

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 145 465

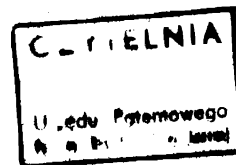
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 09 18 (P. 261 444)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 23

Opis patentowy opublikowano: 89.05.31



Int. Cl.⁴ C25D 11/12

Twórcy wynalazku: Piotr Tomassi, Danuta Koźmińska, Janusz Hołownia

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa (Polska)

SPOSÓB BARWIENIA ALUMINIUM

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia aluminium, który może znaleźć zastosowanie do trwałego, dekoracyjnego wykończenia elementów aluminiowych, używanych w budownictwie, motoryzacji, elektronice, gospodarstwie domowym i innych dziedzinach zastosowań. Sposób polega na elektrochemicznej obróbce anodowej. Znany jest z opisu patentowego nr 30 591 sposób wytwarzania dających się barwić warstw na powierzchni aluminium i stopów aluminiowych. Sposób polega na obróbce elektrolitycznej w kąpielach zawierających sole tytanu, cyrkonu lub toru i charakteryzuje się stosowaniem kąpeli o pH od 1 do 3,5. Kąpiel zawiera aniony kwasu chromowego, które uzyskuje się przez dodawanie kwasu chromowego, trójtlenku chromu lub kwaśnych chromianów i ewentualnie aniony kwasu organicznego wprowadzane do kąpeli przez dodawanie kwasu organicznego albo jego kwaśnych soli. Ta znana technologia nosi nazwę utleniania anodowego.

Wytwarzane metodą utleniania anodowego warstewki tlenkowe na powierzchni aluminium posiadają doskonałe własności adsorpcyjne. Cecha ta jest szeroko wykorzystywana do barwienia wyrobów aluminiowych przez zanurzenie świeżo poanodowanych wyrobów w roztworze odpowiedniego barwnika organicznego. Wadą tej metody jest stosunkowo niska trwałość uzyskanego zabarwienia gdyż pod wpływem światła większość kolorów dość szybko płowieje, często aż do całkowitego odbarwienia. Prowadzone są intensywne badania nad metodami barwienia aluminium o zwiększonej trwałości wykończenia.

Znane są różne sposoby trwałego barwienia aluminium, np. z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 639 221, 3 658 665, 3 669 855, 3 836 439, 3 945 895, 3 977 948, 4 043 880, z opisów patentowych RFN nr nr 1 796 278, 2 116 251, 2 407 860, 2 520 955, z opisów patentowych francuskich nr nr 2 034 789, 2 318 246 i z opisu patentowego brytyjskiego nr 1 466 708. Z szeregu technologii niektóre znalazły zastosowanie przemysłowe. Znane jest anodowanie szarobarwne, polegające na wytwarzaniu na powierzchni aluminium zabarwionych warstewek tlenkowych przez obróbkę anodową w elektrolitach zawierających zwykle dwuzasadowe kwasy organiczne. Wadą tej metody jest wysoki koszt kąpeli i duże zużycie energii, związane z koniecznością stoso-

wania wysokich napięć elektrolizy wynoszących od 60 do 120 V. Gama uzyskiwanych kolorów ogranicza się tylko do różnych odcieni brązu i szarości. Znane jest nasycające świeżo wytworzonej bezbarwnej powłoki tlenkowej odpowiednio dobranymi solami nieorganicznymi. Z grupy tej do przemysłowego zastosowania weszła tylko metoda barwienia anodowych powłok tlenkowych na kolor złoty w roztworze soli żelaza.

Znane jest barwienie elektrochemiczne, polegające na obróbce świeżo poanodowanych wyrobów w elektrolicie, zawierającym jony metali, najczęściej cyny, miedzi lub niklu. Obróbkę prowadzi się prądem zmiennym 50 Hz o napięciu 12 - 18 V. Redukowany w cyklu katodowym metal osadza się na dnie porów powłoki tlenkowej i nadaje trwałe zabarwienie powierzchni aluminium. Gama kolorów w tym przypadku ogranicza się zwykle do czarnego i różnych odcieni brązu. Wadą dwóch ostatnich metod jest fakt, że są to operacje dwustopniowe, a więc wymagające oddzielnych urządzeń do anodowania i do barwienia aluminium, co podnosi koszty instalacyjne procesu.

Znany jest z opisu patentowego polskiego nr 134 622 sposób barwienia aluminium polegający na wytwarzaniu powłoki tlenkowej przez elektrochemiczną obróbkę anodową w roztworze kwasu siarkowego i/lub chromowego i/lub szczawowego a następnie poddawaniu powłoki działaniu prądu zmiennego o częstotliwości od około 50 Hz do około 2000 Hz i napięciu od 6 do 24 V w temperaturze od 10°C do 60°C w czasie od 1 do 30 minut w roztworze zawierającym jony Ni, Co, Ag, Cd, Cr, Fe, Pb, Sn, Zn, Mn, Ca, Cu, Mg lub Mo, w dowolnej kombinacji tych jonów lub pojedynczo. Ten znany sposób charakteryzuje się tym, że w roztworze zawarte są ponadto jony PO_4^{3-} i/lub HPO_4^{2-} i/lub H_2PO_4^- w łącznej ilości od 0,01 do 5 gramojonów na dm^3 oraz acetyloaceton w ilości od 0,1 do 100 g/dm^3 . Tym znanym sposobem uzyskano znaczne rozszerzenie gamy kolorów przy dość wysokiej trwałości uzyskanego zabarwienia i dobrej odporności warstwy na uszkodzenia mechaniczne i na działanie korozyjne. Tym znanym sposobem uzyskuje się zbyt małą ilość barw, na przykład nie można uzyskać zieleni "wojskowej".

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu barwienia aluminium opartego na obróbce elektrochemicznej, który będzie przebiegał w jednej operacji i przy małym zużyciu energii i będzie prowadził do uzyskania warstw anodowych w szerokiej gamie kolorów. Celem jest uzyskanie warstw ochronnych trwałych, przy zastosowaniu łatwo dostępnego elektrolitu opartego na kwasie siarkowym. Celem jest uzyskanie większej ilości barw, szczególnie zieleni. Sposób barwienia aluminium, polegający na elektrochemicznej obróbce anodowej prądem o zmiennej polaryzacji, zwłaszcza prądem sinusoidalnie zmiennym o napięciu skutecznym od 5 do 60 V w roztworze zawierającym kwas siarkowy o stężeniu od 10 do 500 g/dm^3 , jony metali Ni i/lub Co i/lub Ag i/lub Cd i/lub Fe i/lub Sn i/lub Mn i/lub Cu i/lub Mo o łącznym stężeniu tych jonów od 0,01 do 100 g/dm^3 , prowadzonej w temperaturze od 10°C do 60°C w czasie od 1 minuty do 60 minut, według wynalazku charakteryzuje się tym, że przedmioty aluminiowe poddawane barwieniu wprowadza się do kąpielii zawierającej ponadto winylosulfonian metalu alkalicznego, zwłaszcza sodowy i/lub kwas p-toluenosulfonowy i/lub kwas izopropylonaftalenosulfonowy i/lub kwas naftalenotrójksulfonowy o łącznym stężeniu tych związków od 0,01 g/dm^3 do 50 g/dm^3 .

Najlepsze wyniki uzyskane z zastosowaniem soli miedzi, srebra, cyny, żelaza, kadmu, niklu i kobaltu. Opracowany proces pozwala w sposób bardzo efektywny, przy zastosowaniu taniego, opartego na kwasie siarkowym elektrolitu oraz przy małym zużyciu energii otrzymać w wyniku jednej operacji elektrochemicznej trwałą powłokę tlenkową o żądanym zabarwieniu, wysokich walorach ochronnych i dekoracyjnych. Między innymi uzyskano warstwy anodowe w kolorze złotym, zielonym, brązowym i czarnym. Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d I. Opracowaną technologię zastosowano do obróbki części aluminiowych ze stopu PA-2, wchodzących w skład sprzętu sportowego. Odtłuszczone i wytrawione detale poddano anodowaniu w roztworze o następującym składzie (stężenie składników w kąpielii podano w gramach na 1 dm^3 roztworu kąpielii): kwas siarkowy - 180; kwas naftalenotrójksulfonowy - 3; siarozan miedzi - 2. Parametry anodowania: prąd sinusoidalnie zmienny 50 Hz - 13 V, 3 A/dm^2 ; temperatura - 25°C; czas - 30 min.

Otrzymano powłokę tlenkową o intensywnie zielonym zabarwieniu i grubości ok. 10 μm .

P r z y k ł a d II. Obróbce anodowej według opracowanego sposobu poddano części aparatury elektronicznej wykonane ze stopu aluminium PA-38. Skład elektrolitu do anodowania był następujący: kwas siarkowy - 200; winylosulfonian sodowy - 5; siarczan kadmowy - 3. Parametry anodowania: prąd sinusoidalnie zmienny 50 Hz, 15 V, 4 A/dm²; temperatura - 30°C; czas - 40 min. Otrzymano powłokę tlenkową o równomiernym, słotym zabarwieniu i grubości około 15 μm.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób barwienia aluminium, polegający na elektrochemicznej obróbce anodowej prądem o zmiennej polaryzacji, zwłaszcza prądem sinusoidalnie zmiennym o napięciu skutecznym od 5 do 60 V w roztworze zawierającym kwas siarkowy o stężeniu od 10 do 500 g/dm³, jony metali Ni i/lub Co i/lub Ag i/lub Cd i/lub Fe i/lub Sn i/lub Mn i/lub Cu i/lub Mo o łącznym stężeniu tych jonów od 0,01 do 100 g/dm³, prowadzonej w temperaturze od 10°C do 60°C w czasie od 1 minuty do 60 minut, z n a m i e n n y t y m, że przedmioty aluminiowe poddawane barwieniu wprowadza się do kąpieli zawierającej ponadto winylosulfonian metalu alkalicznego, zwłaszcza sodowy i/lub kwas p-toluenosulfonowy i/lub kwas naftalenotrójksulfonowy o łącznym stężeniu tych związków od 0,01 g/dm³ do 50 g/dm³.