

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 118773

Int. Cl. C 23 b 9/02 Kl. 48a-9/02

Patentsøknad nr. 170.155 Inngitt 17.X 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 18.IV 1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 9.II 1970

Prioritet begjært fra: -

Fémipari Kutató Intézet,
Fehérvári ut 144, Budapest XI, Ungarn.

Oppfinnere: Pál Csokán, Semmelweis utca 4, Budapest V og
Endre Szontagh, Bogdánfy utca 3, Budapest XI,
Ungarn.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av direktefarvede oxyd-
overtrekk på aluminium eller aluminiumlegeringer ved
anodisk oxydasjon.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling
av direktefarvede oxydovertrekk med flere forskjellige farvetoner
på aluminium og aluminiumlegeringer ved anodisk oxydasjon.

Den dekorative og korrosjonsbeskyttende overflatebehandling av
halvfabrikata eller strukturelementer på aluminiumbasis og som an-
vendes for arkitektoniske og andre utendørs formål, utføres som
regel ved hjelp av anodisk oxydasjon. Aluminiumet eller legeringer
derav blir anodisk oxydert i et svovelsyrebad med likestrøm eller
vekselstrøm, og de farveløse oxydovertrekk blir så behandlet med
uorganiske pigmenter eller organiske farvestoffer ved neddykking
eller på annen måte. De organiske farvestoffer eller uorganiske
pigmenter har imidlertid bare en liten varbestandighet og lysekthet,
og i tillegg er den oppnåelige farvning i betraktelig grad avhengig

av tettheten og porøsiteten til det på forhånd utviklede oxydskikt på aluminiumoverflaten. En jevn, flekkfri farvning kan således bare fåes ved hjelp av en teknisk komplisert fremgangsmåte og med høye omkostninger.

I den senere tid er fremstillingen av direktefarvede oxydovertrekk kommet mer i forgrunnen da motstandsevnen til slike overtrekk er bedre sammenlignet med de anodisk oxyderte aluminiumovertrekk som siden behandles med farvestoffer. Fremstillingen av direktefarvede oxydovertrekk er blant annet beskrevet i britiske patenter nr. 962048 og 973391 og i US patent nr. 3031387. Fellestrekket for disse fremgangsmåter består i at den anodiske behandling gjennomføres ved en temperatur mellom 20 og 55°C i et slikt elektrolyttbad som i tillegg til litt svovelsyre inneholder en større konsentrasjon av en aromatisk sulfonsyre, f.eks. sulfofthalsyre eller sulfosalicylsyre. De anvendte bad kan også inneholde andre tilsetningsstoffer, f.eks. tilsetningsstoffer som hindrer spaltningen av de aromatiske sulfosyrer. Istedenfor svovelsyre benyttes i flere tilfeller også metallsulfater som er helt eller delvis vannoppløselige. Den anodiske behandling gjennomføres i hvert tilfelle i nærvær av sulfat og med en likestrøm med en spenning av 50 - 120 volt. De forskjellige spenninger gir forskjellige farvetoner. Istedenfor likestrøm kan også vekselstrøm benyttes. Den anodiske behandling varer i 20 - 65 minutter. De ved hjelp av de kjente fremgangsmåter fremstilte, direktefarvede oxydovertrekk har den ulempe at de vanlige, markedsførte aluminiumtyper hovedsakelig får overtrekk med en gråsort hhv. sortbrun farvetone. Varmere farvetoner kan bare oppnåes i forbindelse med aluminiumlegeringer med en spesiell sammensetning og varmebehandling. Som legeringsmetaller for aluminium kan mangan, nikkel, sink, magnesium, krom eller silicium anvendes. På grunn av de kjente fremgangsmåter kan det fastslåes at det på overflaten til et vanlig markedsført aluminium ikke kan oppnåes ønskede varmere farvetoner ved anodisk oxydasjon med likestrøm eller vekselstrøm.

Foreliggende oppfinnelse tar derfor sikte på fremstilling av varige farve- og lysekte og overfor atmosfærisk påvirkning korrosjonsmotstandsdyktige oxydovertrekk med harmonisk farvevirkning på overflaten av metallisk aluminium av vanlig handelskvalitet, hvorved de for tiden foreliggende arkitektoniske krav til konstruksjonsmaterieell tilfredsstilles.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av direktefarvede oxydovertrekk på aluminium eller aluminiumlegeringer ved anodisk oxydasjon under anvendelse av likestrøm eller vekselstrøm innenfor spenningsområdet 40 - 100 volt, og fremgangsmåten er særpreget ved at den anodiske oxydasjon utføres i et bad inneholdende 1 - 8 % maursyre, 1 - 8 % sulfosalicylsyre og 0,5 - 2,0 % hydrokinon idet resten er vann.

Ved foreliggende fremgangsmåte sikres fremstilling av oxydovertrekk med en hvilken som helst varm farvetone innenfor det ovennevnte farvetoneområde avhengig av de anvendte spenningsverdier.

Ved foreliggende fremgangsmåte kan 1 - 30 μ tykke, farve- og lysekte overtrekk fremstilles både med likestrøm og vekselstrøm i løpet av 1 - 30 minutter. Avhengig av grunnmetallets kvalitet vil skiktens hårdhet være $HV = 200-450 \text{ kp/m}^2$ mens deres mekaniske egenskaper vil tilfredsstille de praktiske krav. Den påfølgende kaldbehandling (moderat dyptrekking, bøyning) av de med tynne skikt overtrukne aluminiumplater kan gjennomføres uten at overtrekket beskadiges. De med likestrøm hhv. vekselstrøm fremstilte oxydovertrekk har forskjellig porøsitet. De med likestrøm fremstilte overtrekk er praktisk talt porefrie mens de med vekselstrøm fremstilte overtrekk har en lav porøsitet. For å tette igjen porene ved en etterbehandling av overtrekkene foretrekkes det å benytte en impregnering med ufarvede lakkopløsninger.

De forskjellige utførelsesformer av foreliggende fremgangsmåte er i alminnelighet avhengige av de forskjellige verdier for den anvendte cellespenning. Cellespenningen ble trinnvis innstilt med en forskjell på 10 volt mellom hvert trinn. Hvert spenningsstrinn tilsvarte et godt reproducerbart oxydovertrekk med forskjellig farve hhv. forskjellig farvetone. Ved å utføre denne anodiske behandling med likestrøm var strømtettheten i de første minutter høyst 10 - 15 A/dm^2 . Derpå sank, etterhvert som oxydasjonen skred frem, strømtettheten først til 4 - 5 A/dm^2 og så senere trinnvis til under 1 A/dm^2 . Den lavere strømtetthet inntil minste verdien var blitt nådd indikerer samtidig også avslutningen av den anodiske behandling da det ved de lavere verdier for strømtettheten bare finner sted en nærmest ubetydelig videre økning av skiktets tykkelse. Det er i alminnelighet ikke nødvendig å regulere strømmen under den anodiske behandling.

Anvendelsesteknisk sett er det en viktig fordel i forbindelse med foreliggende fremgangsmåte at også vekselstrøm kan anvendes for den anodiske behandling. Ved anvendelse av vekselstrøm gjennomføres oxydasjonen med en trinnvis cellespenning på samme måte som med likestrøm, inntil strømtettheten etter å ha nådd en maksimal begynnelsesverdi er sunket til grenseverdiene 5 - 7 A/dm². Det oxydskikt som fåes ved oxydasjon med vekselstrøm, har som regel en varmere farvetone (gyllengul-gyllenbrun, bronsefarvet-rödbrun-mörkebrun-brunaktig-sort). Ifölge foreliggende fremgangsmåte kan det fåes et vesentlig bredere farveutvalg enn ved kjente fremgangsmåter ved å variere grunnmetallets kvalitet, typen av den oxyderende ström, elektrolysebadets temperatur og cellespenning og dessuten oxydasjonstiden. Farveskalaens mangfoldighet forhöyes også ved at det under visse reaksjonsforhold i et elektrolysebad med lavere konsentrasjon lettere dannes overtrekk med en gråaktig farvetone mens det i konsentrerte oppløsninger for det meste dannes overtrekk med en rödbrun farvetone.

De fordeler som er forbundet med foreliggende fremgangsmåte, kan oppsummeres som følger:

1. Ved anvendelse av vanlig utstyr for anodisk oxydasjon kan ved foreliggende fremgangsmåte direktefarvede oxydovertrekk i en rekke farvetoner fremstilles meget ökonomisk med reagenser uten at omkostningene i forbindelse med de nödvendige reagenser og strömbehovet er större enn for kjente fremgangsmåter.

2. Den tid som er nödvendig for utvikling av overtrekket, kan reduseres til bortimot halvparten eller ennu lavere. Derved forhöyes anodiseringsutstyrets kapasitet betraktelig.

3. Produktiviteten og ökonomien forbedres begge ved at som fölge av at den vanlige påfölgende farvning avskaffes, blir tre i forbindelse med kjente fremgangsmåter vanlige behandlingstrinn overflödige.

4. Med det samme utstyr kan både vekselström og likeström anvendes for den anodiske oxydasjon.

5. De önskede farvetoner for aluminiumkonstruksjonsmaterialer kan fremstilles ved å benytte aluminium av vanlig handelskvalitet, d.v.s. det kreves ved den anodiske behandling ikke konstruksjonsmaterialer på aluminiumbasis som er blitt utsatt for en spesiell varmebehandling eller legert.

6. Stabiliteten til det i forbindelse med foreliggende fremgangsmåte anvendte bad blir, i forhold til de for lignende formål anvendte kjente farvebad, vesentlig forhøyet på grunn av den anvendte stabilisatorstilsetning, og oppløsningen viser ingen rødaktig misfarvning eller spaltning.

7. Ved å forandre spenningsskalaen kan ønskede farvevirkninger frembringes.

EKSEMPEL 1

Det arbeidsstykke som skulle utsettes for anodisk oxydasjon, ble på kjent vis avfettet ved en temperatur av 80 - 90°C i en 10 - 15 % natriumhydroxydoppløsning eller i en løsning som inneholdt et overflateaktivt middel, befridd for oxydskiktet og spylt med vann, og eventuelle lutrester ble så nøytralisert med en 1:1 fortynnet salpetersyreoppløsning. Etter gjentatt spyling med vann ble den direktefarvende anodiske oxydasjon gjennomført ved værelsetemperatur.

Etter at den anodiske oxydasjon var avsluttet, ble arbeidsstykket vasket med rikelig vann og så tørket, fortrinnsvis med en varm luftstrøm. Den overtrekkende hhv. poretetende etterbehandling av gjenstander som vil bli utsatt for atmosfæriske påvirkninger utendørs, ble utført ved hjelp av metning med en farveløs kunstharpikslakk-oppløsning med etterfølgende tørking. For gjenstander som skal anvendes innendørs, kan dette lakkovertrekk utelates.

Aluminium med en renhet av 99,5 - 99,99 % ble anodisk oxydert med likestrøm i et elektrolysebad som inneholdt 3% maursyre, 5 % sulfosalicylsyre og 0,5 % hydrokinon. Cellespenningen ble innstilt på mellom 50 og 80 volt. For å utvikle tynnere skikt (10 - 15 μ) ble den oxyderende behandling utført i 10 - 15 minutter, mens det for utvikling av tykkere skikt (15 - 30 μ) ble benyttet 15 - 30 minutter.

Avhengig av den anvendte cellespenning hadde det dannede oxydovertrekk følgende farvetoner:

50 V	60 V	70 V	80 V
gyllenbrun	messingfarvet	grålig bronsefarvet	oljebrun

Ved å utføre den anodiske behandling under samme betingelser, men i løpet av kortere tid (1 - 2 minutter), hadde de frembragte oxydovertrekk følgende farvetoner avhengig av den anvendte cellespenning:

50 - 60 V

70 - 80 V

blekgyllen med perlemorsglans

blekgyllen

Det ovennevnte forsök ble gjentatt med den forandring at elektrolysebadet utelukkende inneholdt 3 - 5 % maursyre. Etter tilkobling av strømmen utviklet det seg ved en varierende strömtetthet et farvelöst, tynt oxydskikt på grunnmetallets overflate. Ved videre anodisk behandling viste lokale korrosjonsflekker og på enkelte steder en brun misfarvning seg på grunnmetallet. I tillegg til disse brune oxydsteder på grunnmetallet dannet det seg intet direktefarvet oxyd-overtrekk selv etter lengre behandling. Under forsöket ble likeströmspenningen variert mellom 10 og 90 volt. Det ble ikke observert noen vesentlige forskjeller for de forskjellige celledensiteter. Ved de høyeste verdier for celledensiteten ble elektriske gjennomslag langs arbeidsstykkets kanter observert.

Forsöket ifölge eksempel 1 ble gjentatt med den forskjell at et elektrolysebad med 3 - 5 % sulfosalicylsyre, men uten tilsetning av maursyre og hydrokinon, ble anvendt. Ved å bruke likeström med en spenning av 10 - 90 volt ved værelsetemperatur dannet det seg kort tid etter tilkobling av strømmen et tynt, kompakt, farvelöst oxydskikt på aluminiumoverflaten. Dette var det såkalte sperreskikt. Som fölge av dette skikts sperrevirkning sank strömtettheten, også ved den maksimale celledensitet, i løpet av kort tid til en minsteverdi av 0,1 - 0,2 A/dm², og det forekom praktisk talt ingen oxyddannelse.

Forsöket ifölge eksempel 1 ble gjentatt, men det ble som elektrolysebad anvendt en vandig opplösning inneholdende 3 - 5 % sulfosalicylsyre og 0,5 % hydrokinon. Ved anvendelse av likeström med en spenning av 10 - 90 volt dannet det seg ved værelsetemperatur kort etter tilkobling av strømmen et oxydsperreskikt på samme måte som i det foregående forsök. Dette skikt bevirket at strömtettheten sank til en minsteverdi. Etter at det farveløse sperreskikt var blitt dannet, forekom ingen videre oxyddannelse.

Ved det ovennevnte forsök deltar ikke hydrokinonet i strömleningen, men tjener som badstabilisator. Badoppløsninger uten hydrokinon misfarves etter kort bruk og får en brunröd färv som fölge av omsetningsproduktene fra de aktive bestanddeler. I nærvær av hydrokinon beholder den oxyderende elektrolytt sin opprinnelige blekgule färv selv etter lengre driftstid, og det dannes ingen spaltningsprodukter i opplösningen som forstyrrer den anodiske oxydasjon.

EKSEMPEL 2

Det ble benyttet samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med den forskjell at den anodiske behandling ble utført med vekselstrøm ved en celledspenning av 50 - 80 volt. Den anodiske behandling ble ved fremstilling av tynnere skikt utført i løpet av 10 - 15 minutter og for tykkere skikt i 15 - 30 minutter.

Det fremstilte oxydovertrekks farvetone var, avhengig av celledspenningen, som følger:

50 V	60 V	70 V	80 V
gyllengul	gulbrun	bronseröd	brunsort

Forsöket ble gjentatt, men med den forskjell at den anodiske behandling bare strakte seg over 1 - 2 minutter. Det dannede oxydovertrekk hadde følgende farvetoner:

50 - 60 V	70 - 80 V
blekgyllen med rödtone	blek antikkgyllen

Forsöket ifölge eksempel 2 ble gjentatt, men det ble benyttet en vandig opplösning inneholdende 3 - 5 % maursyre som elektrolysebad. Ved anvendelse av vekselström innen spenningsområdet 10 - 120 volt dannet det seg ved værelsetemperatur i løpet av en svært kort tid etter tilkobling av strömmen et farvelöst oxydsperreskikt på aluminiumoverflaten. På grunn av sperrevirkningen sank strömtettheten raskt, og det forekom ingen videre utvikling av oxydskiktet. Lignende resultat viste seg også ved å utföre det ovennevnte forsök med vekselström i fravær av maursyre i et elektrolysebad som inneholdt 3 - 5 % sulfosalicylsyre hhv. 3 - 5 % sulfosalicylsyre og 0,5 % hydrokinon.

EKSEMPEL 3

En aluminiumlegering, AlMg 4 eller AlMg 5, ble anodisk behandlet i en opplösning inneholdende 3 % maursyre, 5 % sulfosalicylsyre og 0,5 % hydrokinonblanding. Celledspenningen ble alt etter den önskede farvetone variert mellom 40 og 80 volt. Ved anvendelse av likeström ble det benyttet en behandlingstid av 10 - 15 minutter mens det ved vekselström ble benyttet en behandlingstid av 10 - 30 minutter.

Det fremstilte oxydovertrekk viste, avhengig av celledspenningen hhv. anvendelsen av likeström eller vekselström, følgende farvetoner:

Likeström				
40 V	50 V	60 V	70 V	80 V
lys	middels	mörk	kaffebrun	matt mörkebrun

Vekselström

50 V	60 V	70 V	80 V
antikkgyllen	lys bronsefarve	rödbrun	sjokoladebrun

EKSEMPEL 4

En aluminiumlegering av kvalitet AlMgSi 0,5, AlMgSi 1 eller AlMgSi 2 ble anodisk behandlet med det samme elektrolysebad som ble benyttet i eksempel 1. Likeström eller vekselström ble, avhengig av den ønskede farvetone, anvendt innenfor spenningsområdet 50 - 80 volt. Behandlingstiden utgjorde ved fremstilling av tynnere skikt 10 - 15 minutter mens det ved fremstilling av tykkere skikt ble benyttet en behandlingstid av 15 - 30 minutter. Det fremstilte oxyd-overtrekks farvetone var, avhengig av den anvendte celledspenning hhv. anvendelsen av likeström eller vekselström, som følger:

Likeström

50 V	60 V	70 V	80 V
lys "khaki"-farvet	mørk	mørkegrå	mørk olivengrønn

Vekselström

50 V	60 V	70 V	80 V
gulbrun	bronsefarvet	tobakksbrun	sjokoladebrun

EKSEMPEL 5

En aluminiumlegering av kvaliteten AlCuMg ble anodisk behandlet i et elektrolysebad med samme sammensetning som i eksempel 1. Avhengig av de ønskede farvetoner ble det benyttet likeström hhv. vekselström med en celledspenning som varierte mellom 60 og 80 volt. Behandlingstiden var 10 - 15 minutter.

Avhengig av anvendelsen av likeström eller vekselström hhv. den anvendte celledspenning hadde det fremstilte oxyd-overtrekk følgende farvetoner:

Likeström

60 V	70 V	80 V
gyllengul	gråbrun	mørk blågrå

Vekselström

60 V	70 V
beige	kaffe-med-melk-brun

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av direktefarvede oxydovertrekk på aluminium eller aluminiumlegeringer ved anodisk oxydasjon under anvendelse av likeström eller vekselström innenfor spenningsområdet 40 - 100 volt, k a r a k t e r i s e r t v e d at den anodiske oxydasjon utföres i et bad inneholdende 1 - 8 % maursyre, 1 - 8 % sulfosalicylsyre og 0,5 - 2,0 % hydrokinon idet resten er vann.
2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en oxydasjonstid av 1 - 30 minutter.
3. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den anodiske oxydasjon utföres ved værelsetemperatur.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 973.391