



29 SEP

270833

PATENTE
DE
INVENCIÓN

por "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE HIDRATACIÓN ACUOSA DE CAPAS DE OXIDO DE ALUMINIO ANÓDICAMENTE FORMADAS SOBRE ALUMINIO Y ALEACIONES A BASE DE ALUMINIO", a favor de la firma estadounidense REYNOLDS METALS COMPANY, domiciliada en RICHMOND, Virginia, "3rd & Grace Streets", Estados Unidos de América.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de hidratación acuosa de capas de óxido de aluminio anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, mediante la aplicación a tales capas de agentes destinados a inhibirlas de corrosión y cerrar sus poros.

5.

Más particularmente, la invención concierne al tratamiento de capas o películas de óxido de aluminio anódicamente formadas con compuestos de nitrógeno orgánico básicos solubles en agua, solos o en combinación con una o más sales inorgánicas solubles en agua de metales del Grupo VI del Sistema Periódico. Otro aspecto de la invención concierne al tratamiento de capas de óxido de aluminio anódicamente formadas con combinaciones de dichas sales inorgánicas solubles en agua por sí mismas.

10.

15.

Capas de óxido de aluminio son convencionalmente formadas



276833

- por procedimientos de anodización que implican el empleo de baños conteniendo ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos solubles en agua alifáticos y alicíclicos, ácido crómico, o ácido fosfórico, o mezclas o combinaciones de estos ácidos para proveer un electrolito del tipo disolvente de óxido. La anodización se realiza habitualmente mediante el paso de corriente continua o alterna, o una combinación de las mismas, a través del electrolito en el cual el aluminio es el anodo. Un baño típico de anodización es uno que contiene desde alrededor de un 10 hasta un 20% de ácido sulfúrico en peso, a una temperatura de 68-72°F., utilizando corriente continua a un voltaje de alrededor de 5 a 20 voltios con una densidad de corriente de 10-15 amperios por pié cuadrado. La duración del tratamiento determina el espesor de película anódica formada.
5. El procedimiento nuevo de la presente invención está dispuesto para retardar la acción corrosiva en películas de óxido de aluminio de todos los tipos, incluyendo anodizado brillante, superficie mate, y revestimientos anódicos de cubrición dura, pero es especialmente valioso en conjunción con superficies anodizadas brillantes.
10. La principal finalidad de una película anódica es la de proveer una capa protectora en los aspectos mecánico y químico para evitar corrosión general o selectiva u oxidación atmosférica de la superficie de aluminio metálico subyacente. La cantidad de la posible acción corrosiva está determinada por el medio ambiente en el que se emplea el artículo anodizado. Así para guarnecer con brillo automotoras y varios tipos de utensilios domésticos donde es frecuente la exposición a la humedad, sal, suciedad, y concurrencia de otros agentes corrosivos, se requiere la más alta calidad posible de la superficie anódica.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

28 SEP



270033

- para mantener la atractiva apariencia inicial. Para tales aplicaciones se emplean espesores de película anódica del orden de 0.1 - 0.6 mil. También se emplean para tales superficies aleaciones de aluminio anodizadas que tienen propiedades ópticas que les permite ser clasificadas como superficies anódicas brillantes, aleaciones a base de aluminio que tienen una composición química y metalúrgica que provoca la formación, después de anodización, de una película anódica transparente relativamente clara. Tales aleaciones son aquellas que contienen una mínima cantidad de elementos distintos de aluminio con excepción de aleaciones que contienen magnesio y siliciuro de magnesio. Las designaciones comerciales de estas aleaciones incluyen los números de la Aluminium Association 1199 (aluminio super puro), 1188, hoja reflectante 5357, 5457, 5557, 5657, 6063 y 6463. Los revestimientos anódicos brillantes de todas estas aleaciones son capaces de ser mejorados por el nuevo procedimiento de la presente invención.

- Es bien conocido que durante la anodización en electrolitos comerciales tal como ácido sulfúrico que provee acción disolvente continua en la película de óxido de aluminio durante su formación, se forman poros que proveen los necesarios canales para que la corriente pase a través de la película durante el continuo crecimiento de la capa de óxido. La estructura de la película resultante consta de gran número de células de óxido hexagonalmente conformadas. El centro de cada hexágono contiene el poro, cuyas dimensiones están determinadas por el potencial de anodización entre el electrolito y el artículo de aluminio anódico. Así se ha encontrado que usando un baño de ácido sulfúrico al 15%, el diámetro de poro es aproximadamente de 150 unidades Angstrom y el espesor de pared de cada poro es, aproximadamente, de 8

210833 2922



unidades Angstrom por voltio. Se ha encontrado que hay aproximadamente 400×10^9 poros por pulgada cuadrada de superficie anódica. Adicionales mediciones de las dimensiones de los poros en la película anódica han indicado que el volumen ocupado por los poros es, aproximadamente, del 5 a 15% del volumen entero de la película.

5. Con objeto de reducir la porosidad de las películas anódicas se ha empleado largamente una fase de cierre llevada a cabo comercialmente por el tratamiento del aluminio anodizado con agua caliente a una temperatura entre alrededor de los 180°F. y el punto de ebullición. Esta fase cerradora es esencialmente una hidratación química de la película de óxido anhídrico anódicamente formada. Si la película anódicamente formada es sometida a exposición atmosférica prolongada o a contacto con un medio ambiente húmedo a una temperatura por debajo de alrededor de los 180°F., la hidratación tiene lugar gradualmente con la formación de trihidrato de óxido de aluminio. Esta forma de óxido se ha encontrado por la experiencia ser menos deseable, desde un punto de vista de protección, que la obtenida por cierre con agua caliente, donde es formado monohidrato de óxido de aluminio. El mecanismo de monohidratación ha sido descrito en "Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys" por S. Ernick and R. Pinner, páginas 354-369. Durante la monohidratación del óxido anódico, se realiza un crecimiento de volumen de la película de un 10 a un 20%, y se cree que los poros son sustancialmente cerrados por esta fase de hidratación. Sin embargo, la experiencia ha probado que el cierre con simple agua caliente falla para dar adecuada protección al revestimiento contra corrosión. De acuerdo con esto, se han hecho intentos en el arte anterior para mejorar la resistencia a la corrosión de los revestimientos anódicos mediante
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

270833

29 SEP



- la incorporación en el baño cerrador de varios productos químicos inorgánicos y orgánicos, tales como dicromatos, acetato de níquel, parafina clorada, molibdatos y similares. Muchos de estos productos químicos son desventajosos dado que resultan
5. impartiendo una sombra oscura al óxido de aluminio, con lo que impiden su utilización en aplicaciones donde debe ser preservado el color brillante original. Así, mientras que los dicromatos y cromatos son agentes eficaces de anticorrosión, deben aplicarse en concentraciones bien superiores al 0.1% y hasta alrededor
10. del 5% en peso para producir resultados útiles, y con estas concentraciones resulta un tinte excesivamente amarillento de la superficie del revestimiento anódico. Por otra parte, el uso de concentraciones de dicromatos y cromatos por debajo de alrededor del 0.1% en peso, aunque evita el problema del tinto, no resulta
15. de protección eficaz contra corrosión. De acuerdo con esto, se ha propuesto en la patente estadounidense 2.899,368 emplear molibdatos de metales alcalinos como un tratamiento de cierre para revestimientos anódicos, en concentraciones entre 0.1% y 5%, y preferiblemente alrededor del 2%. Pero este tratamiento
20. solamente con molibdatos, aunque evita la decoloración, todavía produce un color final ligeramente gris, consume tanto tiempo como el tratamiento con dicromato solamente, y por sí mismo no produce perfeccionamiento sustancial en la resistencia a la corrosión comparado con dicromato.
25. En consecuencia, un objeto de esta invención es proveer un tratamiento en que se mejore el cierre y se evite la corrosión para revestimientos anódicos en aluminio y en aleaciones a base de aluminio, reduciendo el tiempo de tratamiento, y al mismo tiempo suministrando virtualmente protección completa contra las
30. formas corrientes, en totalidad, de ataque corrosivo. Otro



Objeto de la invención es proveer agentes de cierre y evitadores de corrosión que ejercen su acción por adsorción en las capas anódicas, pero se entenderá que la solicitud no queda ligada por teoría alguna acerca de la manera por la cual los nuevos agentes de esta invención producen su efecto.

5. De acuerdo con un aspecto de la presente invención se ha encontrado que las capas o películas de óxido de aluminio anódicamente formadas pueden ser cerradas y protegidas contra corrosión mediante tratamiento con una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar, tal como por ejemplo, un grupo hidroxilo, o una sal del mismo soluble en agua. Ventajosamente, se ha empleado para este propósito un compuesto de nitrógeno orgánico básico conteniendo uno o más átomos de nitrógeno en un anillo heterocíclico, y que no contiene un sustitutivo polar, tal como por ejemplo, una piridina, quinolina, o quinazolina, en el anillo contenido en el compuesto empleado, o una sal de este compuesto soluble en agua. Ejemplos de compuestos de nitrógeno heterocíclico que pueden ser usados incluyen:

20. Nicotinamida
Yoduro etil quinolinio
Yoduro 1-Etil-2,6-dimetilquinolinio.
6,8-dicloro-2,4-(1H, 3H)-quinazolinadiona.

- Pueden ser también empleados compuestos carboácidos solubles en agua conteniendo nitrógeno básico en forma de un grupo amino primario o secundario, tal como por ejemplo, derivados de anilina. Ejemplos de tales compuestos incluyen:

25. m-Tolilurea
Etil p-aminobenzoato.
30. Estos compuestos heterocíclicos y carboácidos pueden ser

29 SEP 1961



- incorporados en los baños de cierre en cantidades de orden tan bajo como es el de alrededor de 0.001% en peso hasta el límite de su solubilidad, pero preferiblemente en una cantidad del orden desde alrededor de 0.1% a alrededor del 1.0%. Pueden ser
5. empleados aisladamente o en conjunción de uno o más de los compuestos. Su acción cerradora y anticorrosiva se cree ser atribuible a adsorción en la capa anódica, acompañada de efectos de enlaces cruzados, pero en esta solicitud no se desea ser constreñido por teoría alguna particular de acción.
10. Los compuestos de nitrógeno orgánico serán normalmente aplicados a los revestimientos en solución acuosa a una temperatura entre alrededor de los 160°F. y el punto de ebullición, preferiblemente entre 180°F. y el punto de ebullición, y a un pH entre
15. alrededor del 5 y alrededor del 8. Son por lo tanto estables con este orden de pH y tienen una solubilidad en agua mayor que 1 milimole por litro a 25°C. El tiempo de tratamiento es de alrededor de 15 minutos, pero esto puede ser variado de acuerdo con los materiales y condiciones.
- La corrosión de revestimientos anódicos es de dos tipos:
20. (1) cacarñados, caracterizado por la formación de pequeños hoyos bordeados por áreas blanquecinas, y (2) nebulosidad, bruma o floración, evidenciado por manchas en áreas irregulares.
- Dos procedimientos tipo de atestiguar corrosión han sido
25. usados para evaluar la realización en cierre y corrosión protegida en su producción mediante las composiciones de esta invención.
- La prueba designada prueba esparcidora de sal de ácido acético acelerado de cobre (CASS) fué usada para evaluar la ejecución de variaciones en el procedimiento de cerrar en términos
30. de resistencia para medio ambiente de corrosión acelerada.

29 SEP



333

En resumen: la prueba emplea un estuche esparcidor de sal convencional que tiene una cámara de exposición provista de colgadores de muestras revestidas de plástico permitiendo la colocación de muestras de ensayo entre 15-30° desde la vertical y paralela a la dirección principal de flujo del rociado corrosivo.

5. La solución de sal empleada es preparada disolviendo 5 ± 1 partes en peso de cloruro de sodio en 95 partes de agua destilada conteniendo no más de 200 ppm de total de sólidos. El pH de esta solución es ajustado a 3.2 por adición de ácido acético después de lo cual se agrega 1 gramo de cloruro cúprico por cada galón de la solución de sal. La cámara de exposición es mantenida a una temperatura de 120°F. Al terminar la prueba, el lado expuesto de cada panel es enjugado en agua destilada y se le deja secar, permitiendo hacer una evaluación cualitativa o semi-
10. cuantitativa del ataque corrosivo.
15.

Una segunda prueba de corrosión es conocida como la prueba Corrodokote. Se lleva a efecto en un estuche con humedad mantenido a 98-100°F. con una humedad relativa de 99-100%. En esta prueba se aplica una pasta corrosiva a la superficie de la muestra. La composición de la pasta es:

20. 0.99 g. de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
0.21 g. de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
6.00 g. de NH_4Cl
180 g. de kaolin (Florida, flotado al aire)
25. 300 ml. de agua (destilada o desionizada)

Después de la exposición las muestras son evaluadas para corrosión.

El nuevo procedimiento de la presente invención emplea compuestos de nitrógeno orgánico como adiciones a los baños cerrados acuosos y la perfeccionada resistencia a la corrosión

30.



obtenida se ilustra en los Ejemplos 1 y 2, pero se entenderá que estos ejemplos no deben considerarse como limitativos.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, los antes mencionados compuestos de nitrógeno orgánico pueden ser emplea-

5. dos en conjunción con una o más sales solubles en agua de metales del Grupo VI del Sistema Periódico, incluyendo en tales metales, por ejemplo, cromo, molibdeno y tungsteno. De sal de cromo se prefiere aquella en que el cromo es hexavalente, tal como los cromatos o dicromatos. Ordinariamente serán empleadas

10. las sales de metal alcalino, incluyendo cromatos o dicromatos de amonio, sodio y potasio. Las sales de molibdeno y tungsteno pueden ser empleadas en la forma de sales de metal alcalino, tal como molibdato o tungstato de sodio, o de amonio o de potasio.

15. Los compuestos de nitrógeno orgánico cuando se añaden al baño cerrador actuando para retardar la corrosión de tipo nebuloso, son superiores en este respecto a unos u otros dicromatos o molibdatos. El último son principalmente eficaces en retardar el tipo de corrosión cacarañada.

20. Sin embargo, cuando un compuesto de nitrógeno orgánico, tal como nicotinamida y, por ejemplo, un dicromato, son empleados en conjunción como aditivos de baño, se ha encontrado que mientras la nicotinamida sola en un tiempo de prueba dado, digamos de 20 horas, produce un grado satisfactorio de protección a la corrosión, la combinación del compuesto orgánico con el dicromato

25. imparte completa liberación desde ambos tipos de corrosión, cacarañado y nebuloso, en el mismo tiempo de prueba. Un efecto similar es obtenido combinando compuesto de nitrógeno orgánico y un molibdato. Estos efectos se ilustran en los Ejemplos 2 y 3 más adelante.

30. Una aun más completa protección de corrosión se obtiene

270833 29



cuando se usa la combinación de compuesto de nitrógeno orgánico, dicromato y molibdato, ilustrada en el Ejemplo 4.

5. El notable grado de protección de corrosión así obtenido aparece representando más que el efecto aditivo de los ingredientes respecto al baño, considerados individualmente, un efecto potenciador o sinérgico. Además, la combinación de compuestos hace posible una reducción drástica en el tiempo de tratamiento que siendo de 30 minutos el empleado en esta industria, queda así entre tan poco como es 1/2 minuto hasta un máximo de 10. 15 minutos, lo cual repercute en la economía.

15. El pH de los baños de tratamiento con la combinación de productos químicos orgánicos e inorgánicos puede tener un valor de 5 a 8, pero se prefiere un pH del grado 6.0 a 6.5. La gradación de temperaturas de baño parte de 160°F., y de preferencia 20. de 180°F., hasta el punto de ebullición del baño. La concentración en dicromato o cromato estará generalmente por debajo de alrededor del 0.1% en peso, bajando hasta alrededor de 0.005% en peso, con lo que se evita el peligro de tintar por la sal de cromo. Aunque el límite inferior eficaz de concentración para el dicromato será ordinariamente de alrededor del 0.01%, el efecto sinérgico del compuesto de nitrógeno orgánico hace posible obtener una protección equivalente contra el carañado con el uso de 0.005% de dicromato solamente. Sin embargo, la concentración preferida de sal de cromo es de alrededor del 0.01%. 25. La concentración de molibdato o tungstato puede ser desde alrededor del 0.1% hacia arriba, pero es generalmente preferida la de alrededor del 0.1%.

30. La combinación del compuesto de nitrógeno orgánico y, a lo menos, una sal de cromo o molibdeno hace posible no solo completa protección contra corrosión, sino cierre satisfactorio en

270833



tan corto tiempo como es el de 1/2 a 1 minuto, y cierre excelente si se invierten de 10 a 15 minutos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, las capas de óxido de aluminio anódicamente formadas son tratadas con baños cerradores conteniendo combinaciones de dos o más sales solubles en agua de metales del Grupo VI del Sistema Periódico. Ventajosamente, se emplean combinaciones de sales de cromo hexavalente, tal como antes se indicó respecto a cromatos o dicromatos, junto con molibdatos solubles en agua. Aquí existe también una acción potenciadora o sinérgica entre el dicromato, por una parte, y el molibdato por otra. Se cree que la acción del dicromato y molibdato es una de depósito o de absorción-adsorción en la superficie de la capa de óxido de aluminio anódicamente formada de estos iones en la forma de sales solubles. Tal mecanismo de deposición limitaría necesariamente la cantidad de superficie aprovechable para deposición molecular. Si los agentes del dicromato o molibdato son aplicados individualmente la superficie se saturará con respecto al agente particular. Sin embargo, si se usan en conjunción, podría esperarse que la deposición total sería proporcional a las concentraciones de los agentes individuales, y que ningún perfeccionamiento podría esperarse más allá del efecto aditivo de los dos componentes. Sin embargo, de acuerdo con la invención, se ha encontrado que, por razón del antedicho mecanismo de deposición, la concentración del dicromato, cuando se usa junto con el molibdato, puede ser con seguridad aumentada bien más allá del punto en que pudiera resultar amarillento el revestimiento cuando tal concentración de dicromato es usada por sí misma. Recíprocamente, la combinación molibdato-dicromato hace posible una reducción en la concentración de dicromato, no solo por debajo de la que sería

5.

10.

15.

20.

25.

30.



2

- límite inferior eficaz ordinariamente para producir resistencia a la corrosión cuando se emplea solo, a saber, alrededor de 0.01% en peso, sinó que permite al dicromato alcanzar equivalente eficacia en la resistencia a la corrosión con algo tan poco como es el 0.005% presente. El dicromato usado debe ser compatible en solución con los molibdatos y ambos deben ser estables a la temperatura empleada. La concentración empleada de dicromato será generalmente por debajo del 0.1% en peso, evitando así el peligro de tintar. La presencia del molibdato permite a este límite superior ser bajado a alrededor del 0.05% mientras que todavía se proveen equivalentes resultados. Sin embargo, en general es preferido usar una concentración de cromato o dicromato de alrededor del 0.01%. La concentración de molibdato puede ser del orden desde alrededor del 0.1% hasta alrededor del 1.0%, pero se prefiere alrededor del 0.1%.
5. El baño de tratamiento conteniendo las combinaciones de sales de cromo y molibdeno tendrá un pH del orden de alrededor de 5.0 a 8.0, y preferiblemente entre alrededor de 6.0 y 6.5, y la temperatura del baño será desde 160°F., y preferiblemente desde 180°F. hasta el punto de ebullición. Cierre satisfactorio puede ser obtenido en tan poco tiempo como 1/2 a 1 minuto de tratamiento, y cierre excelente en 10-15 minutos. Este aspecto de la invención está ilustrado en los Ejemplos 5, 6, 7 y 8, más adelante.
10. Se entenderá que el nuevo procedimiento de esta invención es aplicable, no solo para artículos anodizados brillantes. Puede ser el procedimiento también aplicado a productos anodizados con superficie mate tales como los usados en la construcción de edificios. También puede ser aplicado el procedimiento a la protección de películas anódicas como las producidas por anodización
15. 20. 25. 30.

2 9 SEP



2 11 33

de revestimiento duro con el electrolito enfriado a 40°C., formando una capa resistente a la abrasión. Revestimientos de este tipo no son usualmente cerrados a causa de que podrían ablandarse en el agua caliente empleada para el cierre. Sin embargo, si se aplica una capa de revestimiento comparativamente delgada, digamos de 0.3 mil. de espesor, entonces este tipo de revestimiento puede ser eficazmente cerrado y protegido contra corrosión con un baño de un compuesto de nitrógeno orgánico y un molibdato.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no deben ser considerados como limitativos.

Ejemplo I.- Una serie de paneles de aluminio de aleación 5557 (designación de Aluminium Association para aleaciones conteniendo magnesio de alta pureza) fueron preparados por pulimentación mecánica, puliéndolos químicamente en una solución de ácidos nítrico-fosfórico, anodizando en ácido sulfúrico al 10% a 70°F usando una densidad de corriente de 15 amperios por pie cuadrado para una película de 0.3 mil. de espesor. Las superficies fueron entonces cerradas en una solución conteniendo 0.1% de nicotinamida disuelta en agua destilada con un pH de 6.5. Esta solución fué mantenida a una temperatura de 208°F. y el cerramiento continuó durante 15 minutos. Un grupo de muestras de la misma aleación fué sometido a la secuencia terminadora completa con excepción de la fase de cierre. Este grupo fué cerrado en un baño no-inhibidor de agua destilada convencional en las mismas condiciones operantes. Siguiendo a la terminación, las muestras fueron sometidas a una exposición de 20 horas en la prueba Corrodokote y evaluadas para evidencia de corrosión. Las muestras cerradas en agua solamente habían desarrollado una sustancial cantidad de nebulosidad o floración acompañada por la formación de numerosos hoyos que se extendían a través del óxido penetrando en el metal.



Las muestras cerradas en solución de nicotinamida solo desarrollaron una muy ligera cantidad de nebulosidad sin cacarañado alguno.

5. Ejemplo 2º.- Dos grupos de muestras de aleación 5657 (designación de Aluminium Association para una aleación de aluminio conteniendo magnesio pero sin la alta pureza de la 5557) fueron preparados por el acabado técnico del Ejemplo 1º con un grupo cerrado en agua. El otro grupo fué cerrado en una solución conteniendo 0.1% etil p-aminobenzoato. Las adiciones de este compuesto al baño cerrador proveyeron un aumento en la resistencia a la corrosión a lo menos comparable a la obtenida en las adiciones de nicotinamida solamente como se evidenció por los datos de exposición Corrodokote y CASS acelerada.

10. Ejemplo 3º.- Dos grupos adicionales de paneles de muestra fueron preparados como se indicó en el Ejemplo 1º usando la misma aleación. En esta series de pruebas, fué de nuevo cerrado un grupo en agua destilada solamente y el grupo a ser ensayado fué cerrado en una solución conteniendo 0.01% de dicromato de sodio y 1% de nicotinamida en las condiciones operantes/previamente mencionadas. Este grupo fué de nuevo sometido a la prueba Corrodokote antes citada y evaluado. Las muestras cerradas en agua reproducían el grado de nebulosidad previamente descrito de la película acompañado por corrosión cacarañada. Los paneles cerrados en nicotinamida-dicromato estaban libres de hoyos y no desenvolvían nebulosidad alguna en la película.

15. Ejemplo 4º.- Dos grupos de muestras de la aleación previamente mencionada fueron preparados como se esbozó en el Ejemplo 1º. Uno de estos grupos sirvió de nuevo como referencia por constar de muestras cerradas con agua. El grupo de ensayo constando de paneles cerrados en una solución conteniendo 1% de nicotinamida,

20. 25. 30.



270833

.01% de dicromato de sodio, 0.1% de molibdato de sodio se encontraba en las condiciones de operación previamente mencionadas. Al concluir 20 horas de la prueba Corrodokote, las muestras cerradas en la solución inhibida orgánico-inorgánico no mantenía evidencia alguna de corrosión.

5.

Ejemplo 5.- Una serie de paneles de aluminio, calibre .04" fué preparada usando la aleación de la Aluminium Association designada 5557. Esta aleación contenía 99,8% de aluminio puro con aproximadamente, .6% de magnesio, .25% de manganeso y .06% de

10.

cobre como añadidos. Para mantener un exceso del 95% de reproductibilidad estadística, cada grupo de muestras fué preparado en número de once en cada grupo. Todos los paneles de prueba se terminaron por una secuencia comercialmente practicada consistente en un raspado o alisado mecánico, pulimento químico en una

15.

solución tipo ácido fosfórico-nítrico seguida por anodización en ácido sulfúrico usando una densidad de corriente de 12 amperios por pié cuadrado, con un espesor de película de 0,3 mil. En este punto se cerró un grupo de once muestras por el cierre técnico convencional con agua durando la inmersión 15 minutos en un

20.

baño de agua destilada mantenido entre 210-212°F. El segundo grupo de once muestras fué cerrado en un baño de agua destilada conteniendo adiciones de 0.01% de dicromato de sodio y 0.1% de molibdato de sodio a una temperatura de 210-212°F. Ambos baños tenían un pH electrométrico de 6.0-6.5. El grupo total de 22 paneles de muestra fué sometido a la prueba CASS disponiéndolos al

25.

azar en el gabinete de exposición. Cada dos horas se removían los paneles y se les examinaba visualmente para acción corrosiva. En esta prueba, la acción corrosiva constitutiva de un defecto consistía en la aparición inicial de corrosión tipo cacarañado o nebulosidad de la película anódica. En cada caso, el tiempo más

30.



270833

aproximado a dos horas fué anotado para iniciación de este tipo de defecto. El grupo completo de paneles cerrados en agua destilada solamente había mantenido una iniciación de corrosión después de 6-8 horas de exposición. Del otro grupo de paneles, los cerrados en dicromato-molibdato, nueve de los paneles todavía no habían desarrollado corrosión después de 16 horas, con varios de los paneles requiriendo más de 24 horas de exposición antes de aparecer tal defecto. De esta prueba se evidencia que las adiciones de dicromato-molibdato exaltan la resistencia a la corrosión de aluminio anodizado por un factor o dos.

Ejemplo 6º.- Una segunda prueba consistente en preparar muestras como se bosquejó en el Ejemplo 5º se realizó exponiendo al azar el grupo entero durante 20 horas continuas en CASS. Al concluir la prueba fueron examinadas las muestras para corrosión. El grupo de paneles cerrado solamente en agua destilada había desarrollado una sustancial cantidad de superficie con áreas nebulosas y manchadas. El grupo dicromato-molibdato había mostrado solamente ligera nebulosidad.

Ejemplo 7º.- Con objeto de estudiar el efecto comparativo de adiciones individuales de dicromato de sodio y molibdato de sodio al baño cerrador de agua, se realizaron una serie de pruebas en las que las muestras fueron expuestas durante 20 horas continuas en la prueba CASS, y después fué medido el grado de clasificación de corrosión cacarañada de acuerdo con el procedimiento ASTM, empleando una escala en la que 10 indica ataque no corrosivo y la clasificación 0 se da cuando la superficie entera está corroída. El bosquejado procedimiento general en los Ejemplos 4º y 5º fué usado. Primeramente se aplicó un revestimiento anódico de 0.3 mil. como se indicó en el Ejemplo 1º.



(a) solamente cierre con agua; un grupo de muestras cerrado en agua destilada solamente y expuesto durante 20 horas continuas en la prueba CASS mostró un grado de clasificación de 1-3.

5. (b) Un grupo de muestras cerrado con una solución acuosa de de dihidrato de dicromato de sodio al 0.01%, después de 20 horas de exposición mostró un grado de clasificación cacarañada de 2-5.

10. (c) Un grupo de muestras cerrado con una solución acuosa de dihidrato de molibdato de sodio al 0.1% expuesto durante 20 horas, mostró un grado de clasificación de cacarañado de 2-5.

15. (d) Un grupo de muestras cerrado con solución acuosa de dihidrato de dicromato de sodio al 0.01% y dihidrato de molibdato de sodio al 0.1%, durante 20 horas de exposición, mostró un grado de clasificación cacarañada de 5-9. De estas pruebas realizadas se demuestra claramente la deducción de que la combinación de dicromato y molibdato producen un efecto de inhibición de corrosión sinérgico más allá del que estos compuestos realizan individualmente

20. Ejemplo 8º.- Con objeto de evaluar la concentración óptima del dicromato de sodio sin volver excesivamente amarillenta la tonalidad de la superficie, se prepararon cuatro series de muestras en múltiplos de once, como se describe en el Ejemplo 5º. Sucesivamente fueron empleadas mayores concentraciones de dicromato de sodio en el baño de cierre para cada grupo yendo desde graduaciones de 0.001, 0.01, 0.10 y 1.0. Todos los paneles se

25. expusieron durante 24 horas en la prueba CASS y se examinaron cada dos horas. En la concentración de 0.001% resultó defectuosa a las 4-6 horas como se evidenció por la presencia de un limitado número de hoyos acompañada de nebulosidad de la película.

30. La concentración .01% acusó defecto a las 13-16 horas, lo que



- 29 S
5. también ocurrió en el caso de concentración 1%. La concentración 1% tiñó ligeramente de amarillo a la película anódica haciéndola comercialmente inaceptable para aplicaciones decorativas. La prueba descrita en el Ejemplo 8º ilustra lo que constituye uno de los problemas principales cual es el obtener aumento en la resistencia a la corrosión del aluminio anodizado brillante. Esto consiste en retardar la formación de una nebulosidad o empañado apreciable en la superficie del aluminio al ataque o depósito en o sobre la superficie de la película de óxido anódico.
10. En este respecto, aparece ser la concentración óptima de dicromato de sodio la de 0.01%. Otro aspecto de la acción corrosiva consiste en el desarrollo de hoyos en la superficie anódica principalmente causado por corrosión tipo galvánico. En este respecto, las así aumentadas concentraciones proveen resistencia mejorada con 0.01% dando por su concentración el nivel más alto de resistencia equivalente.
- 15.

- Ejemplo 9º.— Empleando la técnica de la prueba Coorodkote se obtuvieron los resultados siguientes en muestras preparadas de acuerdo con la sucesión bosquejada en el Ejemplo 1º con un grupo cerrado con el cierre de agua convencional y el otro en la versión dicromato-molibdato del baño cerrador. El grupo cerrado en agua solamente exhibió una muy pequeña cantidad de hoyos pero la superficie estaba completamente cubierta con una ligera apariencia difusa nebulosa o floración. En contraste, el grupo cerrado en dicromato-molibdato no mostraba evidencia de hoyos con la nebulosidad apreciablemente reducida. Como una forma práctica de evaluación de estas superficies, muestras representativas de cada uno de estos grupos fueron sometidas a una fase de limpieza con cera usando compuestos comerciales de tipo automotor. El serrado con agua no dió en las muestras virtual-
- 20.
- 25.
- 30.



270,833

mente mejora alguna resultante de este tratamiento. En contraste, las cerradas con dicromato-molibdato exhibían como resultado del tratamiento una superficie estrechamente parecida a la apariencia inicial.

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial Nº 59509, depositada el 30 de Septiembre de 1960, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:
10. 1.- Procedimiento perfeccionado de hidratación acuosa de capas de óxido de aluminio anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, para cerrar dichas capas y protegerlas contra corrosión, caracterizado porque se aplica al citado revestimiento una solución acuosa diluida
15. de un compuesto de nitrógeno orgánico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar, a una temperatura entre alrededor de los 160°F. y el punto de ebullición de dicha solución, y a un pH entre alrededor de 5 y alrededor de 8.
20. 2.- Procedimiento, para la misma finalidad de la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica al citado revestimiento una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar y a cuya solución se añade, a lo menos,
25. una sal soluble en agua de un metal del Grupo VI del Sistema Periódico, a una temperatura entre alrededor de los 160°F. y el punto de ebullición de dicha solución, y a un pH entre alrede-



279833

29

5. dor de 5 y alrededor de 8.

3.- Procedimiento, para la misma finalidad de la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica a dicho revestimiento una solución acuosa diluida de una sal de cromo hexavalente soluble en agua y un molibdato soluble en agua, y a una temperatura entre alrededor de los 160°F. y el punto de ebullición de dicha solución, y a un pH entre alrededor de 5 y alrededor de 8.

10. 4.- Procedimiento, para la misma finalidad de la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica a dicho revestimiento una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar, una sal de cromo hexavalente soluble en agua, y un molibdato soluble en agua, a una temperatura entre alrededor de los 160°F. y el punto de ebullición de dicha solución, y a un pH entre alrededor de 5 y alrededor de 8.

15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico, soluble en agua, el cual no contiene un sustitutivo polar.

20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución diluida acuosa de un compuesto de nitrógeno heterocíclico orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar.

25. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para cuya

30.

270833²⁹



realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa diluida de nicotinamida.

5. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa de etil p-aminobenzoato.
10. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 2, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar y, a lo menos, una sal soluble en agua de un metal del Grupo VI del Sistema Periódico.
15. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 2, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar y una sal de cromo hexavalente soluble en agua.
20. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 2, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa diluida de un compuesto de nitrógeno orgánico soluble en agua, básico, el cual no contiene un sustitutivo polar
- 25.
- 30.

29 SEP



una sal de cromo hexavalente soluble en agua y un molibdato soluble en agua.

5. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 3, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución diluida de una sal de cromo hexavalente soluble en agua y un molibdato soluble en agua.
10. 13.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 7, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa conteniendo alrededor de un 0.1% en peso de nicotinamida.
15. 14.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 8, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa conteniendo alrededor de un 0.1% en peso de etil-p-aminobenzoato.
20. 15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 2 y 9, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa conteniendo alrededor de un 1% en peso de nicotinamida y alrededor de un 0.01% de dicromato de sodio.
25. 16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3 y 12, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solu-
- 30.



ción acuosa conteniendo alrededor de un 0.01% en peso de dicromato de sodio y alrededor de un 0.1% en peso de molibdato de sodio.

5. 17.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4 y 11, para cuya realización se utiliza una composición de inhibición de corrosión y cierre de dichas capas anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio, comprendiendo una solución acuosa conteniendo alrededor de un 1% en peso de nicotinamida, alrededor de un 0.01% en peso de dicromato de sodio y
10. alrededor de un 0.1% en peso de molibdato de sodio.

15. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en el tratamiento de aleaciones de aluminio y aluminio que tienen un revestimiento anódicamente formado sobre dicho aluminio y aleaciones a base de aluminio, el cierre e inhibición de corrosión del citado revestimiento se realiza por adsorción de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua, el cual no contiene un sustitutivo polar.

20. 19.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque en el tratamiento de aluminio y aleaciones a base de aluminio que tienen un revestimiento anódicamente formado sobre dicho aluminio y aleaciones a base de aluminio, el cierre e inhibición de corrosión del citado revestimiento se realiza por adsorción de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar, y una sal de cromo hexavalente.
25.

30. 20.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque en el tratamiento de aluminio y aleaciones a base de aluminio que tienen un revestimiento anódicamente formado sobre dicho aluminio y aleaciones a base de aluminio, el cierre e inhibición de corrosión del citado revestimiento se realiza por ad-

29 SEP



27

sorción de un compuesto de nitrógeno orgánico básico soluble en agua el cual no contiene un sustitutivo polar, una sal de cromo hexavalente y un molibdato.

5. 21.- Procedimiento perfeccionado de hidratación acuosa de capas de óxido de aluminio anódicamente formadas sobre aluminio y aleaciones a base de aluminio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 29 de Septiembre de 1961.

REYNOLDS METALS COMPANY.

p. a.