

388216

15



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 22 C 23
SUBCLASE	C B

PATENTE DE INVENCION

B 1501.

388216

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de objetos de aluminio coloreados en azul.

Solicitante: CEGEDUR GP., entidad francesa, residente en:
66, Avenue Marceau, Paris 8ème, Francia.

La presente invención, que resulta de los trabajos de Monsieur Jos PARRIE, se refiere a un procedimiento que permite obtener un tinte con dominante azul sobre objetos de aleación de aluminio.

5. La patente francesa Nº 880.095 solicitada



el 11 de marzo de 1.942 y publicada el 12 de marzo de 1.943 describe un procedimiento en el que pigmentos a base de compuestos metálicos se depositan en el fondo de los poros de una capa de alumina previamente formada sobre el objeto de aluminio. El depósito se efectúa por electrolisis en corriente alterna en una solución ácida de una sal de Cu, de Ni ó de Ag. El procedimiento permite obtener tintes rosa, bronce, rojo ó negro. Variantes permiten mejorar el procedimiento y obtener otros colores: amarillo, ladrillo, marrón y chocolate, etc....

5.

10.

Por ejemplo, en la patente francesa Nº 1.447.823 PV 57.102 solicitada el 8 de abril de 1.966 y publicada el 21 de abril de 1.967, el procedimiento se aplica para obtener un tinte azul. Una hoja de aluminio de pureza 99 a 99,9 % se anodiza en corriente continua en una solución acuosa con 80 g/l de ácido crómico. A continuación se colorea de azul por electrolisis en corriente alterna en una solución que contiene 25 g/l de ácido bórico, 20 g/l de sulfato de Ni y 15 g/l de sulfato de amonio.

15.

20.

En otro ejemplo, una hoja de aluminio de pureza 99 a 99,9 % se anodiza en corriente continua en una solución con 80 g/l de ácido sulfúrico y 15 g/l de ácido oxálico; a continuación se colorea de azul pálido por electrolisis en un baño que contiene 25 g/l de sulfato de níquel y 15 g/l de sulfato de amonio.

25.

Sin embargo, la experiencia muestra que estos resultados están lejos de ser reproducibles. Por otra parte el mismo autor, en la patente americana 3.382.160 (solicitada el 15/11/66 y publicada el 1/5/68) utilizando la misma calidad de metal, las mismas composiciones de baños, las mismas condiciones de duración, de temperatura y de intensidad de corriente,

30.



obtiene tintes bronce, este último resultado está conforme con la experiencia.

5. La presente invención permite obtener, de forma reproducible, coloraciones, que van de un simple reflejo violeta al azul sombra pasando por el azul vivo, sobre objetos de aluminio.

10. Resulta de los trabajos de la solicitante que es preciso para esto satisfacer simultáneamente a tres tipos de condiciones relativas a la naturaleza del metal a colorear, a la naturaleza de la capa porosa de alumina, y a las condiciones de depósito de las partículas en el fondo de los poros.

15. En el procedimiento según la invención, la aleación de aluminio utilizada para la fabricación del objeto contiene, además de las impurezas habituales del aluminio, uno o varios de los elementos elegidos entre el magnesio, el cobalto, el níquel y, eventualmente además de los elementos precedentes, manganeso, silicio o una mezcla de ambos. La aleación contiene por ejemplo, bien 0,5 a 6 % en peso de magnesio, bien 0,5 a 2 % de cobalto, bien incluso 1 a 0 % de níquel, bien
20. una mezcla de estos dos elementos. A las aleaciones precedentes, es posible añadir silicio de preferencia 0,3 a 1 % y manganeso de preferencia 0,1 a 1 %.

25. Para obtener la coloración azul, es necesario que la capa porosa de alumina se obtenga por anodización en un electrolito que contenga a la vez iones cromo hexavalentes y iones cromo trivalentes. Un medio cómodo para obtener tal electrolito consiste en hacer reaccionar una solución acuosa con 10 a 200 g/l de ácido crómico con ácido oxálico para reducir parcialmente el ácido crómico. Según un modo preferido de la invención se utiliza una mezcla con 60 g/l de ácido
30.

388216



crómico y 20 g/l de ácido oxálico, la operación de anodización dura 50 minutos bajo 50 voltios a 50°C, lo que da una capa de 5 a 6 micras de espesor. Es posible utilizar otros espesores de capa, comprendidos entre 1 y 20 micras, obtenidos con densidades de corriente comprendidas entre 0,1 y 5 A/dm² ó tensiones comprendidas entre 10 y 100 V.

En el procedimiento según la invención, el tinte azul ó con dominante azul aparece en el transcurso del depósito efectuado según la técnica descrita en la patente francesa 880.095 ya citada. Es sorprendente comprobar que, cuando la aleación contiene magnesio, cobalto o níquel y la capa porosa de alumina se ha obtenido por anodización en una solución de ácido crómico parcialmente reducida, el tinte azul aparece para numerosos compuestos metálicos cuya naturaleza no parece tener más que una influencia secundaria. Entre otros, el tinte azul puede obtenerse por electrolisis en corriente alterna en soluciones de cobre, de níquel, de cobalto; para que haya depósito, es preciso operar en solución ácida, ajustando el pH a un valor que conviene para el metal considerado y que resulta de la clasificación de los metales según su potencial electroquímico. Las concentraciones en sal de cobre, de cobalto ó de níquel están generalmente comprendidas entre 5 y 100 g/l. El objeto forma uno de los electrodos, el otro electrodo o contraelectrodo es, bien inerte, de preferencia de acero inoxidable, bien soluble de cobre, de níquel ó de cobalto según la sal utilizada. Durante la electrolisis que dura 30 segundos a 15 minutos, la temperatura del electrolito se mantiene entre 18 y 25°C. Esta electrolisis se efectúa a densidad de corriente constante de 0,1 a 5 A e/f/dm² ó con una tensión alterna constante de 10 a 50 volts/e/f.

Según modos preferidos de realización se utilizan los electrolitos A, B, C.

	Electrolito A	Sulfato de cobalto	20 g/l
		ácido bórico	25 g/l
		sulfato amónico	15 g/l
5.	Electrolito B	sulfato de níquel	100 g/l
		ácido bórico	25 g/l
		sulfato amónico	30 g/l
	Electrolito C	sulfato de cobre	15 g/l
		ácido sulfúrico	5 g/l

10. El tinte azul aparece en el transcurso de la electrolisis en corriente alterna y se manifiesta en primer lugar por un reflejo violáceo tras una duración que depende de la naturaleza del metal y de las condiciones operatorias, pero que, en general, corresponde a un depósito de algunas decenas de Coulombios por decímetro cuadrado. Los azules más fuertes se obtienen tras un depósito del orden de la centena de Coulombios por decímetro cuadrado (C/dm^2).

Los ejemplos siguientes están dados a título ilustrativo y de ningún modo limitativo para precisar la puesta en práctica del procedimiento.

20. EJEMPLOS

De una forma general en los ejemplos que siguen, las muestras han sufrido sucesivamente:

- un desengrasado, bien un decapado para obtener un aspecto final mate, bien un decapado seguido de un pulido mecánico ó de un abrillantado químico o electrolítico para obtener un aspecto final brillante.
- una anodización en baño crómico oxálico
- una electrolisis en corriente alterna en una solución ácida de una sal metálica.

30. En una primera serie de muestras de atención de alu-



388216

minio que contienen:

	Mg	0,47	%
	Si	0,45	%
	Fe	0,24	%
5.	Cu	0,01	%
	Mn	0,05	%

han sufrido anodizaciones en baños de ácido crómico en los que se han efectuado adiciones crecientes de ácido oxálico. La electrolisis en corriente alterna se ha efectuado en la solución A.

10.

Los resultados están dados en la tabla I.

TABLA I

EJEMPLOS	Composición del baño de anodización		Parámetro del depósito (electrolito A)			Tinte obtenido
	1ª cifra g/l de ácido crómico	2ª cifra g/l de ácido oxálico	Intensd. A/dm ²	Duración Mn	Tensión final V	
1	60	- 0	0,6	2	25	pardo
2	60	- 5	0,6	2	30	pardo con reflejo azul.
3	60	- 10	0,6	2	30	azulado
4	60	- 20	0,6	2	32	azul vivo
5	100	- 50	0,6	2	31	azul

El ejemplo 1 no está de acuerdo con la invención. Parece ser que la adición de ácido oxálico, que tiene por efecto reducir parcialmente los iones cromo hexavalentes en iones cromo trivalentes, es indispensable para obtener un reflejo azul.

30.



En otra serie de ensayos, las muestras no difieren más que por el contenido en magnesio, las restantes condiciones son, en la medida de lo posible constantes:

- contenidos en impurezas
- 5. - anodización en un baño crómico con 60 g/l al cual se han añadido 20 g/l de ácido oxálico
- depósito: electrolito A, 0,4 A/dm² durante 2 y 4 minutos tensión final en los alrededores de 30 V a.c. Los resultados están dados en la tabla II.

10.

TABLA II

EJEMPLOS	Análisis de la muestra					Depósito C/cm ²	Tinte obtenido
	Fe %	Si %	Cu %	Mg %	Mn %		
6	0,39	0,13	0,040	0,03	0,04	96	gris
7	0,46	0,11	0,025	0,56	0,04	48	violáceo
8	0,46	0,11	0,025	0,56	0,04	96	violeta fuerte
9	0,52	0,13	0,030	1,40	0,04	48	violáceo
10	0,52	0,13	0,030	1,40	0,04	96	violeta
11	0,43	0,12	0,025	3,34	0,04	48	azul vivo
12	0,43	0,12	0,025	3,34	0,04	96	azul vivo
13	0,39	0,14	0,030	5,21	0,04	96	azul vivo

El ejemplo 6 dado a título de testigo no está de acuerdo con la invención. Los ejemplos 7 a 13, que están de acuerdo con la invención, muestran que la presencia de manganeso en la aleación es necesaria para que la dominante azul aparezca; el umbral es inferior a 0,6 % de magnesio.

30.

Una tercera serie de ensayos pone en evidencia la



influencia de otros elementos de adición tales como el silicio, el manganeso, el níquel, el cobalto, el cinc, el cobre. Las muestras se han tratado en las mismas condiciones generales que las de la tabla II, las condiciones particulares están dadas en la tabla III.

TABLA III

Ejemplos	Análisis de la muestra							Depósito C/dm ²	Tinte obtenido
	Adición voluntaria	Fe %	Si %	Cu %	Mg %	Mn %	Otros elementos		
14	Mn	0,58	0,20	0,15	0,005	1,20	- - -	108	gris
15	Si	0,42	0,1	0,08	0,05	0,3	- - -	240	gris
16	Cu-Mg	0,3	0,5	4	0,6	-	- - -	48	gris
17	Cu	0,12	0,06	0,03	0,01	0,03	Cu 0,9	72	azul fuerte
18	Ni	0,11	0,07	0,02	0,01	0,02	Ni 4,5	144	azul claro
19	Mg-Mn	0,31	0,06	0,01	0,99	0,74	- -	108	azul fuerte
20	Si-Mg-Mn	0,44	1,18	0,01	0,92	0,46	- -	108	" "
21	Si-Mg-Mn	0,19	0,39	0,25	0,47	0,01	- -	48	azul violeta
22	Zn	0,08	0,06	0,1	1,31	0,005	Zn 4,61	48	" "

20. Los ejemplos 14, 15 y 16 no están de acuerdo con la invención. La presencia del silicio sólo no permite por tanto obtener un tinte azul; por el contrario la presencia de silicio en una aleación que contenga magnesio no altera el tinte (cf. ejemplo 5) y permite por el contrario disminuir el umbral de magnesio ya que una adición de 0,56 % de magnesio (ejemplo 7) dá un tinte violáceo mientras que una adición simultánea de 0,45 % Si y 0,47 % Mg (ejemplo 5) dá un tinte azul vivo. El manganeso tiene también un efecto reforzante como lo muestra la comparación de los ejemplos 19 y 9 y su presencia no altera el tinte azul.
- 25.
- 30.



5. El cobre con fuerte contenido (ejemplo 16) impide la aparición del tinte azul; puede sin embargo estar presente en la aleación hasta un 0,2 - 0,3 % como lo muestra el ejemplo 21. El cinc hasta un 4,6 % no impide la coloración azul (ejemplo 22) y otros ensayos han mostrado la posibilidad de añadir hasta un 6 % en la aleación; sin embargo como el cobre, este elemento tiene tendencia a dar un aspecto violáceo.

10. Una cuarta serie de ensayos muestra que el depósito de partículas de un compuesto metálico en los poros de la capa de alumina puede efectuarse de formas muy diferentes y que en particular el metal que entra en la composición de las partículas no tiene ninguna influencia ó muy poca sobre el tinte. La tabla IV da las condiciones y los resultados de éstos ensayos; por otra parte todas las muestras se han anodizado con el
15. fin de obtener una capa de alumina porosa de 8 micras en un baño químico con 60 g/l al cual se han añadido 20 g/l de ácido oxálico. El ejemplo 23 no está de acuerdo con la invención; en las condiciones particulares de este ejemplo (naturaleza de la aleación, condiciones de obtención de la capa porosa, electrolito de depósito) 36 C/dm² son insuficientes para hacer aparecer el azul.
20.

25. Los ejemplos 24 a 30 están de acuerdo con la invención y muestran que el tinte azul se obtiene con el Co, el Ni y el Cu y para números de Coulombios bastante variables; los tintes fuertes corresponden sin embargo a los números elevados de Coulombios/dm².

388216



TABLA IV

Ejemplo Nº	Naturaleza de la aleación			Condicción del depósito			Tinte obtenido.
	Mg	Si	Mn	Electrolito	Contra electrodo	C/dm ²	
23	0,922	1,18	0,46	A	Co	36	amarillento
24	"	"	"	"	"	72	azul claro
25	"	"	"	"	"	90	azul
26	"	"	"	"	"	108	azul fuerte
27	"	"	"	"	"	180	azul fuerte
28	"	"	"	B	Ni	90	azul fuerte
29	0,56	0,45	0,05	C	Cu	480	azul
30	"	"	"	sulfato de Co 50 g/l ácido bórico 35 g/l sulfato amónico 20 g/l	Acero inoxidable	96	azul vivo

N O T A

20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren

25.

su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 13 de febrero de 1970, nº PV 70 05 187, acogiendo por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia

30.

del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven

388216



ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE OBJETOS DE ALUMINIO COLOREADOS EN AZUL; caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de objetos de aluminio coloreados en azul, caracterizado porque comprende las etapas de: (1) aplicar al objeto de aluminio aleaciones que contienen al menos uno de los siguientes metales: Magnesio, a razón de entre 0,45 y 6 % en peso, Cobalto a razón de entre 0,5 y 2 % en peso, Niquel a razón de entre 1 y 6 % en peso, y eventualmente uno de los metales siguientes: Zinc hasta el 6 %, Cobre hasta el 0,3 %, Silicio hasta el 1 % y Manganeso hasta el 1 %; (2) someter el objeto a una anodización en un baño que contiene iones cromo hexavalentes e iones cromo trivalentes; y (3)
- 10. tratar el objeto así anodizado bajo corriente alterna en un electrolito constituido por una solución que contiene sal de metal pesado.
- 15.

- 20. 2ª.- Procedimiento para la obtención de objetos de aluminio coloreados en azul, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 DIC. 1973

CEGEDUR GP.

J. GOMEZ ACELJO Y NUÑEZ
p.p. Firmados L. Goeta Fernández