

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 402**

51 Int. Cl.:

C25D 5/10 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 22/60 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2006 E 06750528 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 1915473**

54 Título: **Pretratamiento de sustratos de magnesio para electrometalizado**

30 Prioridad:

17.08.2005 US 205516

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.12.2013

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**PEARSON, TREVOR y
DEL MAR CORDERO-RANDO, MARIA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 435 402 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pretratamiento de sustratos de magnesio para electrometalizado

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método mejorado para depositar un revestimiento de cinc adherente sobre un sustrato de aleación de magnesio que contiene cinc con el fin de producir una superficie de sustrato apropiada para electrometalizado.

10

Antecedentes de la invención

La presente invención va destinada a un método mejorado para producir revestimientos de metal adherentes sobre la superficie de sustratos de aleación de magnesio/cinc.

15

Se ha usado metalizado sobre aleaciones de magnesio durante un número de años, con el fin de obtener una buena adhesión de dicho revestimiento metálico al sustrato de aleación de magnesio/cinc, requiriéndose generalmente numerosas etapas de procesado.

20

Un ejemplo de un proceso se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.439.390 de Olsen y col. Las etapas de este proceso son las siguientes:

25

- 1) Preparación superficial por medio de pretratamiento mecánico;
- 2) Desgasificación usando disolventes orgánicos o disoluciones alcalinas de limpieza;
- 3) Activación de la superficie del sustrato de aleación de magnesio;
- 4) Precipitación química de cinc por medio de metalizado por inmersión en una disolución de pirofosfato de metal alcalino que contiene iones de cinc, preferentemente a temperaturas por encima de 60 °C; y
- 5) Revestimiento de metal electrolítico.

30

El magnesio es un metal muy activo, y las etapas de decapado de las secuencias de pretratamiento anteriormente descritas tienden a abrir la porosidad subyacente en el sustrato de magnesio. De este modo, aunque se puede obtener posteriormente un depósito adherente de cobre, el aspecto cosmético y la resistencia a la corrosión de los revestimientos aplicados sobre la parte superior de este depósito de cobre tienden a ser muy pobres.

35

Tradicionalmente, el único modo de obtener artículos de magnesio metalizado de buen aspecto cosmético y resistencia a la corrosión es aplicar una capa gruesa de cobre y pulir mecánicamente el artículo en esta etapa para sellar cualquier porosidad. Posteriormente, los artículos revestidos se deben re-estirar y re-activar antes del metalizado con otros metales, tales como níquel y cromo. Esto genera la producción de artículos de magnesio revestidos muy costosos, especialmente en forma de cualquier "pulido a través" del cobre durante la operación de pulido que da lugar a artículos que no tienen utilidad.

40

Más recientemente, se han desarrollado aleaciones de magnesio que contienen una parte importante de cinc. Se reivindica que estas aleaciones tienen calidades de colada superiores y niveles menores de porosidad.

45

De manera sorprendente, los inventores de la presente invención han descubierto que estas aleaciones se pueden procesar para metalizado usando un proceso de pre-tratamiento libre de ataque químico, que elimina la necesidad de una etapa de decapado o activación en el proceso de metalizado. De este modo, la porosidad de los revestimientos de magnesio pulidos no se abre y se pueden obtener artículos de excelente aspecto cosmético y buena resistencia a la corrosión sin ninguna operación de pulido intermedio sobre el depósito de cobre antes del metalizado de níquel (u otro metal). Esto tiene unas ventajas comerciales obvias en términos de reducción del número de etapas de proceso necesarias para producir un artículo acabado de alta calidad.

50

Tras investigación adicional, los inventores de la presente invención han descubierto también que la presencia de cinc en el artículo colado no es el único factor relevante para el nivel de adhesión obtenido durante la secuencia de proceso libre de ataque químico. Otro factor crítico para el procesado satisfactorio del artículo de aleación de magnesio es el contenido mínimo de la aleación de magnesio. Las aleaciones de elevado contenido de cinc tienden a tener un bajo contenido de aluminio. Se añade aluminio a las aleaciones de magnesio para endurecer la colada y producir un refinado de grano, pero también proporciona un intervalo de congelación grande, que puede aumentar la porosidad de colada.

60

Los inventores de las presentes invenciones han descubierto que con el fin de posibilitar coladas de proceso usando el proceso "libre de ataque químico" deseado de la invención, se debe controlar el contenido de aluminio de la colada. Por ejemplo, en aleaciones que contienen un 4 % de cinc o más, es deseable que el contenido de aluminio sea menor de aproximadamente un 9 %, y en aleaciones que contienen menos de un 4 % de cinc, es deseable que el contenido de aluminio sea de menos de un 6 %.

65

5 Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los inventores piensan que esto se debe a la presencia de fases de magnesio/aluminio intermetálicas precipitadas en la superficie durante el enfriamiento a partir de la masa fundida del proceso de colada. Estas fases intermetálicas producen posteriormente efectos micro-galvánicos durante el proceso de pre-tratamiento y metalizado lo que conduce a una pobre adhesión a menos que se empleen etapas de decapado y activación con el fin de igualar el potencial superficial.

10 Los inventores han determinado que las aleaciones que tienen menos de un 6 % de cinc se pueden procesar por medio de aplicación del revestimiento de cinc en un proceso de inmersión, con una disolución de procesado de cinc que contiene pirofosfato, fluoruro y cinc. Los inventores también han determinado que cuando la aleación contiene más de un 6 % de cinc, se pueden obtener resultados superiores en un proceso electrolítico, donde la aplicación de corriente catódica fuerza al cinc a depositarse a partir de la disolución.

15 El documento US-A-2003/0203232 describe un revestimiento de acousto-inmersión y un proceso para magnesio y sus aleaciones. El documento GB 1601057 describe un proceso de metalizado. El documento US 6.068.938 describe un artículo de aleación basado en magnesio y uno de sus métodos. El documento DE 19723980 describe una producción continua controlada por ordenador de componentes de aleación de magnesio colada en troquel cromado negro. El documento DE 19756845 describe un tratamiento de pre-galvanizado de partes de aleación de magnesio. El documento US 2.811.484 describe la electrodeposición de cinc sobre magnesio y sus aleaciones.

20 **Sumario de la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método mejorado para obtener artículos de magnesio metalizados de buen aspecto cosmético y resistencia a la corrosión.

25 Es otro objeto de la presente invención investigar el efecto de la composición de aleación de magnesio sobre las condiciones de metalizado usadas en el proceso de la invención.

30 A tal fin, la presente invención va destinada a un método de acuerdo con la reivindicación 1, para proporcionar un depósito metalizado adherente sobre un artículo de aleación de magnesio, donde la aleación de magnesio contiene menos de un 9 % de aluminio y 0,2-20 % de cinc, donde se eliminan las etapas de ataque químico y pretratamiento de decapado.

En este ejemplo, el método comprende las etapas de:

- 35 a) limpiar el artículo de aleación de magnesio en una disolución de limpieza alcalina, donde no se lleva a cabo ataque químico de la aleación de magnesio;
 b) aplicar una capa de cinc sobre el artículo de aleación de magnesio limpio por medio de deposición por inmersión o electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc; y
 40 c) aplicar un revestimiento metálico a partir de una disolución que sea compatible con la superficie de magnesio revestida con cinc.

Se definen las características preferidas en las reivindicaciones dependientes. Por ejemplo, preferentemente la aleación de magnesio contiene 6-20 % de cinc, y la capa de cinc se aplica por medio de electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc.

45

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

50 La presente invención va destinada a un método mejorado de electrometalizado de coladas de aleación de magnesio que tienen un contenido de aluminio de menos de aproximadamente un 9 %, de manera tal que se pueden eliminar las etapas corrientes de ataque químico y pretratamiento de metalizado. El proceso de la invención permite producir componentes que tienen un excelente aspecto cosmético así como también resistencia a la corrosión superior, sin necesidad de etapas intermedias de pulido o bruñido.

La presente invención va destinada a un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 55 a) limpiar la aleación de magnesio en una disolución de limpieza alcalina, donde no se lleva a cabo ningún ataque químico de la aleación de magnesio;
 b) aplicar una capa de cinc sobre el artículo de aleación de magnesio limpio por medio de deposición por inmersión o electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc; y
 60 c) aplicar un revestimiento de metal a partir de una disolución de electrolito que sea compatible con la superficie de magnesio revestida con cinc.

La aleación de magnesio contiene menos de un 9 % de aluminio y un 0,2-20 % de cinc.

65 En determinadas realizaciones, la disolución de revestimiento de cinc es una disolución acuosa que generalmente comprende:

un pirofosfato de metal alcalino;
una sal de cinc; y
una sal de fluoruro soluble en agua o ácido fluorhídrico.

5 En una realización preferida, normalmente el pirofosfato de metal alcalino está presente en la disolución de revestimiento de cinc en una cantidad suficiente para proporcionar de 6 a 270 g/l de ión de pirofosfato, la sal de cinc está presente en la disolución en una cantidad suficiente para proporcionar de 1 a 40 g/l de iones de cinc, y la sal de fluoruro o ácido fluorhídrico está presente en la disolución en una cantidad suficiente para proporcionar 2-80 g/l de iones de fluoruro. Normalmente, la disolución de revestimiento de cinc tiene un pH entre 8 y 11.

10 La presente invención también va destinada a un método para proporcionar un depósito metalizado adherente sobre un artículo de aleación de magnesio, que comprende las etapas de:

15 a) limpiar el artículo de aleación de magnesio en una disolución limpiadora alcalina, donde no se lleva a cabo el ataque químico de la aleación de magnesio;
b) aplicar una capa de cinc sobre el artículo de aleación de magnesio limpio por medio de electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc; y
c) aplicar un revestimiento de metal a partir de una disolución de electrolito que sea compatible con la superficie de magnesio revestida con cinc.

20 En este caso, el artículo de aleación de magnesio contiene menos de un 9 % de aluminio y de 6-20 % de cinc.

Se limpia el artículo de aleación de magnesio (se desengrasa) usando un limpiador altamente alcalino, es decir, por encima de un pH de 10, para evitar cualquier ataque químico de la superficie de magnesio. Se puede mejorar la eficacia del proceso de limpieza agitando la disolución limpiadora, bien por medio de agitación mecánica, agitación por ultrasonidos, o utilizando la acción de formación de gas de la limpieza electrolítica (preferentemente catódica).

30 Se aplica la disolución de revestimiento de cinc en forma de capa fina de cinc a partir de la disolución que contiene un pirofosfato de metal alcalino e iones de cinc. Se opera electrolíticamente la disolución a una densidad de corriente de 0,5 a 5 amps por decímetro cuadrado (A/dm^2), más preferentemente de 0,5-2,0 A/dm^2 , si el contenido de cinc de la aleación es mayor de un 6 %. Los inventores han descubierto que es una etapa necesaria del procesado de estas aleaciones ya que el cinc de la aleación evita la formación de un revestimiento de cinc satisfactorio simplemente por medio de inmersión del componente en la disolución. No obstante, se pueden procesar de forma satisfactoria aleaciones que contengan menos de un 6 % de cinc usando metalizado por inmersión.

35 Preferentemente, se mantiene la temperatura de disolución de revestimiento de cinc entre 10-100 °C y más preferentemente entre 40-65 °C.

40 Cuando se procesan electrolíticamente artículos de aleación de magnesio, generalmente el período de tiempo de inmersión es de aproximadamente 1 a 10 minutos, más preferentemente de 3 a 7 minutos. Cuando se utiliza un proceso de metalizado por inmersión, el período de tiempo es generalmente de aproximadamente 1 a 15 minutos, preferentemente de aproximadamente 2 a 5 minutos.

45 Finalmente, el artículo de aleación de magnesio se reviste en un baño, que es compatible con el artículo de magnesio revestido. Ejemplos típicos incluyen cobre o latón a partir de un electrolito de cianuro, cinc a partir de un electrolito alcalino y disoluciones de níquel no electrolíticas que contienen iones fluoruro.

Otro proceso apropiado usa composiciones similares a las composiciones descritas en la patente de EE.UU. Nº. 2.526.544 de De Long.

50 Siguiendo las etapas referenciadas anteriores del proceso, se pueden aplicar capas adicionales de metal, incluyendo níquel y cromo, al artículo revestido.

Ejemplos

Ejemplo Comparativo 1

60 Se procesó un asa de colada de magnesio pulido que tenía una composición de un 12,5 % de cinc, un 3,3 % de aluminio y un 0,2 % de cinc usando una secuencia de pretratamiento convencional, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.349.390.

La secuencia de proceso fue la siguiente:

1. Desengrasado con acetona
2. Aclarado
3. Inmersión en una disolución que contiene 10 g/l de ácido oxálico durante 1 minuto a temperatura ambiente

4. Aclarado
5. Inmersión en una disolución que contiene 65 g/l de pirofosfato de potasio y 15 g/l de carbonato de sodio durante 1 minuto a 60 °C.
6. Aclarado
- 5 7. Inmersión en una disolución de 55 g/l de sulfato de cinc, 150 g/l de pirofosfato de potasio, 7 g/l de fluoruro de potasio y 5 g/l de carbonato de sodio durante 3 minutos a 65 °C
8. Aclarado
9. Metalizado en cianuro de cobre a 2 A/dm² durante 15 minutos
10. Aclarado
- 10 11. Metalizado en disolución de metalizado de níquel brillante a 4 A/dm² durante 20 minutos
12. Aclarado
13. Metalizado en disolución de metalizado de cromo brillante a 10 A/dm² durante 6 minutos
14. Aclarado
15. Secado
- 15 Tras esta secuencia, se examinó el componente. La adhesión del revestimiento fue muy pobre con evidente formación de ampollas. Además, el aspecto cosmético del componente fue muy pobre, teniendo un aspecto "escarchado".
- 20 Este ejemplo ilustra que un proceso de metalizado por inmersión no proporciona buenos niveles de adhesión cuando se usa con aleaciones de alto contenido de magnesio.

Ejemplo Comparativo 2

- 25 Se procesó un asa de magnesio colado y pulido que tenía la misma composición de aleación que en el Ejemplo Comparativo 1 usando la misma secuencia de procesado, exceptuando para la Etapa 7. Para esta etapa, se usó la misma composición de disolución, pero se aplicó el revestimiento por medio de electrolisis en lugar de por medio de revestimiento por inmersión. Las condiciones usadas para la electrolisis fueron una densidad de corriente de 1 A/dm² durante 5 minutos a una temperatura de 60 °C.
- 30 Tras el procesado, se examinó el componente. En este caso, la adhesión del depósito fue excelente sin ampollas aparentes y sin desplazamiento del depósito tras el corte y limado. No obstante, el aspecto cosmético del componente fue todavía muy pobre, demostrando "escarchado", rugosidad y picaduras.
- 35 Este ejemplo ilustra que la aplicación electrolítica de la capa de cinc proporciona buena adhesión, pero las etapas de activación y decapado proporcionan un pobre aspecto cosmético debido al ataque químico de la porosidad subyacente de apertura de magnesio en la colada.
- 40 Ninguno de los componentes producidos por medio de los ejemplos comparativos 1 y 2 fueron apropiados para aplicaciones comerciales.

Ejemplo 1

- 45 Se procesó un asa de magnesio colado pulido que tenía la misma composición de aleación que se usó en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 usando la siguiente secuencia:
 1. Limpieza alcalina usando una disolución que contenía 25 g/l de hidróxido de sodio, 25 g/l de gluconato de sodio usando un voltaje de 6 V durante 3 minutos a una temperatura de 65 °C.
 2. Aclarado
 - 50 3. Metalizado en una disolución que contenía 55 g/l de sulfato de cinc, 150 g/l de pirofosfato de potasio, 7 g/l de fluoruro de potasio y 5 g/l de carbonato de sodio durante 5 minutos a 60 °C usando una densidad de corriente de 1 A/dm².
 4. Aclarado
 5. Metalizado en cianuro de cobre a 2 A/dm² durante 15 minutos
 - 55 6. Aclarado
 7. Metalizado en disolución de metalizado de níquel brillante a 4 A/dm² durante 20 minutos
 8. Aclarado
 9. Metalizado en disolución de metalizado de cromo brillante a 10 A/dm² durante 6 minutos
 10. Aclarado
 - 60 11. Secado
- Tras el procesado, se examinó el componente. En este caso, la adhesión de depósito fue excelente y no se evidenció formación de ampollas, incluso tras el calentamiento a 150 °C durante 1 hora e inactivación en agua fría. El aspecto cosmético del componente fue excelente, teniendo un acabado brillante de espejo sin picaduras, poros o escarchado. La condición total de la muestra fue aceptable para uso comercial.

Ejemplo Comparativo 3:

5 Se procesó una placa de aleación de magnesio AZ91 colada que tenía una composición de un 9 % de aluminio y un 1 % de cinc usando la secuencia descrita en el Ejemplo 1. Tras el procesado, se examinó el componente, y se apreció amplia formación de ampollas del depósito. Este ejemplo ilustra que las aleaciones que contienen un elevado contenido de aluminio y bajo contenido de cinc no funcionan usando la secuencia de procesado libre de ataque químico descrita en la presente invención.

Ejemplo 2:

10 Se procesó una colada de aleación de magnesio que tenía una composición de un 0,5 % de cinc y menos de un 1 % de aluminio usando la secuencia descrita en el Ejemplo 1.

15 Tras el procesado, se examinó el componente. El aspecto del depósito y la adhesión fueron excelentes.

Ejemplo 3:

20 Se procesó una colada de aleación de magnesio que tenía una composición de un 0,5 % de cinc y menos de un 1 % de aluminio usando la secuencia descrita en el Ejemplo 1, exceptuando que se aplicó el revestimiento de cinc de la etapa 3 sin el uso de corriente aplicada. En este caso, se determinó de nuevo que la adhesión y el aspecto fueron excelentes.

Ejemplo 4:

25 Se trataron aleaciones de magnesio que tenían varias composiciones por medio de la secuencia descrita en el Ejemplo 1, con y sin el uso de corriente aplicada durante la etapa de deposición de cinc. Los resultados de estos ensayos se presentan a continuación en la Tabla 1.

30 **Tabla 1. Efecto de la Composición de Aleación de Aleaciones de Magnesio sobre la Adhesión Cuando se Usa un Proceso de Pre-Tratamiento "Libre de Ataque Químico".**

| Composición de Aleación | Procesado por Inmersión | Procesado Electrolíticamente |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Mg6Al (AM 60) | Buena adhesión general | Adhesión general buena |
| Mg8Al1Zn | Adhesión pobre | Adhesión pobre |
| Mg8Al4Zn | Excelente adhesión | Adhesión excelente |
| Mg2Al6Zn | Buena adhesión general | Adhesión excelente |
| Mg6Al8Zn | Adhesión bastante pobre | Adhesión excelente |
| Mg4Al12Zn (ZA 124) | Adhesión pobre | Adhesión excelente |
| Mg18Zn | Adhesión pobre | Adhesión excelente |
| Mg3Al12,5Zn (AM Lite) | Adhesión pobre | Adhesión excelente |

35 La tabla anterior demuestra claramente que a medida que aumenta el contenido de cinc de la aleación, disminuye la adhesión obtenida por medio de inmersión. La tabla también ilustra el intervalo amplio de aleaciones que se pueden procesar usando el proceso electrolítico de la invención.

40 Los comparación de los valores de adhesión obtenidos a partir de AZ91 y Mg8Al4Zn ilustra que la inclusión de cinc en la aleación aumenta dramáticamente los niveles de adhesión obtenidos a partir de las aleaciones que contienen un elevado porcentaje de aluminio.

Finalmente, los resultados obtenidos en la aleación AM 60 ilustran que en el caso de aleaciones de bajo contenido en cinc, se obtienen mejores resultados a un contenido de aluminio mínimo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar un depósito metalizado sobre un artículo de aleación de magnesio, donde se eliminan las etapas intermedias de ataque químico y decapado, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 a) limpiar el artículo de aleación de magnesio en una disolución de limpieza alcalina, donde no se lleva a cabo ataque químico de la aleación de magnesio;
- b) aplicar una capa de cinc sobre el artículo de aleación de magnesio limpio por medio de deposición por inmersión o electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc; y
- 10 c) aplicar un revestimiento metálico a partir de una disolución de electrolito que sea compatible con la superficie de magnesio revestida con cinc, donde la aleación de magnesio contiene menos de un 9 % de aluminio y un 0,2-20 % de cinc.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la capa de cinc se aplica por medio de electrodeposición en una disolución de revestimiento de cinc y el sustrato de aleación de magnesio contiene un 6-20 % de cinc.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la disolución de revestimiento de cinc es una disolución acuosa que comprende:
- 20 un pirofosfato de metal alcalino;
una sal de cinc; y
una sal de fluoruro soluble en agua o ácido fluorhídrico.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde el pirofosfato de metal alcalino está presente en la disolución en una cantidad suficiente para proporcionar de 6 a 270 g/l de ión de pirofosfato.
- 25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la sal de cinc está presente en una disolución en una cantidad suficiente para proporcionar de 1 a 40 g/l de iones de cinc.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la sal de fluoruro o ácido fluorhídrico está presente en la disolución en una cantidad suficiente para proporcionar 2-80 g/l de iones fluoruro.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde la capa de cinc se aplica electrolíticamente usando una densidad de corriente catódica de 0,5 a 5,0 A/dm².
- 35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la disolución de revestimiento de cinc tiene un pH entre 8 y 11.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la temperatura de la disolución de revestimiento de cinc está entre 10-100 °C.
- 40 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, donde la temperatura de la disolución de revestimiento de cinc está entre 40-65 °C.
- 45 11. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde la densidad de corriente catódica está entre 0,5-2,0 A/dm².
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la aleación de magnesio tiene un contenido de aluminio de menos de un 6 %.
- 50 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la aleación de magnesio tiene un contenido de cinc mayor de un 10 %.