

404,176

SET.



~~404176~~

PATENTE DE INVENCION

B 1560 AL.

404176

Int. Cl.: C23B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA COLORAR ELECTROLITICAMENTE
PIEZAS PREANODIZADAS.

Solicitante

CEGEDUR Société de Transformation de l'Aluminium
Péchiney, entidad francesa, residente en 66 ave-
nue Marceau, Paris, Francia.

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para la coloración electroquímica de pie-
zas preanodizadas de aluminio o aleaciones de alu-
minio, por depósito electrolítico de metales pesa-
dos o de compuestos de metales pesados en los po-
5.

40² 4 176



ros de la capa de óxido.

5. En la presente descripción, el término corriente continúa engloba toda forma de corriente unidireccional tal como las corrientes rectificadas no filtradas, incluso periódicamente interrumpidas como en el caso de la rectificación de una sola alternancia de una corriente monofásica.

10. Se conoce colorear un objeto de aluminio anodizado haciendo penetrar en los poros de la capa de aluminio partículas de metal o de compuestos metálicos por medio de una electrolisis en una solución acuosa ácida de una sal de metal como Ni, Co, Cu, Ag, Pb, Sn. Hasta el presente, esta electrolisis se ha realizado generalmente bajo tensión alterna sinusoidal.

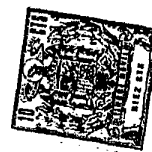
15. Sin embargo, es igualmente conocido por la patente francesa 2.052.100 de la solicitante superponer una corriente continúa a la corriente alterna, pero entonces es necesario que la tensión de cresta de la corriente alterna sea netamente superior a la tensión continúa que se le superpone, con el fin de que se produzca en cada período una inversión del sentido de la corriente de electrolisis.

20. Se ha propuesto también colorear por electrolisis en corriente continúa en el baño de sales de metales pesados, tras haber hecho sufrir al metal, anodizado según la técnica habitual en corriente continúa, una electrolisis de algunos minutos en corriente alterna en el baño de anodización (solicitud de patente alemana publicada 1.948.552). Según esta solicitud, el tratamiento intermedio en corriente alterna es indispensable antes del tratamiento catódico en el baño que contiene las sales de metales pesados si no se destruye el firme de óxido, o no se colorea, o se colorea de forma irregular.

25.

30.

40³4176

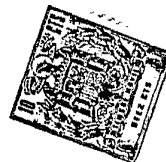


Según el arte anterior, el empleo de corriente alterna es por tanto absolutamente necesario para la obtención de coloraciones uniformes por electrolisis en una solución de sales metálicas.

5. Sin embargo, el empleo de corriente alterna entraña dificultades. Con el baño de sulfato de níquel, se pueden obtener tintes bronce, claros o fuertes, pero no se puede alcanzar el color negro. La penetración es mediocre y es necesario controlar estrechamente las condiciones eléctricas para evitar cualquier despegado de la capa de óxido. Un inconveniente grave del procedimiento es la dificultad para obtener una buena reproductibilidad de los tintes. Se ha comprobado por otra parte que la relación de superficie de los electrodos juega un papel en la coloración, sobre todo en el caso de los baños de níquel; así el montaje de los electrodos en la célula se efectúa teniendo en cuenta una cierta relación entre la superficie del electrodo y del contra-electrodo.
- 10.
- 15.

Esta técnica permite evitar los defectos de estallido de la capa, pero no es suficiente para asegurar la reproductibilidad.

- 20.
- Por otra parte la capa de alúmina constituye un rectificador imperfecto de la corriente eléctrica y debido a esto la intensidad instantánea de la corriente no es una función simple de la tensión instantánea: depende de la anodización previa y varía en el transcurso de la operación de electrolisis colorante. La cantidad de electricidad que pasa en el sentido útil al depósito del metal en la capa de alúmina no puede determinarse de forma simple. Esto se debe a que la obtención de un tinte uniforme, idéntico sobre toda una serie de piezas, necesita un control extremadamente preciso de todas las operaciones.
- 25.
- 30.



404176

raciones de anodización previa y de electrolisis colorante.

La presente invención permite salvar estas dificultades merced al hecho de que se aplica una corriente continua a la pieza a tratar montada catódicamente en una solución acuosa de sulfamato de metal pesado.

5. De esta forma se puede aplicar el procedimiento con el equipo eléctrico disponible en un taller de anodización clásico. No se tropieza con dificultades para medir con exactitud la cantidad de electricidad que atraviesa el baño. Como el poder de penetración del metal es muy grande, la relación de superficie de los electrodos no interviene practicamente y se obtiene una reproductibilidad satisfactoria con mucha mayor facilidad que en los baños anteriormente utilizados, sin que sea necesario añadir al baño agentes destinados a modificar el poder de penetración.

10. Para fijar el pH al valor conveniente, que depende de la naturaleza del metal, se añade cuando sea necesario, ácido sulfámico libre y, para mantener el pH constante, se utiliza un agente tampón, preferentemente ácido bórico.

15. El pH debe estar comprendido entre 1 y 1'5 para las cationes plata, plomo, estaño, lo que necesita la adición de ácido sulfámico; para el níquel, es preciso un pH más elevado, comprendido entre 3'5 y 5'5 y la adición de ácido no es generalmente necesaria.

20. La electrolisis en corriente continua en baño de sulfamato conduce a un excelente rendimiento Faraday y como consecuencia la cantidad de metal depositado y la coloración de la pieza están muy poco influenciadas por las condiciones operatorias. La concentración en sulfamato de metal pesado puede variar en proporciones muy considerables sin que se observen

25.
30.

404176



diferencias apreciables del tinte obtenido. La naturaleza y -
dimensión del ánodo no juegan casi ningún papel y la densidad
de corriente puede elegirse entre una amplia gama entre 0'05
a 3 Amp/dm² sin otra modificación que la de la duración de la
operación.

5.

En la práctica, se ha utilizado el sulfamato de níquel
a concentraciones comprendidas entre 0'2 y 1'6 moles/litro --
con un contra-electrodo de níquel cuya superficie está compren-
dida entre 0'1 y 2 veces la superficie del objeto a colorear,
esto presenta la ventaja de que se puede tratar sucesivamente
en el mismo baño, sin tener que modificar la superficie del -
ánodo, piezas de aluminio de tamaños diversos.

10.

Con baños de plata se utiliza preferentemente, por razo-
nes de economía evidentes, soluciones diluidas de sulfamato -
de plata que contienen 0'002 a 0'01 moles/litro y se sirve de
un contra-electrodo de grafito. Para el plomo o el estaño se
han obtenido muy buenos resultado con concentraciones compren-
didás entre 0'01 y 0'1 moles/litro, los contra-electrodos pue-
den ser de metal: plomo o estaño respectivamente o de grafito.

15.

La densidad de corriente preferida es la que correspon-
de a una duración de operación de 2 a 10 minutos que permite
a la vez una coloración rápida y un control preciso del tiem-
po, lo que conduce a una excelente reproductibilidad.

20.

La electrolisis se efectúa en las proximidades de la --
temperatura ordinaria entre 15 y 35° C.

25.

Para obtener con una solución de sulfamato de níquel --
coloraciones bronce bastante fuerte o negro, es ventajoso ---
aplicar la corriente continua de manera intermitente, siendo
descargada la pieza a tratar durante los tiempos de interrup-
ción de la corriente.

30.

404176



- El término "descarga" será tomado aquí en un sentido amplio ya que el fenómeno de descarga o despolarización de la pieza a tratar no se conoce exactamente; parece ser que es análogo al que se observa en el caso de un condensador electrolítico. Durante los tiempos de interrupción de la corriente se observa un paso de corriente invertido cuya intensidad inicial instantánea puede ser elevada, pero que decrece muy rápidamente, y a continuación se anula. La descarga de la pieza a tratar hace el período activo consecutivo mucho más eficaz que si la interrupción de corriente no hubiese tenido lugar.

5. A densidad de corriente constante, la tensión observada en cada ciclo es inferior a la que no hubiese sido observada en funcionamiento ininterrumpido en el instante correspondiente.

10. A tensión constante, la cantidad total de electricidad es superior a la que hubiese podido hacer pasar en el mismo tiempo en funcionamiento ininterrumpido.

La pieza a tratar se descarga ventajosamente por puesta en corto-circuito con el ánodo.

15. Se puede utilizar un sistema de conmutación para interrumpir la corriente continua de electrolisis y corto-circuitar los electrodos con una frecuencia y durante una duración determinada. La duración de estos ciclos puede ser constante o variable en el tiempo.

20. Preferentemente, la corriente continua se aplica durante un tiempo t comprendido entre aproximadamente 2 segundos y 3 minutos, estando comprendido el tiempo de interrupción de la corriente entre t y $1/5t$ aproximadamente.

25. La elección y la duración de los ciclos y de la relación cíclica está determinada experimentalmente por la observación

30.

404176



de las curvas de tensión o de intensidad de la corriente en función del tiempo.

La operación puede ejecutarse bien con una fuente de corriente de tensión constante, bien con una fuente de corriente de intensidad constante.

5.

Quando se utiliza una fuente de tensión constante, se observa que la densidad de la corriente decrece en función del tiempo en el transcurso de la fracción de período durante la cual los electrodos están conectados a la fuente. Tras el período de detención y de corto-circuito de los electrodos, la densidad de la corriente vuelve a tomar sensiblemente el valor que tenía al comienzo del período precedente, y decrece a continuación hasta la nueva interrupción. Los mismos fenómenos se repiten en cada período.

10.

Quando se utiliza una fuente con caudal constante, se comprueba que el voltaje en las bornas de la cuba crece en función del tiempo en el transcurso de la fracción de período durante la cual los electrodos están conectados a la fuente. Tras el período de detención y de corto-circuito de los electrodos, el voltaje en las bornas vuelve a tomar sensiblemente el valor que tenía al comienzo del período precedente, y a continuación crece hasta la nueva interrupción.

15.

20.

Practicamente, sin embargo, es preferible, tras cada interrupción de la corriente, restablecer la tensión haciéndola crecer progresivamente de 0 a su valor de consigna en un tiempo comprendido entre $1/10 t$ y $1/3 t$.

25.

La aplicación de la corriente continua periódicamente interrumpida permite hacer pasar en un tiempo eficaz dada, bajo voltaje constante, por ejemplo, una cantidad de corriente superior a la que se habría observado en funcionamiento inin-

30.



5. interrumpido. Por ejemplo, un perfil anodizado en Al-Mg-Si tratado en baño de sulfamato de níquel, bajo una tensión continua de 14 voltios durante 210 segundos sin interrupción, se vuelve bronce muy fuerte pero es imposible sobrepasar este tinte sin destruir la capa de alúmina. La coloración obtenida en funcionamiento por ciclos, durante el mismo tiempo eficaz, es negro profundo.

Ejemplos con aplicación ininterrumpida de la corriente continua.

10. EJEMPLO 1

Baño al níquel.

Se prepara un baño de electrolisis por disolución en agua de:

15. Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 220 g/l
 Acido bórico27 g/l

El pH de este baño es 4'5 y su temperatura se mantiene entre 20 y 25° C.

20. Se utiliza para teñir chapas de aluminio comercial al 99'5% previamente anodizado con 18 micras, en baño sulfúrico y en corriente continua según el procedimiento clásico. Estas chapas se utilizan como cátodo y el ánodo es una chapa de níquel de igual superficie que las chapas de aluminio.

a) Ensayos de electrolisis a diversas tensiones durante una duración constante de 180 segundos.

25. Tensión 9 V tinte obtenido: bronce claro.

" 11 V " " : " medio.

" 13 V " " : " fuerte.

b) Ensayos de electrolisis durante diversas duraciones con una densidad de corriente constante de 0'1 Amp/dm²:

30. En 1 minuto: tinte obtenido: bronce claro.



En 3 minutos: tinte obtenido: bronce medio.

" 5 " : " " : " fuerte.

EJEMPLO 2

La composición del baño es la siguiente:

5. Sulfamato de níquel (hidratado) 125 g/l.

Acido bórico 50 g/l.

El pH del baño es de 4'3 y su temperatura se ha mantenido a 35° C.

10. Se utilizan las mismas chapas que en el ejemplo 1 con el mismo ánodo de níquel y se hace variar las densidades de corriente y las duraciones.

(A pág 5).

EJEMPLO 3

15. Con el mismo baño que en el ejemplo precedente, se utiliza como cátodo una chapa de aluminio anodizado de 15 micras en baño de ácido sulfámico. Se hace pasar para colorear la chapa, una densidad de corriente de 0'6 Amp/dm² durante dos minutos, lo que exige una tensión de 28 voltios en las bornas de la cuba. Se obtiene entonces un color gris antracita netamente diferente de los colores bronce obtenidos sobre chapas preanodizadas en baño sulfúrico.

20.

25. Los ejemplos 1 a 3 muestran que la intensidad de la coloración está directamente ligada a la cantidad de corriente eléctrica que atraviesa la cuba. Esto permite reglar automáticamente las condiciones eléctricas que corresponden a la obtención de un tinte determinado. La explotación industrial del procedimiento es por tanto mucho más fácil que la de los procedimientos de electrolisis con corriente alterna.

EJEMPLO 4

30. Se utiliza un baño a la plata que tiene la composición



siguiente:

Sulfamato de plata 1'5 g/l.

Acido bórico 30 g/l.

Acido sulfámico cantidad suficiente para ajustar

5. el pH a 1.

Se utilizan las mismas chapas de aluminio que en el ejemplo 1, y un ánodo de grafito.

Se obtiene un tinte:

amarillo de oro con 1'6 Amp/dm² en 1 minuto.

10. amarillo fuerte con 1'6 Amp/dm² en 2 minutos.

EJEMPLO 5

Se utiliza un baño al plomo que tiene la composición siguiente:

Sulfamato de plomo 1'5 g/l.

15. Acido bórico 30 g/l.

Acido sulfámico... cantidad suficiente para ajustar el pH a 1'3.

Se utilizan las mismas chapas de aluminio que en el ejemplo 1 y un ánodo de plomo de igual superficie que las chapas de aluminio.

20.

Se obtiene un tinte:

bronce claro con 0'4 Amp/dm² durante 2 minutos.

" fuerte con una densidad de corriente que crece linealmente en función del tiempo de 0'2 a 0'8 Amp/dm² en 5 minutos.

25.

EJEMPLO 6

Se utiliza un baño al estaño que tiene la composición siguiente:

Sulfamato estannoso 15 g/l.

30. Acido sulfámico 20 g/l.



Acido bórico 30 g/l.

El pH de esta solución es 1'2. Una adición de 0'7 g/l - de beta naftol permite evitar la oxidación de Sn II en Sn IV.

5. Se hace la electrolisis con un ánodo de estaño y un cátodo de aluminio anodizado en baño sulfúrico. Este se colorea de bronce medio en 5 minutos utilizando una densidad de corriente constante de 0'2 Amp/dm².

Ejemplos con aplicación intermitente de la corriente --
continua:

10. En los ejemplos descritos anteriormente, se utiliza como baño electrolítico una solución acuosa que contiene 125 g/l de sulfamato de níquel hidratado y 50 g/l de ácido bórico. El pH de esta solución es 4. Se opera a 35° C en una cuba de --- 250 litros (salvo ejemplo 5: 4.000 litros) con un contra-electrodo de níquel que tiene la misma superficie que el electrodo de aluminio. Este último está conectado a la borna negativa de una fuente de corriente en la que se puede reglar bien el voltaje, bien la intensidad a un valor constante, tras una ascensión progresiva en tensión durante 10 segundos tras cada interrupción de corriente.

15. En el momento en que el conmutador corta la corriente, se establece una conexión eléctrica entre los dos electrodos que se encuentran entonces en corto-circuito. Un amperímetro montado en serie con la conexión de corto-circuito permite indicar el tiempo al cabo del cual se anula la corriente debida a la descarga.
- 20.

EJEMPLO 7

25. Se trata de una chapa de aluminio al 99'5% previamente anodizado en baño sulfúrico de 0'50 m de lado. La fuente de corriente está provista de un regulador de intensidad que fi-
- 30.



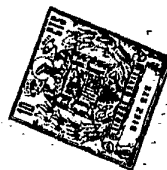
- ja esta a 10 Amperios. Tras una puesta en tensión progresiva de 10 segundos y un período de coloración de 80 segundos a 10 Amperios se corta la corriente y, simultáneamente, se ponen los electrodos en corto-circuito durante 30 segundos; a continuación se repiten tres veces la operación con un período de coloración de 60 segundos y una interrupción de 30 segundos. Tras una duración total de tratamiento de 6 minutos, de los cuales 4'5 minutos son de tiempo eficaz, la pieza de aluminio ha adquirido un color negro profundo. Las tensiones máximas en las bornas, tomadas inmediatamente antes de la rotura de la corriente son sucesivamente: 11'3 - 10'5 - 9 y 8'6 voltios.

EJEMPLO 8

- Se trata una chapa idéntica en el mismo baño utilizando esta vez una fuente de corriente provista de un regulador automático de tensión que fija a esta a 14 voltios tras una ascensión casi lineal de 0 a 14 voltios en 10 segundos. El período comprende un semi-período eficaz de coloración de 30 segundos y un semiperíodo de descarga de 30 segundos. Tras 8 ciclos que corresponden a un tiempo tiempo eficaz de 4 minutos 30, sobre un tiempo total de 8 minutos 30, la pieza se colorea de un negro profundo.

EJEMPLO 9

- Se trata un perfil de aleación Al-Mg-Si, cuya superficie es de 50 dm², y que se ha preanodizado en baño sulfúrico. La fuente de corriente está provista de un regulador automático que fija la intensidad a 10 Amperios. Cada período comprende 10 segundos de puesta en tensión progresiva, 50 segundos de electrolisis a 10 Amperios y 30 segundos de descarga. Tras 8 ciclos que han durado en total 11 minutos 30 y que co



responde a una duración eficaz de 8 minutos, el perfil ha -
adquirido un color negro profundo. Las tensiones observadas
al final de cada uno de los 8 ciclos, inmediatamente antes -
de la interrupción de corriente, son: 10'5 - 10'2 - 8'9 - 8'1
5. - 7'6 - 7'2 - 6'8 y 6'5 voltios. Por tanto se ha obtenido la
coloración en densidad de corriente constante de 0'2 Amp/dm²
bajo tensiones notablemente más bajas que las tensiones fina
les del orden de 32 voltios, que corresponden a un funciona-
miento continuo, y se puede obtener una coloración negra lo
10. que ha sido practicamente imposible en funcionamiento conti-
nuo.

EJEMPLO 10

Un perfil idéntico al del ejemplo 3 se ha tratado uti-
lizando una fuente de tensión constante de 14 voltios. Cada
15. ciclo comprende 10 segundos de ascensión en tensión, 20 se-
gundos de coloración bajo 14 voltios y 30 segundos de descar-
ga. Se han utilizado 7 ciclos sucesivos de una duración to-
tal de 7 minutos, de los cuales 3 minutos 30 son de tiempo -
eficaz. En cada período la intensidad máxima es del orden de
20. 30 Amperios y la intensidad mínima justamente antes de la rup-
tura de la corriente oscila entre 8 y 10 Amperios. El perfil
está coloreado en negro profundo.

EJEMPLO 11

El ensayo precedente se ha repetido en una cuba indus-
25. trial de 4.000 litros cuyo baño de sulfamato de níquel había
ya servido para colorear más de 800 m² de piezas en aluminio.
El ensayo se efectuó sobre 6 m² de perfiles en Al-Mg-Si prea-
nodizados en baño sulfúrico. Se ha utilizado una fuente de -
tensión constante igual a 14 voltios, cada ciclo comprende -
30. 10 segundos de puesta en tensión, 50 segundos de coloración.



bajo 14 voltios y 30 segundos de descarga. Bastan 5 ciclos para obtener una coloración de perfil en negro profundo.

- N O T A -

5. 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 su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada y con ---
10. prioridades francesas nos: 71.33.388 de 25 de junio de 1.971. 71.32.743 de 10 de septiembre de 1.971. Acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención ---
15. por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA COLOREAR ELECTROLITICAMENTE PIEZAS PREANODIZADAS, caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para colorear electrolíticamente piezas preanodizadas, de aluminio o de aleaciones de aluminio, - por depósito electrolítico de metales pesados o de compuestos de metales pesados en los poros de la capa de óxido, caracterizado porque se aplica una corriente continua a la pieza a - tratar montada catódicamente en una solución acuosa de sulfamato de metal pesado.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracteriza do porque se utiliza una solución acuosa de sulfamato de níquel a una concentración comprendida entre 0'2 y 1'6 moles/litro, y de ácido bórico a una concentración comprendida entre 25 y 50 g/l que sirve de agente tampón, estando comprendido - es pH entre 3'5 y 5'5.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracteriza

~~20~~



do porque se utiliza una solución acuosa de sulfamato de plomo o de estaño a una concentración comprendida entre 0,01 y 0,1 moles/litro, ácido bórico a una concentración comprendida entre 25 y 50 g/l y ácido sulfámico añadido en cantidad necesaria para fijar el pH entre 1 y 1'5.

5.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se utiliza una solución acuosa de sulfamato de plata a una concentración comprendida entre 0'002 y 0'01 moles/litro, ácido bórico a una concentración comprendida entre 25 y 50 g/l y ácido sulfámico añadido en cantidad necesaria para fijar el pH entre 1 y 1'5.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 en la que se utiliza sulfamato de níquel, caracterizado porque la aplicación de la corriente continua se efectúa de manera intermitente, descarga sobre la pieza a tratar durante los tiempos de interrupción de la corriente.

15.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la pieza a tratar se descarga por puesta en corto-circuito con el ánodo.

20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque la corriente continua se aplica durante un tiempo t comprendido entre aproximadamente 2 segundos y 3 minutos, estando comprendido el tiempo de interrupción de corriente, entre t y $1/5 t$ aproximadamente.

25.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado porque cada interrupción de la corriente, se restablece la tensión haciendo crecer progresivamente de 0 a su valor de consigna en un tiempo comprendido entre $1/10t$ y $1/3t$.

30.

9.- Procedimiento para colorear electrolíticamente piezas preanodizadas, tal y como queda sustancialmente descrito

A handwritten signature or mark, possibly a stylized letter 'B' or similar, located at the bottom left of the page.

404176



en la presente Memoria.

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

Madrid - 8 SET. 1972

CEGEDUR GP.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
P. p. Firmados L. Gola Ferrández
Gomez

(Handwritten mark)