

153280



EE/. =

M E M O R I A      D E S C R I P T I V A

para una patente de invencion, por veinte años, por: "Procedimien -  
to para la obtención de capas oxídicas protectoras sobre aluminio  
y sus aleaciones" a favor de la firma Schering A. G., residente  
en Berlin (Alemania) Müllerstrasse 170/172. =

- - - - -

5      Para la obtencion de capas protectoras oxidicas sobre alu -  
minio y sus aleaciones, es sabido que estas se someten a la accion  
de una corriente continua o alterna en acidos adecuados de concen -  
tracion determinada. Asi por ejemplo, se ha propuesto utilizar co -  
mo electrolito el acido sulfurico en concentraciones de 10-20 % o  
tambien de 35-77 %. Tambien para el indicado fin se emplea como  
electrolito el acido oxalico o el acido cromico. A estos electrolit -  
tos se han incorporado tambien sustancias como por ejemplo sulfato  
10      potasico, sulfato aluminico, sulfato sodico, hiposulfito sodico,  
acido crómico o bicromato o acido nitrico. Aqui en general se ha  
observado que en el decurso de la oxidacion tiene lugar un pequeño  
retroceso de la intensidad de corriente, el cual depende del creci -  
miento en espesor de las capas oxidicas. Pero este fenomeno solo  
se presenta cuando se procura un enfriamiento suficiente y una agi -

153280



2 -

tacion profunda del baño. Pero si la refrigeracion o la agitacion son insuficientes o cesan totalmente, entonces el calor producido por el paso de la corriente no puede ya evacuarse, se eleva la temperatura del baño y como consecuencia se eleva tambien la intensidad de corriente.

Este aumento reciproco de la temperatura del baño y de la intensidad de corriente, puede conducir aqui facilmente a una destruccion o a una fuerte corrosion de los objetos que hay que oxidar.

Ahora bien, se ha descubierto que pueden evitarse estos fenomenos desagradables cuando se emplean baños electroliticos que contienen acidos o sales acidas que pueden suministrar las capas usuales oxidicas sobre aluminio y sus aleaciones y poseen ademas una adicion de combinaciones solubles en los mismos acidos de metales pesados que se presentan en varios grados de oxidacion, los cuales activan la formacion de una capa protectora uniforme y que ademas ni con el paso de la corriente ni por reaccion con el aluminio o sus aleaciones se separan como metal, ni tampoco se precipitan del baño o se descomponen de otra forma. Se prestan en especial para esto combinaciones solubles del manganeso, cromo, niquel, cobalto y tambien del volfram o del molibdeno. Las correspondientes combinaciones de metales pesados se incorporan preferentemente en la forma que sea mas estable en las condiciones de servicio del baño y dichas combinaciones tampoco deben presentar un efecto especial de oxidacion. Son adecuadas por ejemplo las sales solubles manganosas, cromicas, niquelosas o cobaltosas de los acidos que no tienen accion oxidante ni reductora y asi por ejemplo se puede incorporar el manganeso, cobalto o cromo en forma de sus sulfatos. Pueden tambien emplearse combinaciones complejas solubles del volfram o del molibdeno tambien con los acidos que no tienen accion oxidante ni reductora.

1 532 80

3. -



De este modo, se logra una mejora frente a la adición conocida de oxidantes como el permanganato potásico o bicromato o ácido crómico, combinaciones en las cuales a consecuencia de la posible reducción en la electrolisis solo difícilmente puede alcanzarse una composición constante del baño y un trabajo uniforme de este.

Naturalmente que deben evitarse aquí combinaciones de metales pesados, cuyos aniones o cationes impidan la formación de una capa protectora uniforme, por ejemplo grandes cantidades de cloruros o metales que durante el proceso de la oxidación pueden separarse por acciones catódicas o por reacción de estos iones metálicos con el aluminio.

En conformidad con la diversa actividad de las combinaciones metálicas que se han de emplear según el invento, se han de regular las cantidades utilizadas de estas combinaciones diversas y adaptarse a las condiciones momentáneas del baño, de la clase de corriente, de las aleaciones de aluminio, etc.

Además la gran cantidad seleccionable de combinaciones metálicas, no es en absoluto necesario el que solo se empleen sales metálicas sencillas, por ejemplo sulfatos, nitratos, etc., sino que también pueden emplearse las combinaciones llamadas complejas, como por ejemplo ácido molibdosulfúrico, ácido fosfotungstácico y otros más, pudiendo el metal existir en el anión de estas combinaciones. A veces puede ser ventajoso emplear combinaciones de diversos metales pesados juntas.

El efecto de la adición de las combinaciones metálicas es tanto más sorprendente cuanto que hasta ahora se ha procurado evitar siempre agregar sales de metales pesados a las mezclas ácidas destinadas a la oxidación, pues en general se suponía que tal adición debía conducir a corrosiones y a una formación irregular del óxido.

Se ha descubierto además que el empleo de baños que con -

1 532 80

4. -



tienen combinaciones de metales pesados segun el invento, llevan consigo en la oxidacion electrolitica de piezas de fundicion de aluminio, otras ventajas manifestadas en la estructura de las capas protectoras producidas.

5           Es sabido que sobre piezas de fundicion resulta en la practica muchas veces imposible producir capas transparentes de aspecto uniforme, pues en tales capas se hace visible la estructura granular de la superficie metalica atacada y situada por debajo de la capa. Parece propio de la naturaleza de la obtencion de las piezas fundidas el que el tamaño de los granos de la fundicion no sea igual  
10 en todos los puntos de la superficie visible. En los puntos de paredes delgadas de la superficie visible es igual. En los puntos de paredes delgadas frecuentemente despues del vaciado se produce un enfriamiento mas rapido que en los puntos de paredes gruesas, de suerte que en los primeros los cristales metalicos no suelen alcanzar  
15 el tamaño que pueden lograr en el ultimo caso. Esta diversidad en la estructura se manifiesta frecuentemente al emplear los conocidos electrolitos de oxidacion claramente al producir capas transparentes sobre piezas de fundicion y da a estas una superficie fea e  
20 irregular. Aun con una estructura cristalina gruesa en las piezas de fundicion pueden presentarse estructuras a modo de flores de hielo, que tambien son desagradables.

Tambien estos fenomenos inconvenientes se suprimen en alto grado con el metodo descrito.

25           La oxidacion puede realizarse con corriente alterna o continua solas o combinadas entre si del modo conocido.

Los ejemplos a continuacion aducidos pudieran servir para confirmar el efecto que se logra gracias a las medidas del presente invento.

30           Para caracterizar el comportamiento de las sales estudiadas se considera la variacion de la intensidad de corriente  $\Delta A$  en

153280



5 -

dependencia del aumento de temperatura  $\Delta T$  que al mismo tiempo se produce. El corriente  $\Delta A / \Delta T$  puede por tanto considerarse como constante o coeficiente característico.

Primera serie de ensayos I

Oxidacion con corriente alterna

Chapa de aluminio de 99,0 como electrodos

Duracion del ensayo 45 minutos

Volumen del electrolito 0,8 litros

Electrolito			$\frac{\Delta A}{\Delta T}$
1A	100 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,11
1b	100 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	100 g/	MnSO <sub>4</sub> crist.	0,005
2a	60 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,055
2b	60 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	100 g/l	MnSO <sub>4</sub> crist.	0,19
	25 g/l	W PO <sub>4</sub> + )	
3a	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,04
3b	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	20 g/l	CoSO <sub>4</sub>	0,05

+ Acido fosfotungstico.

Serie de ensayos II

Oxidacion con corriente continua

Chapa de aluminio de 99,5 como anodo

Superficie de los electrodos = 0,5 dm<sup>2</sup>

Duracion del ensayo: 20 - 30 minutos

Volumen del electrolito: 0,5 litros

153280



6 -

## Agitacion del aire

Electrolito

$$\frac{\Delta A}{\Delta T}$$

	1	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,60 - 0,65
5	2	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,55 - 0,66
		25 g/l	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	
	3	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,55 - 0,58
		25 g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
10	4	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,42 - 0,48
		50 g/l	Fe(SO <sub>4</sub> )	
	5	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,35 - 0,44
		25 g/l	MnSO <sub>4</sub> )	
15	6	50 g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,29 - 0,44
		50 g/l	CoSO <sub>4</sub>	

De las dos series de experiencias se deduce que las variaciones de corriente referidas a las variaciones de temperatura son menores en los electrolitos que contienen adiciones de la clausura reivindicada.

El efecto de la corriente originado por la adición de metales pesados se puede también observar cuando la temperatura del baño se mantiene constante. Así por ejemplo se ha observado que oxidante con corriente alterna en ácido sulfúrico al 10 % y con una disposición determinada en el ensayo, la intensidad de la corriente al comienzo del mismo ensayo fue de 1,4 amp. y al final del ensayo de 1,3 amp. Si al electrolito se agregan 100 grs. de sulfato de man-

153280

7 -



ganeso cristalizado por litro, entonces en iguales condiciones la  
intensidad de la corriente fue al principio de 1,62 y al final de  
solo 1,15 amp. El retroceso de la intensidad de la corriente fue  
por tanto aqui mucho mayor. En ambos casos la temperatura del baño  
5 se mantuvo constante a 18° C. A pesar de la gran caída de corrien -  
te en el baño que contienen manganeso, el aumento de peso en este  
baño fue mayor que en la capa obtenida en el electrolito privado de  
manganeso. En el primer caso (con adición de sulfato de manganeso)  
el aumento de peso fue de 47 mg., en el segundo solo de 37 mg. y  
10 por tanto inferior en mas del 20 %.

==2==2==2==2==2==2==2==2==2==2==

153280

1.-

N O T A.-  
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Un procedimiento para la obtención de capas oxídicas protectoras sobre aluminio y sus aleaciones, caracterizado por- que se emplean baños electrolíticos que contienen ácidos o sa- les ácidas, con una adición de combinaciones solubles en los baños de metales pesados que se presentan en varios grados de oxidación, como el manganeso, cromo, níquel, cobalto, y los cua- 10 les no se separan como metal ni por el paso de la corriente ni por reacción con el aluminio o sus aleaciones, ni se precipitan del baño, ni se descomponen de otra forma, por ejemplo el sulfato manganeso, el crómico o el cobaltoso.

15 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque se emplean baños con adición de combinaciones complejas de los metales pesados, en las que este metal está contenido en el catión y/o en el anión, por ejemplo el ácido fosfowolfrámico, o el ácido molibdenosulfúrico.

20 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se emplean conjuntamente baños con una adición de combinaciones de diversos metales pesados, por ejemplo un sulfato y una combinación compleja.

25 4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque se emplean baños que contienen ácido sulfúrico, preferentemente en cantidades de 3-10 %.

5.- Procedimiento para la obtención de capas oxídicas protectoras sobre aluminio y sus aleaciones.- según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

30 Consta esta descripción de hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 de Junio 1941.