

443478

12 ENE. 1976

P.- 61.979

AJH/2045.Spain
ELECTROLYTIC
COLOURING OF AL

Int. Cl. C25D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED

entidad canadiense

establecida en 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec,
Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO
DE ALUMINIO ANODIZADO Y COLOREADO"

El presente invento se refiere a la producción de películas de óxido anódicas y coloreadas sobre aluminio (incluyendo aleaciones de aluminio).

5 El coloreado de películas de óxido anódicas mediante deposición electrolítica de partículas inorgánicas ha resultado bien conocido. En los procedimientos de coloreado electrolítico se depositan partículas inorgánicas en los poros de la película de óxido anódica mediante el paso de corriente eléctrica, usualmente
10 corriente alterna, entre una superficie de aluminio anodizada y un contraelectrodo, mientras que están sumergidos en un baño ácido de una sal metálica apropiada. Los electrolitos más comunmente empleados son sales de níquel, cobalto, estaño y cobre. El contraelectrodo es
15 usualmente de grafito o acero inoxidable, si bien se emplean también electrodos de níquel, estaño y cobre cuando el baño contiene la sal del metal correspondiente.

20 La naturaleza de las partículas depositadas ha sido el objeto de muchas especulaciones y todavía no se sabe con certidumbre si las partículas están en la forma de metal o de óxido metálico (o de una combinación de ambos). Estas partículas depositadas constituyen lo que aquí se denomina como depósitos pigmentarios inorgánicos.

25

Utilizando, por ejemplo, un electrolito de sulfato de níquel, los colores obtenidos oscilan entre pardo dorado pasando por bronce oscuro hasta negro con aumento del tiempo de tratamiento y del voltaje aplicado. Sería una ventaja evidente poder ser capaz de emplear un único baño coloreador electrolítico para proporcionar una amplia gama de colores.

Se cree que en los recubrimientos de óxido anódicos coloreados, los colores crecientemente oscuros son el resultado de la magnitud creciente de dispersión de luz por parte de las partículas depositadas y de la consiguiente absorción de luz dentro del recubrimiento. Se cree que los colores desde dorado a bronce son debidos a una mayor absorción de la luz de más corta longitud de onda, es decir en el margen de azul a violeta. Según resultan llenados los poros de la película con partículas depositadas la extensión de la dispersión por las partículas y la absorción de la luz dentro de la película se vuelve casi total, de manera que la película adquiere un aspecto casi completamente negro.

En la práctica comercial normal, la anodización con corriente continua en un electrolito a base de ácido sulfúrico ha reemplazado casi totalmente a todos los otros procedimientos de anodización para la producción de recubrimientos de óxido anódicos de tipo poroso,

claros y gruesos, tal como se emplean como recubrimien-
tos protectores sobre paneles de pared de cortina a ba-
se de aluminio y marcos de ventana de aluminio, que es-
tán expuestos a las condiciones climáticas. En general,
5 los voltajes de anodización empleados para electrolitos
a base de ácido sulfúrico oscilan entre 12 y 22 voltios
dependiendo de la concentración y de la temperatura del
ácido. Electrolitos a base de ácido sulfúrico incluyen
mezclas de ácido sulfúrico con otros ácidos, tales como
10 ácido oxálico y ácido sulfámico, en que las caracterís-
ticas de anodización son determinadas ampliamente por el
contenido de ácido sulfúrico. Típicamente, para anodizar
con ácido sulfúrico el electrolito contiene 15-20% (en
peso) de ácido sulfúrico y se trabaja a una temperatura
15 de 20°C y con un voltaje de 17-18 voltios.

Se ha mostrado (G.C. Wood y J.P. O'Sullivan:
Electrochimica Acta 15 1865-76 (1970)), que en una pelí-
cula de óxido de aluminio anódica, de tipo poroso, los
poros están a una distancia entre sí esencialmente unifor-
20 me, de manera que se puede considerar a cada poro como el
centro de una celda esencialmente hexagonal. Hay una capa
de barrera de óxido de aluminio entre el fondo del poro
y la superficie del metal. El diámetro de poros, el ta-
maño de celdas y el espesor de la capa de barrera tienen
25 cada uno de ellos una relación virtualmente lineal con el

voltaje aplicado. Esta relación se mantiene cierta, dentro de algunas desviaciones bastante pequeñas, para otros electrolitos empleados para anodizar aluminio, por ejemplo ácido crómico y ácido oxálico.

5 En la anodización normal con ácido sulfúrico, el diámetro de poros está en el margen de 150-180 Å (unidades Angstrom) y el voltaje aplicado es de 17-18 voltios. El espesor de capa de barrera es casi igual al diámetro de poros y el tamaño de celdas es de aproximadamente 450-500 Å. Lo mismo ocurre con electrolitos de mezclas de ácido sulfúrico y ácido oxálico.

10 En comparación con las películas de óxido anódicas y coloreadas antes mencionadas, el presente invento concierne a películas anódicas coloreadas sobre aluminio en las que el color aparente es debido a interferencia óptica además de a los efectos de dispersión y absorción ya mencionados.

15 Puede producirse interferencia óptica cuando una delgada película de material translúcido está presente sobre la superficie de un material macizo que es opaco o tiene un índice de refracción diferente. Esto da como resultado interferencia entre luz reflejada desde la superficie de la delgada película y desde la superficie del material macizo. El color que se ve como resultado es

20 ta interferencia depende de la separación de estas dos su

25

perficies reflectantes, es decir del espesor de la "delgada película". Se produce una interferencia constructiva, en que es acrecentado un color particular del espectro, si la diferencia de trayectorias ópticas es igual a $n \cdot \lambda$, en donde λ es la longitud de onda de la luz que incide sobre la superficie y $n = 1, 2, 3, \dots$ etc, y se produce interferencia destructiva, en que es disminuido un color particular del espectro, si la diferencia de trayectorias ópticas es igual a $n \cdot \lambda/2$ (siendo n un número impar, es decir 1, 3, 5). En el caso de los efectos de interferencia de este invento sólo es en la interferencia de primer orden y, posiblemente en la de segundo orden (es decir $n = 1$ ó 2 para interferencia constructiva o $n = 1$ ó 3 para interferencia destructiva) con las que es probable que exista algún efecto visible. La diferencia de trayectorias ópticas es igual al doble de la separación multiplicado por el índice de refracción (en las circunstancias del presente invento, el índice de refracción de óxido de aluminio que tiene un valor de aproximadamente 1,6 - 1,7).

Películas de óxido sobre aluminio, cuando son acumuladas hasta un espesor suficiente, pueden manifestar efectos de interferencia multicolores debido a interferencia entre la luz reflejada desde la superficie de película de óxido y luz que pasa a través de la capa de óxido y

es reflejada desde la superficie metálica. Incluso recubrimientos de óxido anódicos si son suficientemente delgados, dan lugar a colores de interferencia, pero dichos efectos jamás son vistos sobre recubrimientos de óxidos anódicos con un espesor mayor de 1/2 micras. Dichas películas anódicas muy delgadas sobre superficies de aluminio, no obstante, tienen poco valor protector cuando son expuestas a condiciones climáticas al aire libre.

5

10

15

20

25

No obstante, se ha encontrado con sorpresa que se puede producir un recubrimiento de óxido anódico grueso, con un espesor superior a 3 micras, por ejemplo de 15-25 micras o mayor, y un tamaño de poros relativamente pequeño, y luego se pueden depositar electrolíticamente partículas de pigmento en los poros de manera tal que se produzca interferencia entre luz dispersada desde las superficies de depósitos individuales y luz dispersada desde la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio. El color que se produce entonces depende de la diferencia de trayectorias ópticas que resulta de la separación de las dos superficies dispersantes de luz como un complemento con el color debido a dispersión por las partículas. La separación, cuando se colorea una película particular, dependerá de la altura de las partículas depositadas. De esta manera se puede producir por coloreado electrolítico una gama diferente de colores atractivos,

incluyendo gris azul, amarillo-verde, pardo-naranja y púrpura. Estos colores tienen estabilidad muy alta frente a la luz y la excelente duración frente a condiciones climáticas de un acabado anódico normal sobre aluminio, y no exhiben el aspecto iridiscente similar al del arco iris característico de películas delgadas.

La producción de los colores de interferencia depende de que el depósito sea de la altura correcta para obtener interferencia de luz dispersada desde las superficies del depósito con la luz dispersada junto a la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio. Para obtener colores en el margen visible la diferencia de trayectorias ópticas (tal como antes se ha definido) deberá estar en el margen de aproximadamente 1.700-10.000 Å. La separación entre las superficies superiores de los depósitos y la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio deberá estar en el margen de aproximadamente 500-3.000 Å para proporcionar colores entre violeta-azul, debidos a la interferencia destructiva en la parte inferior de este margen, y verde oscuro, debidos a interferencia constructiva de segundo orden en el extremo superior del margen, para complementar el bronce pálido normal que resultaría de pequeños depósitos obtenidos en el procedimiento ordinario de coloreado electrolítico. Si la diferencia de trayectorias ópticas es dema

siado grande entonces por el procedimiento de coloreado electrolítico sólo se producen los acabados bronce o negro normales.

5 Si la deposición electrolítica de partículas inorgánicas se lleva a cabo en forma de una gruesa película de óxido anódica, producida por anodización en electrolitos a base de ácido sulfúrico en condiciones normales de voltaje (ya mencionadas anteriormente), se puede lograr muy poca coloración, si se puede lograr alguna, 10 por efectos de interferencia. Cuando la altura de los depósitos en dichas películas es del orden necesario para proporcionar separación en el margen antes discutido, se logra muy poca coloración. No obstante, se ha descubierto que pueden lograrse colores satisfactorios por interferencia 15 óptica, mediante partículas que proporcionan una separación en el margen antes mencionado, si puede ser aumentado el tamaño (sección transversal) de los depósitos individuales en sus extremos exteriores. El aumento del tamaño de los depósitos puede lograrse aumentando el diámetro de poros de los poros individuales al menos junto a 20 la base del poro adyacente a la capa de barrera. Con el fin de obtener coloración brillante por efectos de interferencia óptica, es necesario disponer aluminio anodizado en que las partículas depositadas puedan tener superficies 25 extremas exteriores con un tamaño medio de al me-

nos 260 Å con una distancia de separación desde la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio en el margen de 500-3.000 Å. En efecto, hay un aumento significativo en la intensidad de los colores cuando el tamaño medio de partículas es aumentado desde 260 Å a 300 Å y valores mayores. La producción de poros de este tamaño no puede lograrse con facilidad por aumento del voltaje aplicado en un electrolito de anodización con ácido sulfúrico al 15-20% convencional, ya que esto conduciría a excesivo flujo de corriente a la pieza de trabajo con consiguiente calentamiento excesivo y deterioro para la película de óxido.

No obstante, se pueden desarrollar poros del tamaño deseado a la distancia apropiada desde la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio, bien sea continuando la anodización en condiciones especiales bien sea mediante un tratamiento posterior de disolución de la película de óxido. Cuando el tratamiento posterior se lleva a cabo electrolíticamente con un voltaje un poco superior al voltaje de formación de la película de óxido anódica, es probable que el consiguiente aumento del tamaño de poros sea debido simultáneamente a disolución de óxido de aluminio y acumulación de una nueva película de óxido anódica.

El procedimiento del presente invento puede ser

considerado en términos amplios como la producción de aluminio anodizado coloreado, produciendo primeramente una gruesa película de óxido porosa con un espesor de al menos 3 micras y preferiblemente de 15-30 micras y que tiene un tamaño medio de poros por debajo de 230 Å, y luego, por un tratamiento posterior, aumentando el tamaño medio de poros, al menos junto a la base del poro, hasta al menos 260 Å y más preferiblemente hasta un tamaño superior a 300 Å, y finalmente depositando electrolíticamente material inorgánico en dichos poros hasta una profundidad suficiente para dar lugar a interferencia entre luz dispersada desde las superficies de los depósitos y luz dispersada desde la superficie de aluminio junto a la superficie de contacto entre óxido de aluminio y aluminio.

El tratamiento posterior se continúa preferiblemente hasta que la extensión vertical de la porción ensanchada de los poros en la región de la capa de barrera sea al menos de 3.000 Å (medido desde la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio) para permitir la producción de una completa gama de colores de interferencia. No obstante, en muchos casos dicha extensión vertical puede ser mucho menor, por ejemplo puede estar en el margen de 500-1500 Å.

Para producir la máxima intensidad de coloración

ción, la gruesa película de óxido anódica porosa es formada preferiblemente de modo inicial en condiciones que conducen a un tamaño de celdas (distancia entre po-
ros) típico de películas convencionales del tipo de áci-
do sulfúrico y luego el tamaño de poros (al menos en la
región crítica de los poros en donde estará situada la
superficie del material inorgánico depositado) es au-
mentado mediante un tratamiento posterior, que conduce
a disolución de la película de óxido anódica junto a
las paredes de los poros.

El ensanchamiento de poros puede lograrse de diferentes maneras:

(a) disolviendo selectivamente las superficies de los poros en una película existente (por ejemplo, una película producida en un electrolito a base de ácido sulfúrico) por medios químicos o electroquímicos. Se prefieren los medios electroquímicos, dado que esto permite que tenga lugar disolución ayudada por campo junto a la base de los poros con el mínimo de disolución de película maciza, mientras que permite también el control del espesor de la capa de barrera. Esto implica usualmente temperaturas de electrolito superiores a 20°C y voltajes aplicados similares o menores que los voltajes normales de anodización con ácido sulfúrico. La disolución selectiva se lleva a cabo empleando un ácido de diferente composición quí-

5 mica y/o de diferente concentración y/o en diferentes condiciones eléctricas y/o en diferentes condiciones de temperatura que la operación de anodización. Cuando se emplea disolución química, los poros son ensanchados por tratamiento con un reactivo que tiene intento poder disolvente para óxido de aluminio. Ejemplos de dichos reactivos son ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico e hidróxido de sodio. El tiempo de tratamiento disminuye según aumentan la concentración y/o la temperatura;

10 (b) haciendo acumularse una nueva película anódica junto a la base de la película existente utilizando voltajes de anodización por encima de los voltajes normales de anodización con ácido sulfúrico. Se desarrolla una estructura de poros separada, con distancias mayores entre ellos, pero ensanchada, por debajo de la estructura con distancias menores en la película anódica original cuando se emplea un alto voltaje de anodización, tal como de 40 voltios, en un electrolito apropiado para producir una película de óxido anódica de tipo poroso con dicho voltaje;

20 (c) por una combinación de estos dos mecanismos, con lo cual se utiliza un voltaje ligeramente superior al voltaje de anodización original en condiciones de anodización que permiten una simultánea disolución selec-

tiva juntamente con acumulación de una nueva película por debajo de la película existente. Por ejemplo, es apropiado un voltaje de 25 voltios, cuando el voltaje de anodización original era de 17-18 voltios.

5 Tal como se ha explicado antes, la separación de la superficie exterior de los depósitos con respecto de la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio deberá ser del orden de $500-3.000 \text{ \AA}$ (0,05 - 0,3 micras). La profundidad de los depósitos es muy pequeña en comparación con los depósitos en las películas de color desde bronce a negro producidas en la realización convencional del procedimiento con corriente alterna antes mencionado, de las que se estima que tienen una profundidad hasta de 8 micras (comunmente de 2 a 4 micras).
10 Las condiciones de coloreado (incluyendo voltaje y tiempo de tratamiento) requeridas para dar lugar a colores de interferencia, dependerán de la estructura de la película anódica al final del tratamiento posterior y particularmente del espesor de la capa de barrera.

15 En general, puede decirse que para la realización máximamente satisfactoria del procedimiento del presente invento la capa de barrera deberá tener un espesor en el margen de 50 a 600 \AA y más preferiblemente en el margen de 100 a 500 \AA (correspondiente a un voltaje aplicado de aproximadamente 10 a 50 voltios en la etapa de tra
20

tamiento posterior). Puede decirse también que los colores con el aspecto más sólido resultan cuando es alta la relación del tamaño de poros (junto a los extremos exteriores de los depósitos) al tamaño de celdas. Además, la intensidad de colores que puede obtenerse aumenta grandemente cuando el tamaño medio de partículas de depósito es aumentado a 300 Å y más.

En un tratamiento de anodización para coloración de acuerdo con el invento se formó una gruesa película de óxido anódica y porosa (de 15-25 micras) anodizando en ácido sulfúrico al 15%, a 20°C, con un voltaje de anodización convencional en el margen de 17-18 voltios, de manera que se produjese un tamaño de poros en el margen típico de 150-180 Å con el correspondiente tamaño de celdas. El aluminio anodizado de este modo fue sometido luego a tratamiento electrolítico en ácido fosfórico en condiciones de corriente continua con diversos voltajes en el margen de 8-50 voltios. Se encontró que en cada caso había un rápido cambio inicial en la densidad de corriente, durante cuyo intervalo el espesor de la capa de barrera quedaba ajustado a un espesor apropiado para el voltaje aplicado. Entonces la densidad de corriente se hace más o menos constante durante el tratamiento ulterior, durante lo cual se cree que una porción ensanchada junto a la base de los poros resulta alargada por disolución controla-

da o por nueva acumulación de película anódica. Con voltajes por debajo del voltaje de anodización original el ensanchamiento de poros se realiza ampliamente por disolución. Con voltajes mayores (por encima del voltaje de formación de película) el tamaño acrecentado de poros es debido parcial o totalmente a nueva acumulación de película, dependiendo del voltaje aplicado y de la temperatura del electrolito. Cuando el tratamiento posterior con electrolito se lleva a cabo en el electrolito preferido, ácido fosfórico, al tiempo que se aplica un voltaje en el margen de 30-50 voltios durante un tiempo de 10-20 minutos, se encuentra una ventaja especial en mantener por debajo de 20°C la temperatura del electrolito lo que conduce a acumulación de una película de óxido anódica de reciente formación por debajo del óxido anódico existente, en la cual película de reciente formación los poros son de diámetro y de extensión vertical suficientes para permitir la obtención de colores de interferencia brillantes cuando se depositan en ellos partículas por el procedimiento de coloreado electrolítico.

Un tratamiento posterior muy satisfactorio para producir ensanchamiento de poros mediante una combinación de disolución y de nueva acumulación de película en una película anódica gruesa (25 micras), producida en ácido sulfúrico, tiene una duración de 4 a 15 minutos en ácido

fosfórico en una concentración de 80-150 g/litro, preferiblemente 100-120 g/litro con 17-25 voltios y 20-30°C, por ejemplo 20 voltios y 25°C. Esto da como resultado un ensanchamiento del tamaño de poros al menos junto al extremo interior del poro, y la capa de barrera permanece con el mismo orden de espesor que al final de la operación de anodización con ácido sulfúrico.

El electrolito ácido fosfórico puede incluir hasta 50 g/litro de ácido oxálico, por ejemplo 30 g/litro, y en dicho caso la temperatura del electrolito puede ser aumentada a 35°C.

En condiciones en las cuales predomina la disolución de película sobre la acumulación de película (bajo voltaje y/o alta temperatura del electrolito) tendrá lugar disolución sobre toda la película y las superficies de poros, además de la disolución ayudada por campo junto a la base de los poros. Esta disolución de película maciza puede ser medida por cambios de densidad.

El límite superior de un tratamiento de disolución destinado a aumentar el diámetro de poros es ajustado por el momento en que la película pierde resistencia mecánica y se vuelve pulverulenta o desmenuzada por reducción del espesor de óxido que está situado entre poros adyacentes. Se ha encontrado que con una película convencional anodizada con ácido sulfúrico, en donde la densi-

dad inicial de la película es aproximadamente de 2,6-2,8 g/cm³, la película puede ser reducida a aproximadamente 1,8 g/cm³ antes de que la película comience a volverse pulverulenta, si bien es claramente deseable hacer mínima la disolución de película maciza.

En la etapa de coloreado electrolítico se puede utilizar una amplia gama de electrolitos coloreadores con condiciones de coloreado apropiadamente escogidas. Electrolitos preferidos están basados en sales de estaño, níquel o cobalto o en emzolas de estas sales y se ha utilizado una amplia gama de condiciones eléctricas para realizar la operación de coloreado. Se pueden utilizar también electrolitos basados en sales de cobre, plata, cadmio, hierro y plomo para producir efectos de color por interferencia. El cobre tiene un cierto interés especial a causa de que los colores resultantes son diferentes de los producidos en baños de níquel, estaño o cobalto.

Se ha encontrado que es satisfactorio emplear un manantial de corriente alterna que proporcione una salida de voltaje esencialmente sinusoidal, pero es probable que los diversos tipos de suministros desviados o interrumpidos, o incluso de corriente continua que han sido utilizados para coloreado electrolítico, proporcionen efectos de interferencia similares. El voltaje de coloreado debe ser seleccionado de manera que la velocidad de de

posición de material pigmentario inorgánico no sea demasiado rápida, con el fin de evitar una excesiva rapidez de cambio de color con el tiempo de tratamiento. Los valores reales del voltaje de coloreado dependen, no obstante, de las condiciones utilizadas para anodización y coloreado.

Ejemplo 1.

Una pieza extruída de aleación de silicio de aluminio y magnesio con un tamaño de 15 cm. x 7,5 cm. fue desengrasada en un agente limpiador alcalino inhibido, fue corroida durante 10 minutos en una solución al 10% de hidróxido de sodio a 60°C, fue desprovista de tiznes, y luego anodizada con corriente continua a 17 voltios en un electrolito con 165 g/l de ácido sulfúrico durante 30 minutos a una temperatura de 20°C y una densidad de corriente de 1,5 A/dm² para proporcionar un espesor de película anódica de aproximadamente 15 micras. Esta muestra fue luego anodizada adicionalmente en una solución con 120 g/l de ácido fosfórico y 30 g/l de ácido oxálico durante 8 minutos a 32°C y con corriente continua de 25 voltios. Luego esta muestra fue coloreada en condiciones de corriente alterna en una solución de estaño-níquel con la siguiente composición:

	SnSO ₄	3 g/l
25	NiSO ₄ ·7H ₂ O	25 g/l
	Acido tartárico	20 g/l
	(NH ₄) ₂ SO ₄	15 g/l

El pH de la solución fue ajustado a 7,0 y se utilizaron contra-electrodos de níquel.

5 El panel fue coloreado con corriente alterna de 15 voltios durante tiempos de 2, 3, 4, 6, 8, 12 y 16 minutos, siendo levantado ligeramente el panel después de cada período de coloreado, de manera que se produjo la gama completa de colores sobre el mismo panel. Luego el panel fue cerrado herméticamente de modo normal en agua hirviendo. Los colores sobre el panel fueron los siguientes:

	<u>Tiempo de coloreado en minutos</u>	<u>Color</u>
	2	ningún color significativo
	3	bronce muy claro
15	4	bronce claro
	6	gris malva
	8	gris azul
	12	verde gris
	16	pardo púrpura

20 De estos colores, los producidos en un tiempo de coloración entre 3 y 16 minutos eran del tipo de interferencia.

Ejemplo 2.

25 Un panel fue anodizado en ácido sulfúrico como en el Ejemplo 1 y, después de anodizar y enjuagar, fue

colocado en un baño de 165 g/l de ácido sulfúrico a 40°C durante 10 minutos sin aplicación de acción electrolítica, de manera que el ensanchamiento de los poros se efectuó solamente por disolución química. El panel fue enjuagado a fondo y luego coloreado durante tiempos de 1 a 16 minutos con corriente alterna de 8 voltios en un electrolito a base de cobalto que tenía la siguiente composición:

5		
10	CoSO ₄ ·7H ₂ O	25g/l
	H ₃ BO ₃	25g/l
	Acido tartárico	2g/l

Los colores producidos fueron los siguientes:

	<u>Tiempo de coloreado en minutos</u>	<u>Color</u>
	1	gris malva claro
15	2	gris verde
	3	amarillo dorado
	4	pardo naranja
	6	pardo
	8	pardo púrpura
20	12	bronce oscuro
	16	bronce muy oscuro

De estos colores, los producidos en tiempos hasta de 8 minutos fueron del tipo de interferencia.

25 Ejemplo 3.

5

10

Un panel de aleación de silicio de aluminio y magnesio fue anodizado en ácido sulfúrico tal como se describe en el Ejemplo 1, y luego fue sometido a un tratamiento posterior durante 12 minutos a 25 voltios en un electrolito que contenía una mezcla de 120 g/l de ácido fosfórico y 30 g/l de ácido oxálico en condiciones de corriente continua a 30°C. Luego el panel fue coloreado en el baño de sal de cobalto y con las condiciones de coloreado del Ejemplo 2. Se emplearon contraelectrodos de acero inoxidable. El panel fue coloreado durante tiempos de 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12 y 16 minutos con corriente alterna de 12 voltios, proporcionando la gama de colores que se muestra seguidamente:

	<u>Tiempo de coloreado en minutos</u>	<u>Color</u>
15	1	bronce muy pálido.
	2	bronce claro
	3	bronce gris
	4	gris malva
	6	gris verde
20	8	verde amarillo
	12	pardo naranja
	16	pardo rojo

25 En este caso, todos los colores excepto los claros (coloreado durante 1 y 2 minutos) son causados por in-

terferencia.

Ejemplo 4.

Una aleación de siliciuro de aluminio y magnesio fue anodizada en ácido sulfúrico como en el Ejemplo 1 y luego fue tratada durante 10 minutos con corriente continua de 20 voltios en un electrolito de 120 g/l de ácido fosfórico a 25°C. Luego la aleación fue coloreada en condiciones de corriente alterna en el electrolito de coloreado con cobalto del Ejemplo 2. Este fue utilizado a pH 6,0 con contraelectrodos de grafito. El coloreado se llevó a cabo durante tiempos de 4 a 28 minutos con corriente alterna de 9 voltios, produciendo la siguiente gama de colores:

	<u>Tiempo de coloreado en minutos</u>	<u>Color</u>
15	4	gris bronce
	6	gris azul
	8	gris verde
	12	verde amarillo
	16	pardo naranja
20	20	pardo rojo
	24	púrpura
	28	bronce oscuro

En este caso, la completa gama de colores era probablemente del tipo de interferencia.

Ejemplo 5.

Un panel de aleación de siliciuro de aluminio y magnesio fue anodizado en ácido sulfúrico como en el Ejemplo 1 y luego fue tratado en un electrolito de 120 g/l de ácido fosfórico durante 6 minutos a 25°C, utilizando corriente continua de 10 voltios. Luego el panel fue coloreado en el electrolito de coloreado con cobalto del Ejemplo 3 durante 1 a 16 minutos con corriente alterna de 6 voltios, produciendo la siguiente gama de colores.

<u>Tiempo de coloreado en minutos</u>	<u>Color</u>
1	bronce muy claro
2	pardo dorado claro
3	pardo púrpura claro
4	azul
6	gris verde
8	pardo amarillo
12	pardo dorado
16	pardo púrpura

Todos los colores implicaban interferencia y eran los más intensos o vivos de cualquiera de los Ejemplos.

Ejemplo 6.

Una sección de aleación de Al-Mg-Si fue anodiza

da en electrolito de ácido sulfúrico con 200 g/l a 20°C con corriente continua de 17-18 voltios durante 40 minutos para producir una película de 15 micras. Después de enjuagar, la muestra fue anodizada en un electrolito con
5 100 g/l de ácido fosfórico a 16°C utilizando corriente continua de 43 voltios durante un tiempo de 13 minutos. El coloreado se llevó a cabo en el siguiente electrolito:

10 100 g/l de sulfato de níquel heptahidratado
50 g/l de ácido bórico
30 g/l de sulfato de amonio
pH \approx 5

15 Se aplicó corriente alterna de 20 voltios durante 5 minutos. Se obtuvo un intenso color gris azul uniforme que implicaba interferencia.

Quando se han descrito los colores producidos como resultantes de efectos de interferencia, una clara indicación de que la interferencia es el fenómeno implicado puede obtenerse mediante el siguiente experimento:

20 Si se toma una muestra coloreada, producida en ciertos tiempos de tratamiento mediante los métodos descritos en los Ejemplos indicados para producir colores de interferencia, y se retira el recubrimiento anódico, sin deterioro, desde el sustrato de aluminio, y se obser
25 va luego el recubrimiento por luz transmitida, desaparecen

los brillantes colores de interferencia y sólo se ve una gama de bronce bastante mates. Efectuando esto, se elimina la dispersión de luz desde la superficie de aluminio y ya no es posible una interferencia entre esta luz y la luz dispersada desde la superficie del material depositado. Sólo se producen entonces los efectos normales de dispersión y absorción de luz. No obstante, si entonces se deposita nuevamente una capa de aluminio, mediante deposición en vacío, junto a la superficie de contacto original entre óxido y aluminio vuelven los brillantes colores de interferencia. Si se realiza entonces la misma operación con un recubrimiento coloreado por técnicas convencionales de coloreado electrolítico, entonces no cambia significativamente el color.

En la descripción antedicha se ha resaltado la importancia de depositar partículas inorgánicas que junto a sus extremos exteriores tienen un tamaño medio de 260 Å o mayor, por ejemplo de 300 Å o mayor.

El examen de la película después de coloreado electrolítico, utilizando microscopio electrónico, muestra que la forma de las partículas inorgánicas depositadas es irregular y que hay una amplia gama tanto de tamaños como de formas de las partículas. No obstante, en películas coloreadas por el procedimiento del presente invento (excepto cuando se utiliza disolución puramente química), el diáme-

tro de los poros en una posición central a través del espesor de la película es considerablemente menor que el tamaño de las partículas que se encuentran en la porción de base ensanchada del poro. Se deduce también que las mediciones importantes relacionadas con este invento han de efectuarse junto al extremo exterior del depósito.

Se ha hecho referencia arriba a la mejora de los colores de interferencia lograda cuando se aumenta el tamaño medio de partículas. Cuando una película de óxido anódica, coloreada por el procedimiento del presente invento, es examinada por microscopio electrónico, se encuentra que además de los poros ensanchados hay todavía algunos poros (que pueden estar vacíos o contener partículas) del tamaño típico de la película de óxido anódica inicial antes del tratamiento previo. Se ha mostrado ya que la intensidad de luz dispersada por partículas esféricas con un diámetro por debajo de la longitud de onda de la luz es proporcional a d^6 / λ^4 , en donde d es el diámetro de partículas y λ es la longitud de onda de la luz. Si bien el efecto dispersante de las partículas presentes en las partículas de óxido anódicas y coloreadas del presente invento no obedece necesariamente a la misma ley, resultará evidente con facilidad que partículas pequeñas tendrán poco efecto.

Con el fin de medir el tamaño medio de las partículas, la película es seccionada al nivel de la parte superior de las partículas y se efectúa una fotografía con microscopio electrónico con un aumento muy elevado, apropiado (por ejemplo de 60.000 a 120.000 veces). Una línea recta aleatoria es trazada a través de la microfotografía. La máxima dimensión en una dirección paralela a la línea de intercepción es medida entonces para cada partícula interceptada y el tamaño medio de partículas aquí mencionado es el promedio de las dimensiones máximas de las partículas que se miden de este modo.

Para preparar fotografías en microscopio electrónico es bien sabido que errores muy pequeños en el ajuste del aparato, tal como una ligera inclinación, conducen a un alargamiento aparente de todas las partículas en una dirección particular. Esto es observable con facilidad, y cuando esto ocurre la línea de intercepción es trazada en una dirección que forma ángulo recto con aquella.

Utilizando esta técnica se han efectuado mediciones del tamaño medio de partículas de las partículas depositadas en una película de óxido anódica con ácido sulfúrico desarrollada a 17 voltios a 20°C, sometida a un tratamiento posterior en ácido fosfórico con una concentración de 120 g/l en condiciones de temperatura y voltajes que se especifican más abajo, y coloreada finalmente en el

5 electrolito de cobalto del Ejemplo 2 utilizando corriente alterna con un voltaje dependiente del voltaje empleado en el tratamiento posterior. La película de óxido anódica tenía un espesor de 3 micras y los tamaños de partículas no corresponden necesariamente a los tamaños de partículas obtenidos cuando una película de óxido anódica de 15-25 micras es sometida a los mismos tratamientos.

10	Voltaje del tratamiento posterior	Tiempo	Temperatura	Tamaño de partículas Å
	* 10	1	25°C	216
	10	2	"	298
	10	3	"	312
15	10	4	"	308
	10	6	"	299
	25	2	"	345
	25	10	"	429
	* 40	2	"	201
20	40	10	"	733

* No son visibles colores de interferencia.

25 Para comparación con lo antedicho, se efectuó una medición del diámetro de poros en la sección central de la película (por encima del nivel de la parte superior

de las partículas) en los casos de tratamiento posterior a 10 voltios durante 2 minutos y a 25 voltios durante 2 minutos. Esto mostró diámetros de poros de 182 Å y 255 Å respectivamente, mientras que en la película inicial el diámetro medio de poros medido era de 146 Å. Por lo tanto, se verá que en ácido fosfórico se produce disolución de las paredes de los poros tanto a 10 voltios como a 25 voltios a 25°C, pero la disolución ayudada por campo es preferente en la región de la base de los poros.

5

Las figuras 1 y 2 anejas ilustran lo que se cree que es la naturaleza de una película coloreada por el método del presente invento, a diferencia de una película coloreada por los procedimientos de coloreado electrolítico de la técnica anterior.

10

La figura 2 muestra una película conocida del tipo de ácido sulfúrico, en que los poros 1 están distanciados entre sí a pequeña distancia y hay una capa de barrera 2 entre la base de los poros y la superficie de contacto 3 entre aluminio y óxido de aluminio. En el procedimiento de coloreado electrolítico se depositan depósitos 4 en la base de los poros y la extensión vertical de éstos puede ser de 1 a 8 micras ($1-8 \times 10^4$ Å) y con un diámetro de alrededor de 150 Å. Los depósitos 4 tienen superficies extremas 4a de despreciable poder dispersante de la luz.

15

20

25

La figura 1 muestra en forma idealizada una pe-

lícula coloreada por el método del presente invento, cuando una película del tipo de ácido sulfúrico es sometida a un tratamiento posterior que da lugar a disolución preferente junto a la base de los poros. Los poros comprenden ahora una porción superior 1', que es de diámetro similar al del poro original 1, y una porción inferior ensanchada 5. Dependiendo del voltaje empleado en el tratamiento posterior, la capa de barrera 2' puede ser más delgada o más gruesa que la capa de barrera 2.

En las porciones 5 de poros ensanchados se depositan ahora depósitos 4', que son de tamaño mayor a sus superficies extremas superiores 4'a de los depósitos 4 (y por lo tanto tienen un efecto dispersante de la luz grandemente aumentado). Los depósitos 4' tienen extensión vertical muy baja, de manera que proporcionan los colores de interferencia que ya se han mencionado. Se comprenderá que no estarán presentes colores de interferencia cuando los extremos superiores de los depósitos 5 se extiendan dentro de la porción de poros superior 1, relativamente estrecha, ya que en este caso sus caras extremas tendrían un tamaño similar al de las 4a. Es por esta razón porque se debe continuar el tratamiento posterior durante tiempo suficiente para desarrollar un ensanchamiento adecuado de los poros junto al nivel en que estarán colocadas las caras extremas de los depósitos de pigmento.

Con el fin de obtener la posibilidad de una amplia gama de colores de interferencia, se continúa el tratamiento posterior durante tiempo suficiente y en condiciones apropiadas para asegurar que el diámetro de poros sea superior a 260 Å en todos los niveles dentro del margen de distancias de 500-3000 Å desde la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio.

Las partículas o los depósitos individuales de material pigmentario inorgánico son esencialmente homogéneos y rellenan efectivamente el extremo de base de los poros en donde son depositados. Por lo tanto, son de naturaleza diferente de las partículas pigmentarias que son depositadas por electroforesis. En particular, los depósitos formados electrolíticamente son en la mayor parte de los casos mayores que la sección central de los poros, por razón del ensanchamiento de los extremos interiores de los poros.

En una modificación del procedimiento, se puede producir aluminio anodizado coloreado mediante producción de una película de óxido anódica y porosa con un espesor de al menos 3 micras en condiciones de anodización, que dan como resultado un tamaño medio de poros de al menos 260 Å en el nivel crítico. Esto puede lograrse en una única operación utilizando un alto voltaje de formación apropiado con un electrolito de anodización que proporciona una

5 velocidad de acumulación satisfactoria de óxido anódico con dicho voltaje sin calentamiento excesivo. Ejemplos de ello son la utilización de ácido crómico y ácido oxálico como ácidos de anodización con voltajes mayores de 35 voltios. Cuando se producen con estos voltajes, es posible efectuar el coloreado electrolítico directamente para producir colores de interferencia. No obstante, en muchos casos, en este modo de funcionamiento modificado se prefiere hacer seguir la operación de anodización inicial con una segunda etapa de tratamiento con ácido, bien sea de tipo químico bien sea de tipo electroquímico, con el fin de realizar una reducción del espesor de la capa de barrera y aumentar simultáneamente el diámetro de poros en la región de la capa de barrera, antes de colorear electrolíticamente.

15 Pueden emplearse otros ácidos o mezclas de ácidos. El ácido no es crítico y será apropiado cualquier ácido, cuando pueda emplearse sin deterioro para la película un voltaje de anodización superior a 35 voltios.

20 Sin embargo, estas modificaciones no son preferidas, ya que es difícil lograr resultados satisfactorios, y las películas son más costosas de producir que películas del tipo de ácido sulfúrico con espesor equivalente.

25 La presente solicitud, que corresponde a la pre

sentada en Gran Bretaña, el 16 de Julio de 1975, bajo el número 29936/75, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la producción de un artículo de aluminio anodizado y coloreado, que comprende formar una película de óxido anódica y porosa con un espesor de al menos 3 micras, teniendo dicha película un tamaño de poros de al menos 260 Å a una distancia de la superficie de contacto entre aluminio y óxido de aluminio dentro del margen de 500-3000 Å, y depositar por vía electro-lítica depósitos pigmentarios inorgánicos en los poros de dicha película hasta una profundidad tal que la separación entre dicha superficie de contacto y los extremos exteriores de dichos depósitos esté en el margen de 500-3.000 Å,

20

25

siendo al menos de 260 Å el tamaño de poros junto a los extremos exteriores de dichos depósitos.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque la película de óxido anódica es formada anodizando en un electrolito a base de ácido sulfúrico en una primera etapa, siendo aumentado el tamaño de los poros en el nivel oportuno en una segunda etapa hasta al menos 260 Å por disolución química o electroquímica y/o acumulación de una película de
10 óxido anódica adicional por debajo de la película formada en ácido sulfúrico.

 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado además porque la película de óxido anódica, formada en un electrolito a base de ácido
15 sulfúrico en la primera etapa, es sometida en la segunda etapa a corriente continua con un voltaje aplicado de 8-50 voltios en ácido fosfórico durante 4-20 minutos.

 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque la película de
20 óxido anódica formada en la primera etapa es tratada en ácido fosfórico con una concentración de 80-150 g/l a una temperatura de 20-30°C y con un voltaje aplicado de 17-25 vóltios de corriente continua.

 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado además porque el electrolito de
25

ácido fosfórico incluye hasta 50 g/l de ácido oxálico y la temperatura del electrolito es inferior a 35°C.

5 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque la película de óxido anódica formada en la primera etapa es sometida a corriente continua de 30-50 voltios en un electrolito de ácido fosfórico a una temperatura por debajo de 20°C durante 10-20 minutos para hacer acumularse de este modo una película de reciente formación de gran tamaño de poros por debajo de la película de óxido anódica existente.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque se desarrolla un tamaño de poros superior a 260 Å en el curso de la operación de anodización llevando a cabo la operación de anodización con un voltaje superior a 35 voltios en un ácido apropiado.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado además porque el material pigmentario es depositado electro-líticamente a partir de un baño que contiene una sal de cobalto, estaño, níquel o cobre, o mezclas de estas sales.

25 9ª.- Un procedimiento para la producción de un

artículo de aluminio anodizado y coloreado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 ENE. 1976

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

23-12-75

PBG.

- 37 -

FIG. 1

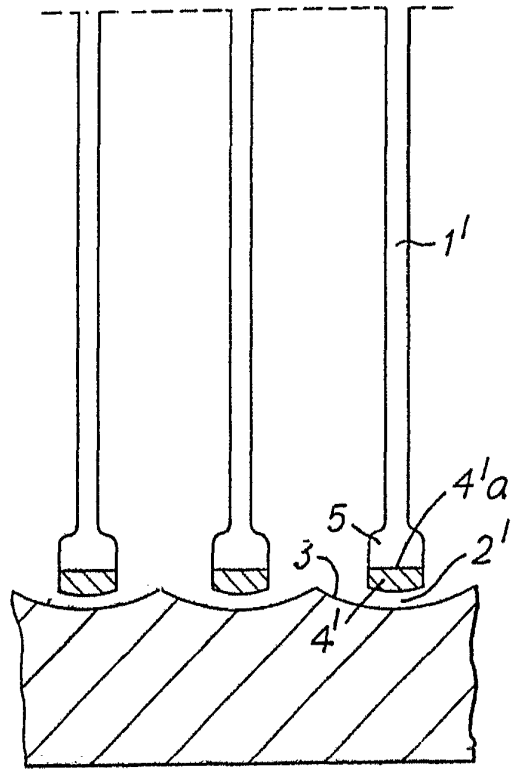
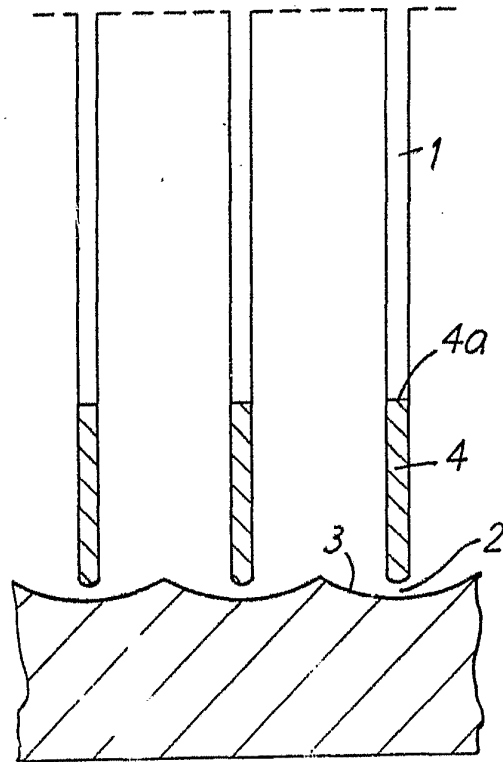


FIG. 2



Handwritten signature
ALCAN RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED