

332,055

P.- 33.330

AJH/ 2372



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el día 7 de Octubre de 1966, con el N° 332.055

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de ALUMINIUM LABORATORIES LIMITED, entidad canadiense, establecida en 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec, Canadá, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES COLOREADOS EN ARTICULOS DE ALUMINIO, O DE UNA ALEACION DE ALUMINIO"

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir revestimientos coloreados anticorrosivos, sobre aluminio y sus aleaciones, por un método electrolítico con corriente alterna.

5

Durante muchos años se han continuado diversos estudios sobre coloración inorgánica del aluminio, usando sales metálicas tales como de níquel, cobalto, cromo, cobre, cadmio, titanio, manganeso, plata, oro y plomo.

Los métodos de coloración se clasifican en general en dos procedimientos diferentes, químico y electroquí-

10



mico.

Sin embargo, es bien sabido que ambos métodos se basan en una absorción eléctrica irreversible entre el aluminio y la sal metálica elegida de las antes descritas.

5 Empleado el método químico se presentan defectos, tales como que la coloración es muy ligera y no homogénea, debido a que solo se precipita sobre la superficie del aluminio una o más capas moleculares de un óxido o hidróxido metálico, o que no se puede obtener una coloración específica debido a la interferencia de luz que acompaña.

10 Usando un método electroquímico, por otra parte, se puede obtener una capa de sal metálica del mayor espesor, introduciendo una sal metálica en la película de óxido de aluminio durante el tratamiento con óxido.

15 Así se ponen en uso práctico los métodos eléctricos de Max Schenk (Patente de la República alemana 672.268, de 1939) y Alexander Jenny (Patente alemana 562.615, de 1930; Patente EE.UU. 1.923.539, de 1933). El primero es un procedimiento para producir un revestimiento blanco lechoso sobre aluminio, pasando una corriente continua a un potencial de 120 voltios por un baño de solución de bórax, que contiene sales de Ti, Zr o Th, y por el último se produce un revestimiento gris oscuro sobre aluminio, pasando una corriente alterna entre dos artículos de aluminio.

25 Es bien sabido que la resistencia del aluminio a la corrosión se perfecciona mucho cuando se le reviste de un revestimiento coloreado. En tal caso, las sales inorgánicas antes mencionadas precipitan y taponan las grietas de la película oxidada que se encuentra en la superficie del aluminio:

30



5

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir revestimientos coloreados protectores sobre artículos de aluminio o de una aleación de aluminio, el cual comprende hacer pasar una corriente alterna a través de un baño acuoso que contiene una sal que produce un óxido o hidróxido metálico coloreado, entre tal artículo, que previamente ha sido oxidado en una operación anterior, y un electrodo de carbono, carborundo o aluminio.

10

La fuerte absorción irreversible del catión metálico añadido sobre la superficie del aluminio se puede atribuir al hecho de que el óxido de aluminio actúa como semiconductor y condensador. Por tanto, la presente invención efectúa una oxidación electrolítica de una superficie de aluminio (o una superficie de una aleación de aluminio), usando como electrolito un líquido ácido, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido oxálico o ácido crómico, durante de 20 a 45 min, formando completamente una película de óxido. Por lo demás, se emplean procedimientos electrolíticos usuales.

15

20

Después, se suministra una corriente alterna (5 a 75 voltios, 10 a 25 amp/m²) a un electrolito que comprende una solución de ácido mineral o ácido carboxílico orgánico (o una sal de ellos; pH de 1 a 6,5), al que se añade una pequeña cantidad de los metales níquel, cobalto, cromo, cobre, cadmio, vanadio, oro, plata, hierro o plomo, como catión de una sal tal como un nitrato, sulfato, oxalato, acetato, citrato o fosfato, o como anión de oxiácidos metálicos, tales como manganato, selenito, telurito, permanganato, usando como un electrodo el aluminio que lleva la película de óxido, y carbono, carborundo o aluminio como el otro electrodo.

25

30

En este caso, el autor de la invención considera



que la capa de óxido de aluminio es un condensador eléctrico, y, así, la superficie del aluminio, revestido de su capa de óxido, consiste en dos partes, es decir, la mayor parte eléctricamente negativa, y una parte menor eléctricamente positiva.

5

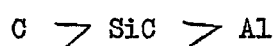
En otras palabras, el autor de la invención considera que la capa de óxido de aluminio es un condensador eléctrico. Cuando las partículas en solución son atraídas a la capa de óxido, y son así depositadas en las grietas de la película oxidada que está sobre la superficie del aluminio, durante varios minutos, mientras se genera hidrógeno gaseoso. Esta deposición del hidróxido u óxido metálico sobre el aluminio produce diversos colores, dependiendo los colores de las diferentes sales metálicas empleadas. En este procedimiento, cuando se emplea carborundo o aluminio como ánodo, en vez del carbono usual, se obtienen sobre la superficie de aluminio coloraciones más brillantes de los depósitos.

10

15

Los anteriores efectos difieren algo según los electrodos elegidos, expresándose el grado del efecto de coloración por lo siguiente:

20



Cuando el otro electrodo usado es de carbono, se obtiene el color más intenso. El autor de la invención considera que en este procedimiento de coloración el aluminio se comporta como semiconductor y condensador.

25

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar los aspectos característicos de la presente invención.

EJEMPLO 1

Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño de ácido sulfúrico acuoso al

30



10%, a la temperatura ambiente. Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestida de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna en un baño de ácido sulfúrico al 1,5%, que contiene 0,15% de nitrato de plata (pH 1,0) a temperatura ambiente, durante 5 min, a un potencial de aproximadamente 20 voltios. Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color pardo (Ag_2O).

EJEMPLO 2

10 Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%. Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido bórico al 1,5% que contiene 1,5% de sulfato de níquel (pH 5,8), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 25 voltios.

15 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color negro (Ni_3O_4).

EJEMPLO 3

20 Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

25 Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido bórico al 1,5% que contiene 1,5% de sulfato de cobalto (pH 5,8), a temperatura ambiente, durante 30 10 min, a un potencial de aproximadamente 30 voltios.



Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color azul-negro.

EJEMPLO 4

5 Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño que contiene ácido crómico al 8%, a 45-50°C.

10 Después de 30 a 45 min, de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestida de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido fosfórico al 1,5% que contiene 1,3% de sulfato cúprico (pH 1,5), a temperatura ambiente, durante 8 min, a un potencial de aproximadamente 30 voltios.

15 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color rojo-pardo (Cu_2O).

EJEMPLO 5

Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

20 Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carborundo, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido fosfórico al 1,5% que contiene 1,3% de sulfato cúprico (pH 1,5), a temperatura ambiente, durante 2 min, a un potencial de aproximadamente 50 voltios.

25 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color azul-verde, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

EJEMPLO 6

30 Dos hojas de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente



de corriente alterna, en un baño de ácido fosfórico al 1,5% que contiene 1,3% de sulfato cúprico (pH 1,5), a temperatura ambiente, durante 1,5 min, a un potencial de aproximadamente 50 voltios.

5 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color azul, de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

EJEMPLO 7

10 Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

 Después de 30 a 45 min, de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido sulfúrico al 1,5% que contiene 0,15% de selenito sódico (pH 1,1), a temperatura ambiente, durante 8 min, a un potencial de aproximadamente 20 voltios.

15 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color naranja.

EJEMPLO 8

20 Una hoja de aluminio (99,7-99,8%) se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

 Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de solución de ácido bórico al 1,5% que contiene 1,0% de sulfato de cadmio (pH 5,8), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 30 voltios.

25 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color pardo-negro (CdO).



EJEMPLO 9

Una hoja de aleación de aluminio (1 a 2% de Mg) se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

5 Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de solución de ácido sulfámico al 2% que contiene 1,5% de acetato de plomo (pH 1,5), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de 30 voltios.

10 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color gris-negro (PbO).

EJEMPLO 10

15 Una hoja de aluminio se oxida con corriente continua en un baño de ácido sulfúrico acuoso al 10%, a temperatura ambiente.

20 Después de 40 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido sulfúrico al 1,5% que contiene 0,15% de permanganato potásico (pH 1,6), a temperatura ambiente, durante 8 min, a un potencial de aproximadamente 20 voltios.

25 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color amarillo-pardo.

EJEMPLO 11

30 Una hoja de aluminio se oxida con corriente continua en un baño de ácido sulfúrico acuoso al 10%, a temperatura ambiente.

30 Después de 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de



carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de sulfato amónico al 2% que contiene 0,2% de alumbre de cromo (pH 5,7), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 50 voltios.

5 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color verde.

EJEMPLO 12

10 Una hoja de aluminio se oxida con corriente continua en un baño, calentado a 45-50°C, de ácido crómico acuoso al 8%.

15 Después de 30 a 45 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestida de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de solución de ácido bórico al 1,5% que contiene 0,5% de sulfato férrico (pH 5,8), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 50 voltios.

20 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color gris-pardo.

EJEMPLO 13

25 Una hoja de aluminio (99,0-99,5%) se oxida con corriente continua, en un baño de ácido sulfúrico acuoso al 15%, a temperatura ambiente. Después de 40 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido sulfúrico al 1,5% que contiene 0,15% de selenito sódico (pH 1,1) a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 20 voltios.

30 Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color oro.



EJEMPLO 14

Una hoja de aluminio (99,0-99,5%) se oxida con corriente continua en un baño de ácido sulfúrico acuoso al 15%, a temperatura ambiente. Después de 40 min. de tratamiento, la hoja de aluminio uniformemente revestido de óxido, y un electrodo de carbono, se conectan a una fuente de corriente alterna, en un baño de ácido sulfúrico al 1,5% que contiene 0,15% de telurito sódico (pH 1,1), a temperatura ambiente, durante 10 min, a un potencial de aproximadamente 20 voltios.

Después de fijación en agua hirviendo durante aproximadamente 30 min, se crea un color oro oscuro.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción en España, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la producción de revestimientos protectores coloreados en artículos de aluminio, o de una aleación de aluminio, que comprende pasar una corriente alterna a través de un baño acuoso que contiene una sal que produce un óxido o hidróxido metálico coloreado, entre tal artículo, que previamente se ha oxidado en una operación anterior, y un electrodo de carbono, carborundo o aluminio.

2.- Un procedimiento según el punto 1, donde el artículo de aluminio es uno que se ha oxidado previamente con corriente continua, en solución de ácido crómico



sulfúrico o sulfámico.

3.- Un procedimiento según el punto 1 ó 2, donde el baño acuoso contiene una solución ácida de una sal de níquel, cobalto, cromo, cobre, plata, hierro, plomo, cadmio, o un manganato, selenito o telurito.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, donde el baño acuoso se mantiene a temperatura ambiente.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, donde la corriente alterna se hace pasar a un potencial de 20 a 50 voltios, a través del baño electrolítico.

6.- Un procedimiento según el punto 5, donde el potencial es de 50 voltios.

7.- Un procedimiento para la producción de recubrimientos protectores coloreados en artículos de aluminio, o de una aleación de aluminio.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

8 NOV 1960

Alberto de Eizaburu
For Euzkadi