



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134664

(51) Int. Cl.² C 25 D 11/14

(21) Patentsøknad nr. 740352
(22) Inngitt 04.02.74
(23) Løpedag 04.02.74

(41) Alment tilgjengelig fra 22.08.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.08.76

(30) Prioritet begjært 21.02.73, Spania, nr. 411895

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til elektrolytisk farging av på forhånd anodisk oksyderte gjenstander av aluminium eller aluminium-legeringer.

(71)(73) Søker/Patenthaver IONGRAF, S.A.,
Villava, Navarra,
Spania.

(72) Oppfinner DIONISIO RODRIGUEZ MARTINEZ,
Pamplona, Spania.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Denne oppfinnelse angår en ny fremgangsmåte til ved elektroplettering å farge aluminium eller aluminiumlegeringer hvis overflate tidligere er behandlet ved anodisk oksydasjon.

Uttrykket "aluminium"-skal i det følgende omfatte metallet og dets legeringer, og "anodisert aluminium" omfatter aluminium eller aluminiumlegeringer hvis overflate er behandlet ved anodisk oksydasjon.

Det er kjent en rekke fremgangsmåter til ved elektroplettering å farge aluminium, og blandt disse kan nevnes de som angår den såkalte tottrinns-teknikk: dannelsen av et aluminiumoksyd-sjikt med påfølgende elektrolytisk avsetning av fargede metallforbindelser.

Norsk patent nr. 69 930, som angår denne tottrinns-teknikk, går spesielt ut på bruken av et surt bad ved elektroplettingen, idet det ledes en vekselstrøm gjennom badet, som på den ene side inneholder et eller flere salter av en gruppe bestående av Fe-, Co-, Ni-, Mn- og/eller Cr-salter, og på den annen side en mengde under 10 g/l av et eller flere oppløselige forbindelser av en annen gruppe salter bestående av oppløselige forbindelser av As, Sb, Bi, Se, Te og/eller Sn. Med et bad av denne type har man oppnådd forskjellige bronsefargetoner på aluminiumgjenstandens overflate når fargede forbindelser av metaller så som jern, kobolt, nikkel eller mangan ble avsatt i oksydsjiktets porer. For å utføre den samtidige avsetning av metallene i de to grupper måtte man holde innholdet av As, Sb, Bi, Se og/eller Sn under en viss grense hvis man skulle opprettholde en strømtetthet som kan brukes industrielt.

134664

2

Denne fremgangsmåte er beheftet med forskjellige ulemper. Når elektropletteringsbadet primært inneholder nikkel, bør strømtettheten være så lav som mulig når man skal unngå oppsprekking av oksydsjiktet og andre ulemper; og varigheten av behandlingen bør økes for oppnåelse av en tilfredsstillende farging, hvorved prosessen økonomisk sett blir mindre god og risikoen for gjennomslag øker.

Britisk patent nr. 1 022 927 angår en fremgangsmåte til ved elektroplettering å farge aluminium, hvor en vekselstrøm ledes mellom aluminium og en motelektrode, spesielt en elektrode av retorte-karbon eller gasskarbon, karborundum eller aluminium. Elektropletteringsbadet inneholder en liten mengde av et salt av Ni, Co, Cr, Cd, V, Au, Ag, Fe eller Pb. - Denne fremgangsmåte oppviser de samme ulemper som beskrevet ovenfor.

Fransk patent nr. 2 011 376 angår anvendelsen av en asymmetrisk vekselspenning mellom en anodisert aluminiumgjenstand og en motelektrode nedsenket i et bad inneholdende salter egnet til farging av aluminiumoksydsjiktet.

På den annen side tar fransk patent nr. 2 047 917 sikte på å eliminere de ovennevnte ulemper og å kunne avsette tinn på anodisert aluminium for oppnåelse av farging ved elektrolytisk påføring av tinn, idet patentet beskriver en fremgangsmåte hvor et surt bad inneholdende tinnsalter og et tinnkompleks anvendes med det formål å unngå oksydasjon av toverdug tinn til fireverdug tinn. En vekselstrøm ledes gjennom badet, nemlig mellom aluminium som skal behandles og en motelektrode av tinn eller titan. Badets pH er fortrinnsvis

innen området 0,8-1,5, og strømtettheten kan variere fra 0,2 til 1,0 A/dm², eller den kan endog være høyere enn 1,0 A/dm².

Det er åpenbart at bare spesifikke fargninger av tinnet kan oppnås ved hjelp av denne fremgangsmåte, dvs. bronsefarver med grønnaktig nyanse, som kan gå mot sort.

Den farvning som for tiden forlanges innen bygningsbransjen og av arkitekter, har imidlertid varmere farvetoner som ikke kan oppnås med tinnsaltbadet ifølge det franske patent 2 047 917.

Den foreliggende oppfinnelse tar sikte på å kunne gi overflaten av anodisert aluminium en bronsetone ved avsetning av et eller flere metaller så som Ni, Co og Cd, slik at:

- a) nevnte fremgangsmåte ikke oppviser de nevnte tidligere ulemper;
- b) den farvetone som oppnås er ensartet og tilstrekkelig mørk;
- c) utførelsen av en slik fremgangsmåte er industrielt lønnsom.

For dette øyemed har man funnet frem til en oppløsning som er meget forskjellig fra de som er kjent fra de franske patenter nr. 2 011 376 og 2 047 917, hvorved man overvinner vanskelighetene med å oppnå en tilfredsstillende strømfordeling i de kjente elektropletteringsbad, hvilke vanskeligheter hovedsakelig skyldes den reduserte ledningsevne til slike bad.

For å øke elektropletteringsbadets varmeledningsevne må man anvende en meget lav pH. Denne pH tillater imidlertid ikke avsetning av metaller fra gruppen nikkel, kobolt og kadmium. Denne gruppe vil i det følgende bli kalt den "fundamentale gruppe".

Det ble overraskende funnet, når det galdt å oppnå Ni-, Co- og/eller Cd-elektropletteringsfarvetoner, at et eller flere metaller av den fundamentale gruppe kunne avsettes ved en pH under eller lik 1,8 i nærvær av et eller flere ytterligere metallsalter som er "edlere" enn metallene i den fundamentale gruppe, forutsatt at man anvender en spesiell vekselstrømsspenning.

Hovedidéen var som følger: Da det ved en pH under eller lik 1,8 er umulig å avsette et eller flere metaller fra den fundamentale gruppe på det anodiserte aluminium, foretar man en samtidig avsetning av et eller flere metaller fra den fundamentale gruppe sammen med et eller flere edlere hjelpemetaller, og en del av dette eller disse hjelpemetaller som avsettes på aluminiumoksydsjiktet, gjenopp-
løses.

Hovedvanskeligheten med hovedprinsippet i følge hvilket penetrasjon av ionet eller ionene som skal avsettes, lettes ved bruk av et eller flere hjelpe-kationer, ligger i at hjelpe-kationen avsettes lettere enn det fundamentale kation og foretrekkes. Derfor nyttiggjøres den gunstige virkning av hjelpekationen til det ytterste. Følgelig er det nødvendig å bruke det som tilbøyelig til å redusere virkningen av hjelpekationen i den endelige avsetning.

For å overvinne vanskelighetene som i praksis henger sammen med bruken av et hjelpemetallsalt under de relativt ugunstige avsettingsbetingelser for hjelpemetallet, har man måttet bestemme de nøyaktige driftsbetingelser som tillater nøyaktig reproduksjon av de ønskede fargetoner, slik at:

- a) innflytelsen av den farge som tilsvarende hjelpemetallet, blir så svak og pålitelig som mulig i den erholdte farge; og
- b) en oppløsende virkning av badet med hensyn til det hjelpemetall som er avsatt, oppnås under avsetningen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til ved elektroplettering å farge en gjenstand av aluminium eller en aluminiumlegering som på forhånd er underkastet anodisk oksydasjon, hvor samtidig avsetning av minst ett metall valgt fra gruppen nikkel, kobolt og kadmium sammen med minst ett hjelpemetall utføres ved at det under omrøring påtrykkes en vekselspanning mellom gjenstanden og en motelektrode som er nedsenket i et bad inneholdende saltene av nevnte metaller, og fremgangsmåten er karakterisert ved at vekselspanningen for hver periode i et visst tidsrom er strømløs, at badets pH er under eller lik 1,8, og at badet inneholder minst ett hjelpemetallsalt valgt fra gruppen kobber- eller tinnsalter, hvor konsentrasjonen av hjelpemetallsaltet i badet er under 2,5 g/l, og at badets konsentrasjon av saltet av nikkel, kobolt og/eller kadmium fortrinnsvis er under 200 g/l.

Konsentrasjonen av hjelpemetallsaltet er alltid lavere enn 2,5 g/l, slik at saltets virkning på fargingen vil være minimal.

Den praktiske fargefænningsvirkning som erholdes for konsentrasjoner av hjelpemetallsalt på omkring 10 g/l, er den som tilsvarende hjelpemetallet, spesielt tinn, når dette anvendes.

Det er blitt observert at med denne konsentrasjon, og når det anvendes en ren vekselstrøm og bare hjelpekationet anvendes, og når virkningen av strømmen opphører, så er badets oppløsende virkning på den erholdte avsetning meget viktig, og den farge kan forsvinne fullstendig. Denne virkning reduseres med økende konsentrasjon av hjelpemetall. Virkningen er derfor praktisk talt uten noen betydning når man bruker konsentrasjoner på omkring 10 g/l.

Under de arbeidsbetingelser som velges ved fremgangsmåten i følge oppfinnelsen anvender man konsentrasjoner av hjelpe-metallsalt som er så sterkt redusert som mulig, for å nedsette så langt som mulig forholdet mellom de elementer som avsettes samtidig.

Av ovenstående vil det forstås at det under disse arbeidsbetingelser og for å fremme badets oppløsende virkning på hjelpekationet, er nødvendig, når den nevnte prosess først har begynt og når avsetningen derfor er kommet i gang, å ta hensyn til de tidsperioder hvorunder det ikke går noen strøm.

Følgelig er en ren vekselstrøm ikke egnet for denne fremgangsmåte.

Fortrinnsvis anvendes en symmetrisk vekselspanning som for hver periode er strømløs i et tidsrom svarende til en halv periode.

Egnede pH-betingelser erholdes ved tilsetning av syrer som kan virke på hjelpekationet, med tendens til å eliminere det etter at det er avsatt. Den eliminerende eller oppløsende virkning av syren på hjelpekationet kan fremmes ved endringer i temperaturen. Likeledes kan organiske syrer som begunstiger hjelpekationets stabilitet, tilsettes til badet når dette er nødvendig.

Hvis hjelpekationet består av tinn, kan den nevnte stabilitet oppnås ved konvensjonelle midler som er velkjente ved elektrolytisk avsetning av tinn, dvs. ved tilsetning av organiske syrer valgt fra gruppen fenoler, sulfoner etc., særlig sulfoftalsyre, fenolsulfonsyre og kresolsulfonsyre.

I henhold til en foretrukken utførelsesform blir de nødvendige forholdsregler tatt slik at badets temperatur vil være mellom ca. 15 og ca. 25°C, dvs. romtemperatur eller nær romtemperatur.

De vekselspanninger som anvendes, er slike som har

tidsintervaller under hvilke det ikke flyter noen strøm. Tegningen illustrerer noen eksempler på brukbare spenninger, men andre eksempler kunne gis.

På fig. 1 er den anvendte vekselstrømning, med hensyn til en sinusformet vekselspenning med en periode N , vekselstrømbelastet i et tidsrom på $0,5 N$ og strømløs i et tidsrom på $0,5 N$.

På fig. 2 er spenningen med relasjon til en sinusformet vekselspenning med en periode N , sinusformet i et tidsrom N og strømløs i et tidsrom N .

På fig. 3 er spenningen, med relasjon til en sinusformet vekselspenning med en periode N , konstant og positiv i et tidsrom på $0,5 N$, strømløs i et tidsrom på $0,5 N$, konstant og negativ i et tidsrom på $0,5 N$ og strømløs i et tidsrom på $0,5 N$.

Spenningsverdiene på fig. 1 og 2 erholdes i henhold til den nye teknikk hvor man anvender regulerte dioder, f.eks. hovedsakelig ved hjelp av tyristorer og trioder.

Den bølgetype som er vist på fig. 3, erholdes når man begynner med en tre-fase vekselstrøm, i motsetning til den tendens som hittil har gjort seg gjeldende på området elektropletteringsfarging, hvor man begynner med én-fase vekselstrøm.

Bruken av denne bølgetype gjør det mulig å oppnå en mer effektiv virkning av strømmen, da man begynner med en konstant strøm for hver polaritet.

Ved bruk av tre-fase-transformatorer unngår man dessuten i praksis, når spenningen er høy, ubalanse mellom de faser som fås når tre én-fase-transformatorer anvendes.

Kobber og/eller tinn anvendes som metaller i hjelpe-metallsaltene. Under de driftsbetingelser som ble brukt tidligere, gir ingen av disse kationer uavhengig noen interessant virkning.

Hvis hjelpekationet (f.eks. tinnkationet) er alene, vil det således dannes en farge, men den kjemiske virkning av badet har en tendens til å eliminere den. Hvis nikkelkationet er alene, dannes det ingen farge.

Behovet for å bruke lave pH-verdier skyldes at man ønsker å oppnå høyest mulig ledningsevne i elektrolytten, slik at den dominerende motstand i fargedanningsprosessen vil være motstanden i aluminiumoksydfilmen. Følgelig utvikles prosessen slik at metallavsetningen er selvregulert av motstanden i alu-

miniumoksydfilmen, og avsettingen er fullstendig ensartet endog i lite tilgjengelige soner, hvorved man unngår den skyggevirksomhet som er et vanskelig trekk ved alle galvaniseringsprosesser.

Ved fremgangsmåten i følge oppfinnelsen fås en mørkere og ensartet farging endog på gjenstander hvis anodiske film har diskontinuiteter i sin elektriske motstand, som i tilfelle av støpestykker, aluminiumlegeringer inneholdende kobber såvel som aluminiumlegeringer med høyt siliciuminnhold.

Betydningen av bruken av pH-verdier under 1,8 bør understrekes her, for hvis pH er over 1,8, vil siliciuminnholdet i legeringer som anvendes for bygningsformål, påvirke fargedannelsen så sterkt at når siliciuminnholdet er høyt, innenfor tillatelige grenser, møter man forskjellige vanskeligheter når det gjelder å oppnå mørke fargetoner, da aluminiumlegeringer som skal brukes for bygningsformål, i henhold til forskjellige internasjonale normer har et siliciuminnhold på ca. 0,2-0,6 vekt-%.

Bedre resultater oppnås med den foreliggende fremgangsmåte enn med de klassiske metoder til farging ved dypping, endog med gjenstander som har rester av syrer fra anodiseringsbadet, som i tilfelle av kilte eller naglede gjenstander eller ved sveisefeil.

Det er tilrådelig å omrøre badet under utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte.

I alminnelighet anvender man en inert motelektrode, særlig grafittelektroder.

Behandlingens varighet, som påvirker det endelige resultat når det gjelder fargingen og fargeegenskapene, er ca. 3 minutter eller mer, fortrinnsvis 3-30 minutter.

En foretrukken utførelsesform går ut på at det avsettes på overflaten av en aluminiumgjenstand som på forhånd er anodisert, et "fundamentalt" metall sammen med et edlere hjelpemetall, idet badet, som inneholder saltene av disse metaller, ved en pH under eller lik 1,5 og en temperatur på ca. 15-25°C settes under en symmetrisk vekselspenning som, under hver periode, er strømløs i et tidsrom av en halv periode, slik at:

- 1) prosessen utføres under en effektiv spenning på ca. 15 volt i 2 minutter, hvorefter,
- 2) prosessen fortsettes under en effektiv spenning på ca. 18 volt i 5-25 minutter.

134664

Til slutt skal det nevnes at fremgangsmåten i følge oppfinnelsen tillater samtidig behandling av gjenstander med forskjellig form og størrelse, nemlig på grunn av den letthet med hvilken penetrasjon oppnås.

Den kan anvendes i forbindelse med loddede rammer, profiler med forskjellig form og lengde, åpne, lukkede etc.

Andre fordeler og trekk ved oppfinnelsen vil fremgå av de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Ved elektrolettering ble en aluminiumplate som på forhånd var underkastet anodisk oksydasjon, farget ved behandling i et bad ved bruk av vekselspenning som vist på fig. 1, hvor hver halvperiode av en ren vekselstrøm etterfølges av en strømløs halvperiode. Badets sammensetning og andre data er gitt nedenfor:

NiSO ₄	150 g/l
SnSO ₄	2 g/l
o-fenolsulfonsyre	1 g/l
H ₂ SO ₄ i tilstrekkelig mengde	
til å gi en pH på	1,5
Romtemperatur	15-25°C

Det ble anvendt en effektiv spenning på 15 volt (fig.1) i 2 minutter fulgt av en effektiv spenning på 18 volt (fremdeles i samsvar med fig. 1) i 5 minutter. Det ble oppnådd en ensartet blålig bronse-fargetone som var ulik den grønne bronse-fargetone som fås med tinn alene.

EKSEMPEL 2

Ved elektrolettering ble en aluminiumplate som på forhånd var underkastet anodisk oksydasjon, farget i et bad under anvendelse av en vekselspenning av den på fig. 2 viste art, som er en ren vekselspenning hvor hver periode følges av strømløshet i et tidsrom tilsvarende nevnte periode. Badets sammensetning og andre data er gitt nedenfor:

CoSO ₄	160 g/l
SnSO ₄	2 g/l
4-(o-kresol)sulfonsyre	2 g/l
H ₂ SO ₄ i tilstrekkelig mengde til	
å gi en pH på	1,4
Romtemperatur	15-25°C

Idet man fulgte fremgangsmåten i eksempel 1 ble det anvendt en effektiv spenning på 15 volt i 2 minutter fulgt av en effektiv spenning på 18 volt i 5 minutter.

Man fikk en ensartet bronse-fargetone som var ulik den grønne fargetone som fås med tinn alene.

EKSEMPEL 3

Ved elektroplettering ble en aluminiumplate farget under anvendelse av et bad i henhold til eksempel 1. Den anvendte vekselspenning var i samsvar med fig. 3 (likestrøm som har, med hensyn til en ren vekselstrøm som begynner med en periode N, en positiv verdi en halv periode N, et opphold på en halv periode N, en negativ verdi i en halv periode N og et opphold som varer en halv periode N.

En effektiv spenning på 15 volt anvendes i 2 minutter som i løpet av 2 minutter endres til en spenning på 18 volt, som deretter opprettholdes i 20-25 minutter. Det ble oppnådd en mørk bronse-fargetone.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til ved elektroplettering å farge en gjenstand av aluminium eller aluminiumlegering som tidligere er underkastet anodisk oksydasjon, hvor det samtidig avsettes minst ett metall valgt fra gruppen nikkell, kobolt og kadmium sammen med minst ett hjelpemetall, under omrøring og anvendelse av en vekselspenning mellom gjenstanden og en motelektrode nedsenket i et bad som inneholder saltene av de nevnte metaller, k a r a k t e r i s e r t ved at vekselspenningen, for hver periode, i et visst tidsrom er strømløs, at badet har en pH-verdi under eller lik 1,8 og inneholder minst ett salt av hjelpemetall valgt fra gruppen kobber- og tinn-salter, hvor konsentrasjonen av hjelpemetallsaltet i badet er under 2,5 g/l, og at badets konsentrasjon av saltet valgt fra Ni-, Co- og Cd-salt fortrinnsvis er lavere enn 200 g/l.
2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en vekselstrøm som er symmetrisk og under hver periode er strømløs i et tidsrom svarende til en halv periode.
3. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at badtemperaturen holdes mellom 15 og 25°C..

134664

10

4. Fremgangsmåte i følge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en spenning som med hensyn til en sinusformet vekselspenning med en periode N, er vekselstrømbelastet i et tidsrom på 0,5 N og strømløs i et tidsrom på 0,5 N.
5. Fremgangsmåte i følge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en spenning som med hensyn til en sinusformet vekselspenning med en periode N, er sinusformet i et tidsrom N og strømløs i et tidsrom N.
6. Fremgangsmåte i følge krav 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en spenning som med hensyn til en sinusformet vekselspenning med en periode N, er konstant og positiv i et tidsrom på 0,5 N, er strømløs i et tidsrom på 0,5 N, er konstant og negativ i et tidsrom på 0,5 N og er strømløs i et tidsrom på 0,5 N.
7. Fremgangsmåte i følge et av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t ved at varigheten av behandlingen er minst 3 minutter.
8. Fremgangsmåte i følge krav 7, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en effektiv spenning på 15 volt i 2 minutter fulgt av en effektiv spenning på 18 volt i 5-25 minutter.
9. Fremgangsmåte i følge krav 8, k a r a k t e r i s e r t ved at spenningen heves fra 15 til 18 volt på 2 minutter.

134664

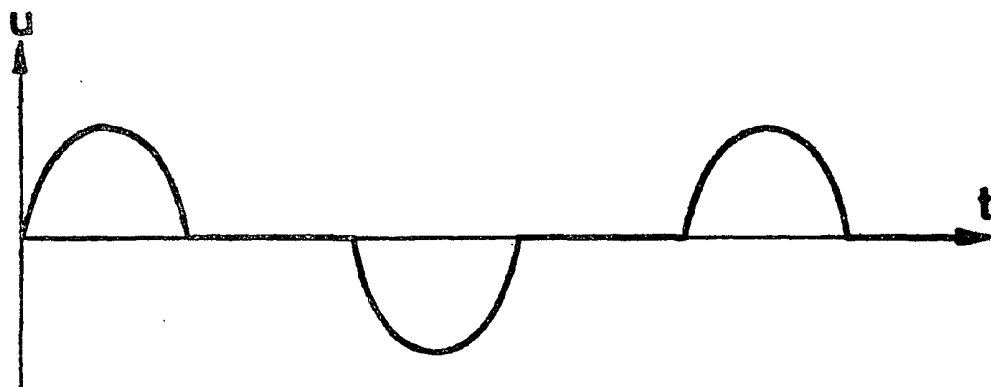


FIG 1

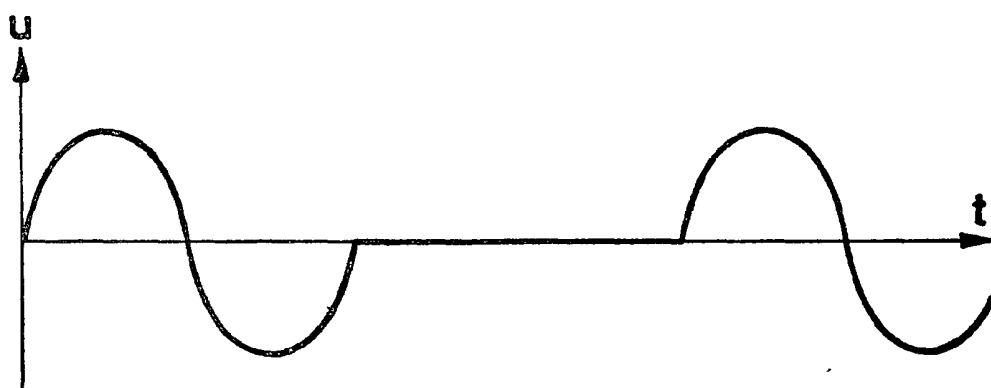


FIG 2

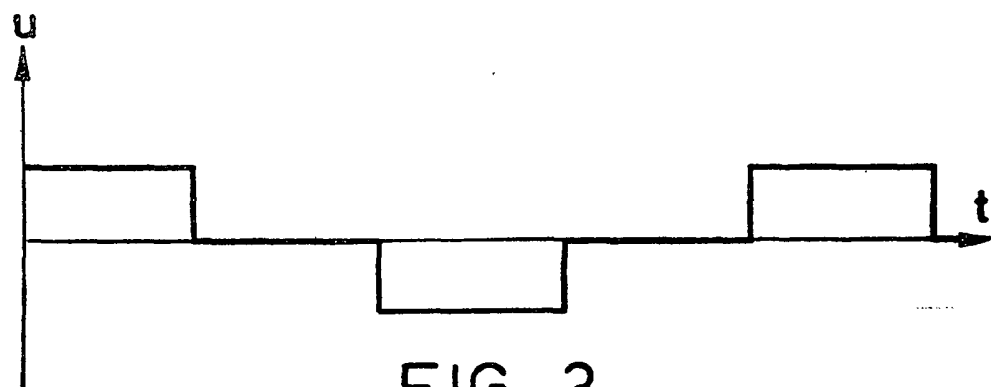


FIG 3