

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	19 A1
	21	482.403	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		11-7-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedida al Registro de acuerdo con lo que figura en la presente memoria y a su contenido de la memoria adjunta.

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D 11/08, 11/14	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE COLORACION POR VIA ELECTROLITICA DE UNA PIEZA DE ALUMINIO O DE ALEACION DE ALUMINIO.

71 SOLICITANTE (S)
RONAIN, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
C/Iturrama, 23 - PAMPLONA - (Navarra).

72 INVENTOR (ES)
D. DIONISIO RODRIGUEZ MARTINEZ.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se relaciona con un procedimiento de coloración por vía electrolítica para la producción de piezas de aluminio o de aleación de aluminio coloreadas, de utilidad en arquitectura y dotadas de un recubrimiento superficial que satisface las normas para la concesión de la marca de calidad EURAS EWAA (European Anodisers and European Wrought Aluminium Association).

Como ya es conocido en la técnica del anodizado en general de aluminio y sus aleaciones, la formación de la película porosa de óxido de aluminio sobre dicho metal y aleaciones del mismo, se debe a la acción simultánea de oxidación y disolución por parte del electrolito. También se sabe que la oxidación viene condicionada por los parámetros eléctricos y por la conductividad del electrolito, mientras que la disolución se encuentra directamente relacionada con la concentración del electrolito y con la temperatura de éste último, la cual depende a su vez de la energía eléctrica aportada por efecto Joule.

Consecuentemente, los valores de dichos parámetros, tales como: concentración, densidad de corriente, tensión, conductividad, temperatura, eficacia en la disipación del calor producido por efecto Joule, uniformidad de la distribución de corriente sobre la carga a anodizar, etc., han de ser mantenidos dentro de unos límites precisos.

Hasta el presente, el anodizado de aluminio y sus aleaciones ha sido realizado empleando dos tipos de electrolito, uno compuesto de ácido sulfúrico y otro compuesto de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido oxálico.

A continuación sólo se hará referencia al electrolito compuesto por la mezcla de dichos ácidos, por ser el electrolito utilizado en el procedimiento de la presente invención.

La tecnología convencional de anodizado de aluminio y sus aleaciones con dicho electrolito de ácido sulfúrico y ácido oxálico, utiliza una concentración de ácido sulfúrico libre inferior a 225 gr/l, una concentración de ácido oxálico comprendida entre 10 y 20 gr/l, una temperatura del baño de hasta 24°C, una densidad de corriente de 1,2 a 1,8 amperios/dm<sup>2</sup> y una relación entre el volumen de baño y la intensidad de corriente del orden de 2-3.

Aún reconociendo que bajo estas condiciones la tecnología convencional proporciona buenos resultados en el anodizado del aluminio, exige sin embargo una perfecta sujeción de las piezas a tratar que, para el caso de perfiles, requiere como mínimo dos puntos de sujeción los cuales sirven además para el paso de la corriente. Por otra parte, y para lograr una perfecta evacuación del calor producido durante el proceso y para conseguir una uniformidad de temperatura sobre toda la superficie de las piezas, la tecnología convencional exige una distribución de las piezas a anodizar preferentemente sobre un plano y el no sobrepasar la relación de dos a tres entre el volumen del baño en litros y la intensidad total aplicada en amperios. Todo esto limita la capacidad de producción de una línea de anodizado convencional. A su vez, la densidad de corriente empleada hasta ahora limita también dicha capacidad de producción.

Otro condicionamiento de la capacidad de producción con la tecnología anterior reside en el rendimiento electrolítico del proceso expresado por la relación entre el peso total de la película de óxido que queda sobre la pieza a anodizar y el peso real de óxido total formado, el cual y según el principio de Faraday es función de la cantidad de corriente aportada, siendo la diferencia entre estos dos pesos de óxido la cantidad

disuelta en el baño durante el proceso.

En la práctica, y según la tecnología convencional, dicho rendimiento se sitúa alrededor del 65% (según describen Walter Hubner y Carl Th. Speiser en "Die Praxis der Anodischen Oxidation des Aluminiums" editado el 3 de Agosto de 1977, página 140).

Como es sabido en la coloración electrolítica de aluminio anodizado, se emplea un electrolito, preferentemente ácido, que contiene una o varias sales metálicas similares a las utilizadas en los electrolitos empleados en los procesos de electrodeposición. Mediante la aplicación de una corriente alterna, se produce la deposición del metal correspondiente al o los cationes de las sales presentes en el electrolito. Estas partículas metálicas depositadas son las responsables de la coloración subsiguiente. Dicha deposición se produce de una forma sorprendente ya que, como es sabido, si se empleara una corriente alterna en un proceso convencional de electrodeposición, ésta última no se llevaría a cabo ya que, como es evidente, la deposición producida durante la fase en la cual la pieza tiene una polaridad negativa, se disolvería en la fase de polaridad contraria. Sin embargo, esto no sucede en el caso de aplicar dicha corriente alterna cuando el proceso se realiza sobre piezas de aluminio que previamente han sido anodizadas. Ello se debe a que la capa no porosa de la película anódica (denominada comúnmente capa barrera o capa dieléctrica) tiene caracter semiconductor, en el sentido de permitir un mayor paso de corriente cuando la polaridad de la pieza de aluminio es positiva. Con ello se ve favorecido el efecto de deposición en relación con el de disolución, siendo el balance final el de la producción de un depósito de partículas metálicas.

En la técnica convencional de la coloración

electrolítica, se presentan los siguientes inconvenientes:

5 1).- La uniformidad del color está íntimamente relacionada con la cantidad de partículas metálicas depositadas y existirá tanta mayor uniformidad cuanto menor sea la diferencia de estructura y de características eléctricas de la película anódica correspondientes a las partes de la pieza más accesibles y más ocultas.

10 En la práctica se consigue reducir las anteriores diferencias separando convenientemente las piezas a tratar con el fin de que el efecto de disolución del baño de anodizado sea lo mas uniforme posible. Esto a su vez trae como consecuencia una disminución de la cantidad de piezas a tratar en el coloreado con relación a la capacidad del anodizado propiamente dicho.

15 2).- Para conseguir una uniformidad de color en las partes mas ocultas, el proceso exigiría aumentar la tensión aplicada para favorecer la deposición en dichas partes mas ocultas. Por otro lado, como se emplean preferentemente electrolitos ácidos existe, debido a la disociación de dichos ácidos, la presencia de protones de igual carga que los cationes metálicos y  
20 con mayor movilidad que éstos últimos. La deposición de dichos protones provoca la formación de hidrógeno naciente que tiende a disolver la capa barrera debilitando su espesor con el subsiguiente riesgo de debilitar igualmente el anclaje de la película anódica sobre el metal de base, incluso hasta límites que pueden provocar el desconchado de la capa anódica ("spalling").  
25

30 Por la misma razón que en el caso anterior, esto obligaría a una mayor separación de las piezas para no verse obligado a aumentar la tensión aplicada. Asimismo, y en la práctica éste inconveniente se traduce en una disminución de la capacidad de producción de la línea de coloreado.

3).- La tecnología de la coloración electro-  
lítica, que como ya se dijo anteriormente es la aplicación de los  
electrolitos convencionales de electrodeposición, está limitada  
a aquellos electrolitos que por su conductividad y acidez no exi-  
5 jan la aplicación de tensiones altas, por los inconvenientes ya  
mencionados en el apartado anterior.

Según la presente invención, los inconvenien-  
tes de la técnica anterior son superados mediante la realización  
del proceso de coloración de acuerdo con las siguientes fases:

10

- (a).- Un anodizado especial;
- (b).- Un segundo anodizado; y
- (c).- Una coloración.

15

El primer anodizado (a) se realiza bajo unas  
condiciones operativas diferentes a las convencionales para con-  
seguir, en combinación con una disposición especial geométrica  
de las piezas a tratar, unos resultados sustancialmente superiores  
a los logrados por la técnica convencional del anodizado de alumi-  
nio.

20

Esta primera etapa del procedimiento de la in-  
vención, se caracteriza por el empleo de las siguientes condicio-  
nes: concentración de ácido sulfúrico: 120-140 gr/l; concentra-  
ción de ácido oxálico: 20-35 gr/l; temperatura del baño: hasta  
27°C; densidad de corriente: 0,7-1,2 amperios/dm<sup>2</sup>; relación entre  
el volumen de baño y la intensidad total de corriente: 1-2.

25

Con la realización del anodizado de la prime-  
ra etapa bajo las condiciones arriba señaladas se consiguen las  
siguientes ventajas en relación con la tecnología convencional:

30

(1). Aumento del rendimiento electrolítico  
hasta un valor del 90-95% aproximadamente, lo cual comporta un  
ahorro de energía del orden de 20 a 30%;

(2). Reducción de la relación entre el volumen del baño en litros y la intensidad de corriente en amperios, a valores comprendidos entre 1 y 2, preferentemente a valores próximos a 1. Esta ventaja, unida a la disposición geométrica en tresbolillo de las piezas a anodizar, permite en la práctica un aumento de la capacidad de producción superior al doble con respecto a la capacidad de las plantas convencionales; y

(3). Según la primera etapa de anodizado del procedimiento de esta invención, al trabajar con densidades de corriente mas bajas y debido a la uniformidad de la formación de la película de óxido, sólo es suficiente un punto de contacto eléctrico en el caso del anodizado de perfiles, con lo que se reduce la mano de obra sustancialmente y con ello el coste de fabricación.

Una vez realizada la primera fase de anodizado, bajo las condiciones anteriormente indicadas, se lleva a cabo la segunda fase de anodizado, cuya finalidad puede explicarse como sigue:

A pesar de que el anodizado de la primera etapa produce una uniformidad de película (entre las partes mas ocultas y las mas accesibles) superior a la transferida por la tecnología habitual de anodizado, existen algunas diferencias de características eléctricas de la capa barrera entre ambas zonas. Estas diferencias se anulan mediante el segundo anodizado de la invención, consistente en el empleo de un electrolito similar al utilizado en la primera fase de anodizado, diferenciandose de ese electrolito en que tiene una concentración sensiblemente inferior (pH superior a 0,8) con el fin de reducir al máximo su poder de disolución y no deteriorar así la estructura de la parte porosa de la película anódica.

Por otro lado, el segundo anodizado del procedimiento de esta invención se realiza con corriente continua de media o de onda completa, del orden de 40 a 56 voltios, preferentemente de 40 a 50 voltios de tensión de pico. La finalidad de la aplicación de estas tensiones es la de aumentar el espesor de la placa barrera y, mediante un efecto de autorregulación, igualarlo entre las distintas zonas (accesibles y ocultas) de las piezas. La igualación de la película permite, en la fase de coloreado, el obtener una coloración homogénea. Asimismo, el aumento del espesor de la capa barrera permite trabajar con una mayor seguridad al reducir el riesgo del efecto nefasto de la deposición de protones en la ulterior fase de coloración, al mismo tiempo que disminuye el poder de disolución electrolítica en la fase en la cual el aluminio tiene polaridad positiva.

Otra ventaja consecuente del segundo anodizado del procedimiento de la invención es que en la fase de coloración se puede emplear una mayor gama de electrolitos que por los sistemas convencionales de coloración no tenían aplicación en este campo, con lo que en el futuro se abre una posibilidad de conseguir nuevos colores.

La tercera y última fase del procedimiento de esta invención comprende realizar la coloración de las piezas previamente anodizadas, por electrodeposición en un electrolito a base de ácido sulfúrico y de un compuesto de un metal elegido del grupo formado por níquel, cobalto, cobre, estaño, cadmio o aleaciones de los anteriores, empleando corriente alterna pura, simétrica, sinusoidal, a una tensión de pico de 49 a 64 voltios, con preferencia de 53 a 59 voltios aproximadamente.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de coloración por via electrolítica de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, previamente sometida a oxidación anódica, en cuyo procedimiento se realiza la codeposición de por lo menos un metal del grupo formado por níquel, cobalto, cobre, estaño, cadmio y aleaciones de los anteriores; caracterizado porque comprende las etapas de:

(a) someter dicha pieza de aluminio o de aleación de aluminio a un primer anodizado en masa;

(b) someter la pieza anodizada resultante a un segundo anodizado en un electrolito compatible con el empleado en la primera etapa (a) de anodizado, compuesto principalmente de ácido sulfúrico, aplicando tensiones superiores a las usadas en el primer anodizado, y efectuándose este segundo anodizado a un pH de electrolito superior a 0,8, con una densidad de corriente continua de 1 amperio/dm<sup>2</sup> aproximadamente, durante un tiempo inferior a 3 minutos aproximadamente, preferentemente entre 2 y 3 minutos; y

(c) someter la pieza resultante a un coloreado por electrodeposición en un electrolito a base de ácido sulfúrico y de un compuesto de un metal del grupo formado por níquel, cobalto, cobre, estaño, cadmio o aleaciones de los anteriores, empleando corriente alterna pura simétrica sinusoidal, a una tensión de pico de 49 a 64 voltios, con preferencia 53 a 59 voltios aproximadamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el primer anodizado (a) se emplea un electrolito de ácido sulfúrico y ácido oxálico con una concentración de 120-140 gr/l de sulfúrico 6 20-35 gr/l de oxálico, una densidad de corriente de 0,7 a 1,2 amperios por dm<sup>2</sup> y una temperatura de

hasta 27°C aproximadamente.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la tensión en el primer anodizado es de corriente continua.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la tensión en el segundo anodizado (b) es de 30-40 voltios de corriente continua, preferentemente 30 a 35 voltios.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las piezas de aluminio a anodizar y a colorear se disponen en una configuración geométrica de tresbolillo.

15 6.- Procedimiento de coloración por vía electrolítica de una pieza de aluminio o de aleación de aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, ABR. 1980

RONAIN, S.A.

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y FORNIO

D. P. Firmado: J. Suarez [Firma]