Zn1 ho-wa
- Gk-MgAl9Zn1 wa
- GK-MgAl9Zn1 ho
- GK-MgAl9Zn2
- GD-MgAl9Zn1
- 10. GD-MgAl9Zn2

se desengraron con álcali, se enjuagaron con agua fría y se trataron por el procedimiento de rociadura o de inmersión con las soluciones de cromación siguientes:

- a) 0,5 % de CrO_3
- 15. 0,1 % de $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$
- 0,4 % de $\text{Na}[\text{BF}_4]$
- 0,8 % de KNO_3
- 0,14 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Indice de pH: 1,3
- 20. Temperatura del baño: 18° C
- Tiempo: 20 segundos



- b) 1,0 % de CrO_3
1,0 % de NH_4NO_3
0,05 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
1,00 % de $\text{Na}[\text{SiF}_6]$
5. Indice de pH: 1,0
 Temperatura del baño: 22° C
 Tiempo: 15 segundos
- c) 0,5 % de CrO_3
0,1 % de $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$
10. 0,4 % de $\text{Na}[\text{BF}_4]$
 2,0 % de NaNO_3
 0,5 % de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
 Indice de pH: 1,3
 Temperatura del baño: 25° C
15. Tiempo: 10 segundos
- d) 0,5 % de CrO_3
0,5 % de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
1,5 % de NaNO_3
0,5 % de $\text{Na}[\text{BF}_4]$
20. 1,5 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 0,1 % de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
 Indice de pH: 1,2
 Temperatura del baño: 30° C
 Tiempo: 5 segundos



- e) 1,0 % de CrO_3
0,2 % de $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$
0,1 % de $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$
2,5 % de HNO_3
5. 0,05 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
0,1 % de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Indice de pH: 1,1
Temperatura del baño: 22° C
Tiempo: 30 segundos

10. Con estas soluciones se obtuvieron sobre las aleaciones reseñadas capas lisas y de perfecta adherencia.

Ejemplo 4

15. Unas piezas de fundición en arena de la aleación G-MgAl-Zn1 ho (endurecida térmicamente), limpiadas con álcali y enjuagadas pulcramente, se trataron con una solución de la composición siguiente:

- 0,3 % de CrO_3
1,0 % de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
1,0 % de HNO_3
20. 0,1 % de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
0,05 % de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
0,3 % de $\text{Na}[\text{BF}_4]$
0,2 % de K_2TiF_6
el resto, agua



Indice de pH 1,5

El tiempo de tratamiento fue de 15 segundos, con una temperatura de baño de 18^o C. A continuación se enjuagó y secó.

5. Las capas obtenidas según los ejemplos anteriores se sometieron a la prueba de aspersion con sal de la norma DIN 50 907 y a la adherencia de prueba del barniz de la norma DIN 53 151 (examen del corte reticular). Los índices resultantes fueron prácticamente tan buenos como por el procedimiento de la patente alemana 1 237 876.
- 10.



NOTA

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la patente alemana nº P 16 21 438.3 del 20 de Diciembre de 1.967.

5. 1. Procedimiento para formar recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio, caracterizado por tratarse la superficie metálica con una solución que contiene compuestos del cromo hexavalente, nitratos, cianuros complejos y fluoruros complejos, en un pH de 1 a 1,5 (y preferentemente de 1,1 a 1,3) y a temperatura entre 15º y 70º C (preferentemente, entre 15º y 35º C).
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse las superficies metálicas con soluciones que contienen los fluoruros del titanio, del silicio, del boro o del circonio.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por tratarse las superficies metálicas con soluciones que contienen 0,2 a 5 % en peso de fluoruros complejos.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por tratarse las superficies metálicas



con soluciones que contienen 0,25 a 0,5 % de CrO_3 , 0,5 a 1 % de fluoruros complejos y, eventualmente, 0,5 a 15 % de un bicromato soluble.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por limpiarse con álcali las superficies metálicas, antes de la aplicación de la capa de cromato, y cromarse sin mordentado ácido consecutivo o previo.

6. Procedimiento para formar recubrimientos inorgánicos sobre magnesio y aleaciones de magnesio.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de Diciembre de 1.968

p.a.

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ