

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

---

OXIDACION ANODICA DEL  
ALUMINIO Y SU TEÑIDO  
POSTERIOR

T E S I S

que presenta  
Jorge Hendrichs Stuempke  
para su examen profesional  
de Químico.

1748

México, D. F.  
1949



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**A LOS MIOS**

*con cariño y gratitud.*

**A MIS MAESTROS.**

*Mi profundo agradecimiento*

## INDICE

	<i>página</i>
Introducción .....	7
Capítulo Primero. Proceso de oxidación anódica de aluminio .....	13
Capítulo Segundo. Teñido del aluminio .....	35
Capítulo Tercero. Parte práctica y conclusiones .....	55
Lista de Patentes .....	58
Bibliografía .....	71

## INTRODUCCION

El presente estudio tratará de los procedimientos que sirven para teñir la capa de óxido artificial en la superficie de objetos de aluminio. Es lógico reseñar, a título de introducción y muy sucintamente, los procesos de obtención del aluminio metálico, estudiar luego las propiedades de la capa natural de óxidos y los procedimientos que se han ideado para reforzarla, para mejorar sus cualidades físicas y hacerla más apta para ser teñida.

A pesar de ser el aluminio el metal más abundante de la litósfera de nuestro planeta, ya que su óxido representa el 15.3% de toda ella, su descubrimiento no llegó a realizarse sino hasta principios de nuestra era industrial. Mientras que los metales pesados ya desde tiempos inmemoriales habían adquirido carta de naturaleza en la vida de los pueblos de Eurasia, nadie pensaba en la posibilidad de la existencia de otro metal más ligero. A mediados del siglo XVIII, *Pott* llegó a suponer, en el curso de sus investigaciones, que la alúmina debería constituir el óxido de un elemento desconocido, al que designó con el nombre de "aluminum", derivándolo de la palabra latina alumen (o alumbre del español).

El gran químico inglés *Sir Humphrey Davy* que, en 1807, había descubierto el sodio y el potasio mediante electrólisis directa, trató un año más tarde de obtener el aluminio por el mismo método, partiendo de una mezcla de alúmina y sodio que electrolizó en un crisol de platino. Este crisol formaba el ánodo, mientras que una varilla de fierro constituía el cátodo. Pero de esta manera sólo se obtuvo una aleación de aluminio y sodio, la cual reaccionaba violentamente con agua.

Diecisiete años más tarde, *Oersted*, de Copenhagen, trató cloruro de aluminio con amalgama de potasio, obteniendo granitos pequeños "que con gran velocidad se descomponían al contacto del aire". No fué sino hasta 1827 que *Friedrich Woehler* pudo aislar el metal puro, reduciendo cloruro de aluminio directamente con potasio.

En 1854, *Bunsen* llevó a cabo por primera vez la electrólisis del  $\text{AlCl}_3$ , pero debido a las grandes dificultades técnicas y por faltarle en esa época una fuente suficientemente poderosa de fuerza eléctrica, este procedimiento no llegó a tener importancia.

El primer proceso al que pudiera aplicarse el calificativo industrial, fué ideado en el mismo año por *H. Saint-Claire Deville*, quien, gracias a la ayuda financiera de Napoleón III, logró perfeccionar el procedimiento de *Woehler* y adaptarlo a las exigencias de una producción en gran escala, empleando la reducción directa con sodio metálico. En esa época del segundo imperio francés, solía darse al aluminio el nombre de "l'argent d'argile" (la plata de la arcilla) y se le cotizaba al precio del oro, pero como era de esperar, su valor comenzó pronto a bajar considerablemente, hasta que hacia 1870, su precio quedó más o menos fijo alrededor de unos 200 francos por Kg. El precio bajó nueva y decisivamente al llegar el aluminio a convertirse en un verdadero metal industrial.

En 1836, dos jóvenes químicos lograron desarrollar simultáneamente el proceso de la electrólisis de alúmina disuelta en criolita fundida: *Heroult* en Francia y *Hall* en los Estados Unidos, de suerte que este descubrimiento representa uno de los casos más típicos de simultaneidad tan frecuentes en la historia de la química y la física. Fué este el proceso que abrió la brecha para el auge extraordinario del aluminio como metal industrial barato, porque sigue aplicándose hasta la fecha, si hacemos caso omiso de unas cuantas modificaciones de los detalles.

Pero el incremento de la aplicación del aluminio dependía no sólo de las posibilidades de su producción a precio bajo sino en primer lugar de la demanda de parte de la industria, y esta demanda dependía a su vez y en un grado mucho mayor que en caso de los otros metales, de su pureza que al principio era difícil de controlar; y no eran menores las dificultades que se presentaban en el manejo, sobre todo en el colado y en la soldadura. Durante la última década del siglo pasado, todos estos obstáculos fueron vencidos paulatinamente, hasta que la producción por un lado y las posibilidades de aplicación por el otro llegaron a alcanzar las proporciones extraordinarias que presenciamos en los tiempos actuales.

La primera guerra mundial dió motivo a que la producción que se había iniciado con unos cuantos cientos de kilos anuales, aumentara rápidamente, alcanzando su primer punto culminante en 1918 con un total mundial de 135 mil toneladas. Después disminuyó la producción, pero en 1928 había alcanzado nuevamente una cifra de 280 mil toneladas. En 1937, al comenzar el rearme de las grandes potencias, la enorme demanda de aluminio hizo subir esta cifra vertiginosamente, hasta que en 1945 llegó a su máximo de 2 millones de toneladas. El fin de la contienda trajo consigo una disminución general de la producción, por seguirse considerando el aluminio como un material de guerra por excelencia.

Sin embargo, la producción no ha bajado en estos últimos años tanto como se creía inevitable, porque rápidamente el aluminio deja de tener este carácter ominoso de un metal netamente bélico, convirtiéndose cada día más en un material indispensable en la vida diaria de los pueblos modernos y reemplazando en infinidad de casos al cobre y demás metales pesados, ya sea en estado puro o en forma de algunas de sus muchas aleaciones.

La gran ventaja, que se nota en todas las aplicaciones del aluminio, consiste en su pequeño peso específico de 2.70 que favorece su empleo no sólo en la construcción de aviones y otros medios de transporte sino también en la fabricación de un sinnúmero de artículos de uso diario. Indudablemente, la industria aeronáutica seguirá siendo el consumidor número uno del aluminio, pero también aumenta cada día más su empleo en la construcción de automóviles y equipo ferroviario. Las industrias de utensilios domésticos, de máquinas para oficina y de aparatos científicos consumen fuertes cantidades de aluminio, pero el empleo más reciente es el que se le ha dado en la arquitectura, en cuyo terreno parecen abrirse nuevas perspectivas de gran envergadura. En Nueva York ya se han levantado edificios, entre cuyos materiales, el aluminio figura en primer lugar y también en Londres se procedió a construir manzanas enteras de casas de este material a lo largo del Támesis (1947).

Hay una contradicción patente entre la tendencia enorme que tiene el aluminio a combinarse con el oxígeno, tendencia que se revela por las dificultades que se opusieron a la preparación del metal libre y las observaciones de *Oerstedt*, y el hecho de que objetos de aluminio resisten perfectamente al contacto del aire y no se corroen ni siquiera al ser expuestos a la acción de un medio tan agresivo como lo es el agua del mar. Esta discrepancia se explica por la existencia en la superficie del metal macizo

de una capa de óxido, densa y fuertemente adherida, que lo protege. Las propiedades de esta capa forman el primer objeto de este estudio.

Con la ampliación extraordinaria del empleo de aluminio corre parejas la "inactivación" y el teñido del mismo metal. Naturalmente, no es de esperar que todo el aluminio que se emplea en las distintas industrias, sea teñido, pero sí es un hecho indiscutible que su inactivación ya haya alcanzado proporciones extraordinarias debido a la circunstancia de que la capa protectora que se forma en la superficie, mejora notablemente sus características físicas, dándole, por ejemplo, mayor resistencia a los efectos de la corrosión y en otros casos, aun mayor resistencia mecánica.

La historia de la "oxidación anódica" del aluminio nos ofrece sorprendentes analogías con la del metal mismo. Ya en 1857, *H. Buff* (Alemania) había descubierto la propiedad de las películas formadas sobre ánodos de aluminio, de impedir el paso de la corriente eléctrica en un solo sentido o sea, el "fenómeno de válvula" de ciertos óxidos metálicos. Muy pronto, este descubrimiento encontró su aplicación práctica en los rectificadores de corriente eléctrica. Como era de esperar, primero se trató de aprovechar la propiedad aislante de la capa de óxido de aluminio en alambres y ciertas partes de aparatos eléctricos. De 1907 a 1910, *L. W. Chubb* patentó algunos procedimientos para producir capas aislantes sobre alambre de aluminio (1)<sup>1</sup> (2), usando como electrolitos los mismos compuestos que suelen emplearse en los rectificadores o sean, boratos y carbonatos. La *Westinghouse Electric Co.* adquirió todas estas patentes. Poco después, algunas compañías europeas constructoras de aparatos eléctricos obtuvieron patentes sobre procesos semejantes, en los cuales se empleaba el mismo tipo de electrolitos. (4), (5).

A pesar de que ya en 1904, *W. R. Mott* (Electrochemical Industry 2, 446. 1904) indicaba que, empleando como electrolito una solución de fosfato ácido de sodio, se obtenían en el aluminio capas resistentes a la corrosión, no fué sino hasta después de la primera guerra mundial que se introdujera la práctica de cubrir objetos de aluminio con una capa protectora ya sea anódicamente o por métodos químicos. El primer proceso químico data de 1915, cuando *O. Bauer* y *O. Vogel* (14) lo emplearon para la protección de aleaciones de aluminio y zinc. Pero su aplicación no se generalizó hasta 1923, cuando *Eckert* logró modificar

\* Se entiende por "poder dispersativo", la propiedad de accionar uniformemente sobre partes de la superficie cercanas y alejadas del cátodo.

(Esta nota es de la pág. 27).



el procedimiento que desde entonces se conoce bajo el nombre de M. B. V. (Proceso Modificado-Bauer-Vogel).

En el mismo año de 1923 se patentó también el primer proceso de inactivación del aluminio por electrólisis en un baño de ácido crómico. Los descubridores ingleses *G. Bengough* y *J. Stuart* especifican en su patente (11) que "este invento se refiere a un proceso (mejorado) para producir una capa resistente por oxidación en superficie de aluminio o sus aleaciones, cuando se encuentran como ánodo en un baño electrolítico de ácido crómico...". Casi simultáneamente se perfeccionó en el Japón y en Alemania el proceso de anodización de aluminio con ácido oxálico.

Pero el proceso que logró adquirir mayor importancia mundial, fué el de oxidación anódica con ácido sulfúrico desarrollado por los químicos de la *Aluminum Colors Inc.* y la *Aluminum Co. of America*. A partir de entonces surgieron varios otros procesos, tanto químicos como electrolíticos. Los de carácter netamente químico que fueron los primeros en aplicarse, han venido perdiendo en importancia, no sólo por proteger menos el metal sino también por resultar su aplicación en gran escala menos económica que la de los procesos electrolíticos.

Ya las primeras patentes de anodización, como las de *Bengough* (12) y la de *F. Flick* (13) mencionan la posibilidad de teñir las capas anódicas con colorantes (ácidos) orgánicos. Este dato no fué un descubrimiento muy sorprendente, pues bien era sabido que varios colorantes forman lacas o pigmentos con alúmina (arcillas purificadas) y otros hidróxidos metálicos como la barita. Tampoco hay que olvidar, que el teñido por mordentado ya era conocido en la antigüedad. Desde la época de los griegos se emplea, para teñir con "rubia" (o sea la alizarina), el alumbre como mordente del algodón. El componente activo del alumbre y otras sales de aluminio, usadas como mordentes, es la alúmina que es fijada por hidrólisis en la fibra.

Al final de este estudio se encuentra la lista cronológica de las patentes más importantes que nos puede proporcionar algunos de los pormenores históricos del desarrollo de la anodización y sus tratamientos posteriores, tales como el teñido, el sellado de los poros, etc. A esta lista se refieren los números entre paréntesis.

Las estadísticas de los principales países productores de aluminio (Estados Unidos, Inglaterra y Alemania) revelan el enorme incremento del empleo y la gran importancia que llegó a adquirir la oxidación anó-

dica del aluminio; en los Estados Unidos, v. g., la producción de aluminio anodizado se quintuplicó en el período de 1933 a 1937. En Alemania se acentuó aún más este incremento en los años anteriores a la guerra: en 1932 sólo trabajaban 4 grandes plantas de anodización, mientras que en 1939 se contaban más de 400 fábricas.

## CAPITULO PRIMERO

### *LOS PRINCIPALES PROCESOS DE OXIDACION ANODICA DE ALUMINIO*

La afinidad extraordinaria del aluminio con el oxígeno hace que este metal se cubra rápidamente, al entrar en contacto con el aire, de una capa uniforme y fuertemente adherida de óxido de aluminio que generalmente tiene un grosor de 0.01 micra, pero que no puede ser aumentado a más de 0.02 micra, aunque se exponga la superficie del metal a temperaturas mayores de 500° C. Esta capa tiene una resistencia química muy alta y constituye una protección suficiente para la mayoría de los objetos de aluminio, pero carece de bastante solidez para poder resistir por mucho tiempo a ciertos agentes corrosivos. Además presenta la desventaja de tener poca dureza y muy poca elasticidad, de suerte que fácilmente se le puede destruir por medios mecánicos.

Para ampliar el campo de aplicación del aluminio, se han ideado métodos que tienden a obtener capas más gruesas y más elásticas para conseguir mayor protección contra el desgaste. Los procesos netamente químicos se basan en el efecto oxidante de varias substancias aplicadas en soluciones acuosas calientes. Sin embargo, por más drásticos que sean estos métodos, resulta difícil producir capas con un espesor mayor de 2 micras.

En cambio, mediante la acción electroquímica pueden producirse capas con un espesor de 5 a 25 micras. Pero no es ésta la única ventaja que se obtiene por medio de la acción electroquímica; también permite

modificar ventajosamente las propiedades físicas de la capa protectora, haciéndola, según las exigencias de cada caso, más duras o más blandas, diáfanas u opacas, incoloras o de color, brillantes o mates. Todo esto se logra, variando el gran número de factores que intervienen en el proceso, en primer lugar, la clase de electrolito, la concentración del baño, la temperatura y los tratamientos ulteriores a que se somete el objeto. De no menos importancia es la posibilidad de controlar la porosidad de la superficie de la capa, porque es precisamente de esta propiedad de la que depende la adsorción de los colorantes e impregnantes durante los diversos tratamientos ulteriores.

Teóricamente pueden emplearse, para obtener la oxidación anódica del aluminio, todos aquellos compuestos químicos que en soluciones acuosas facilitan la formación de una capa rectificadora de la corriente eléctrica.

Han varios los autores que han presentado teorías para explicar este fenómeno, siendo una de las más aceptadas la de *Günther-Schulze* (*Z. phys.*, Ch. A 143, 1929), según la cual, al formarse la capa de óxido de aluminio, ésta se cubre simultáneamente de una película de oxígeno. Esta película gaseosa representa el principio activo de los rectificadores. En caso de encontrarse el electrodo conectado catódicamente, no se necesita más que una pequeña diferencia de potencial para que los electrones del metal pasen a través de la película gaseosa al electrolito, pero si ocupa el lugar del ánodo, el paso de la corriente eléctrica se hace casi imposible por no existir electrones libres en la solución y por no poder atravesar los aniones, debido a su gran tamaño, la película de oxígeno.

La teoría de *Burgess-Hambuechen* complementa la anterior, porque explica que la capa de óxido no es un aislante perfecto debido al gran número de poros a través de los cuales pueden pasar los electrones. Si la capa se encuentra en el electrodo negativo, la corriente pasa fácilmente, ya que gracias al poder disolvente del baño electrolítico, parte del óxido pasa a la solución, por lo que el diámetro de los poros resulta mayor. En cambio, estando como ánodo, los poros se cierran debido a la formación inmediata de  $Al_2O_3$  (óxido de aluminio).

La mayoría de los electrolitos facilita la formación de  $Al_2O_3$ , siendo los iones principales  $SO_4$ ,  $PO_4$ ,  $CO_3$ ,  $BO_2$ ,  $C_2O_4$  y  $CrO_4$ , siempre que se encuentren en forma de ácidos libres o sales alcalinas. En cambio, las sales de metales pesados no favorecen esta formación. Substancias que en

condiciones normales corroen el aluminio, también impiden la anodización, por ejemplo, pequeñas cantidades de cloruros o nitratos.

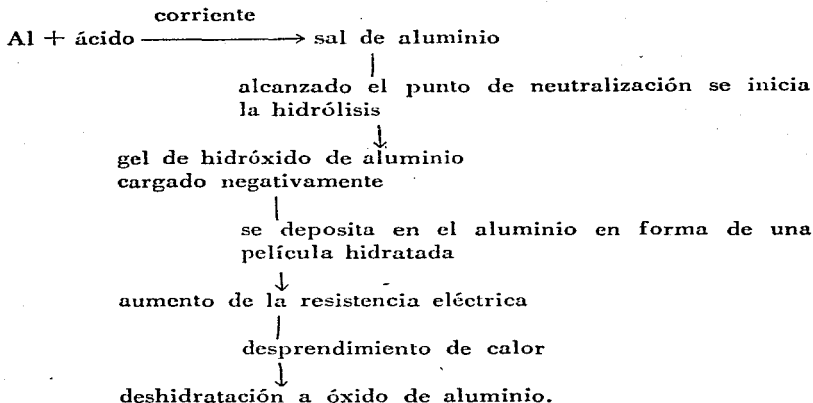
Los electrolitos empleados en la práctica para la formación de capas protectoras sobre aluminio, han sido escogidos según su acción sobre el aluminio, es decir, la selección se ha hecho a base de razones completamente opuestas a las en que se apoyó la selección de electrolitos para los rectificadores. Empleando soluciones salinas de boratos o fosfatos, el aluminio es atacado sólo levemente, formándose una capa de óxido delgada pero muy compacta y de poros muy pequeños, que muy pronto pone fin al desarrollo de  $10^{11} \Omega \text{ cm}$ .

Ahora bien, empleando ácidos libres, estos tienen una acción disolvente fuerte sobre el óxido ya formado, facilitando la formación de poros de mayor tamaño y por ende, el aumento del grueso de la capa. En este caso, la capa alcanza su espesor máximo tan pronto como la tendencia a formar óxido llega a equilibrarse con la velocidad de disolución del mismo. Aquí cabe mencionar el hecho de que durante la oxidación anódica de una superficie de aluminio, las dos terceras partes del óxido penetran en la base metálica, mientras que solamente una tercera parte queda encima de ella, aumentando, por lo tanto, el diámetro total de la pieza sometida al tratamiento. Ahora bien, al alcanzar su desarrollo máximo, el espesor de la capa en sí permanece constante aunque siga penetrando más y más en el metal. Lo que ocurre es que lo que la capa aumenta de espesor hacia el interior de la pieza, es compensado por la disolución de óxido en la parte exterior. De esta manera resulta una disminución del diámetro total del objeto.

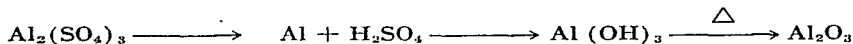
La tercera posibilidad se da al disolverse la película anódica tan pronto como se forma a causa del alto poder disolvente del electrolito. Es éste fenómeno el que se presenta en el pulido electroquímico, al que se somete el aluminio para obtener superficie de alto poder reflejante.

De acuerdo con lo que se dijo acerca de los ácidos libres se ha formulado una teoría según el esquema siguiente (véase pág. 16) :

El aluminio es atacado por el anión, formando una sal de aluminio que se hidroliza rápidamente en el mismo ánodo. Este gel de hidróxido en el ánodo aumenta considerablemente la resistencia al paso de la corriente, provocando un desprendimiento de calor que a su vez trae consigo la deshidratación del hidróxido a óxido. Parte de los aniones, al descargarse en el ánodo, reaccionan con el agua, regenerando ácido libre y dejando oxígeno naciente en libertad. Este oxígeno no reacciona en su



Para ilustrar lo expuesto, se cita el ejemplo del empleo de  $H_2SO_4$ :



totalidad con el aluminio sino que en parte se pierde por desprenderse del baño electrolítico. Puede evitarse esta pérdida por medio de un control cuidadoso de la diferencia de potencial.

Para la oxidación anódica pueden emplearse ambas corrientes tanto la alterna como la continua. Por lo regular se prefiere la continua debido a lo fácil de su regulación. También se ha hecho uso de corriente polarizada o corrientes continua y alterna sobrepuestas. Si se emplea la continua con exclusión de otra, se llenan los poros de burbujas de oxígeno, con lo que aumenta inútilmente la resistencia, caso que no sucede con corriente continua pulsante. Usando corrientes sobrepuestas, se obtienen capas más homogéneas. Finalmente se han aplicado corrientes continua y alterna sucesivamente con resultados muy favorables, siendo importante este caso que evita el período de espera entre las dos fases.

La ventaja principal que se nota al emplear exclusivamente corriente alterna, consiste en el hecho de que ambos electrodos pueden ser de aluminio que son oxidados entonces simultáneamente, aunque el tiempo de

formación del óxido resulta mucho más dilatado y la eficiencia eléctrica es más baja que la normal.

El aumento de la diferencia potencial trae consigo un incremento del espesor de la capa, pero en este caso hay que contar con el inconveniente de que, al llegar el voltaje a su límite superior, la capa es susceptible de romperse. Este límite varía mucho según el baño que se emplea, siendo de 15 voltios en solución diluida de  $H_2SO_4$  (1N) y ascendiendo a 30 voltios en un baño de ácido oxálico.

El espesor de la capa de óxido de aluminio es también directamente proporcional a la densidad de la corriente, ya que el paso de la misma cantidad de corriente se efectúa en menor tiempo, lo que implica que la capa se forme más rápidamente y que permanezca menos tiempo en contacto con el electrolito, sufriendo, por lo tanto, menos por el ataque químico.

En todo este proceso, la temperatura es probablemente el factor de mayor influencia. A temperaturas bajas, tanto la velocidad de formación como la de disolución del óxido de aluminio son pequeñas, pero, por depender la primera en menor grado de la temperatura que la segunda, se obtienen capas de espesores relativamente grandes. A temperaturas altas, ambas velocidades son altas, pero no hay que perder de vista que la disolución es un proceso netamente químico, motivo por el cual, su velocidad se duplica aproximadamente con una elevación de la temperatura de  $10^\circ C.$ , con lo que la formación de óxido se detiene al poco tiempo. Efectuando el proceso a base de ácido sulfúrico, la influencia de la temperatura se hace sentir de una manera especialmente marcada; es necesario mantener el baño electrolítico a  $25^\circ C.$  debido a que cada aumento de  $5^\circ C.$  hace disminuir la capa en un 50% de su peso; a temperaturas mayores de  $60^\circ C.$ , toda formación de óxido se hace imposible.

Con la temperatura aumenta también el tamaño de los poros, lo que da por resultado que las capas formadas a temperaturas mayores, se presten mejor para el teñido por absorber el colorante con mayor facilidad, pero en cambio, su dureza es menor que la de las capas producidas a temperaturas más bajas.

Uno de los temas más discutidos en la literatura es el que se refiere al problema de la estructura cristalina de las capas anódicas. Autoridades como *Edwards, Taylor y Tucker* (Trans. Electrochem. Soc., 1945) opinan que el carácter de esta estructura sólo depende de la diferencia de potencial, a la cual se forma la capa anódica y de ninguna manera del

electrolito, en cuyo seno nace. Capas formadas a potenciales de 100 V o más se componen de cristales microscópicos de  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que a tensiones menores de 100 V, las capas resultan amorfas y compuestas de una mezcla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxido monohidratado  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (bohemitita), en que por lo regular predomina el óxido.

El microscopio revela que las capas anódicas se componen de dos estratos. La parte exterior consiste en una película relativamente gruesa y porosa, debajo de la cual se halla un manto fino y continuo, fuertemente adherido a la base metálica. El estrato inferior llega a veces a tener una dureza de 9 de la escala de Mohs, aunque por lo regular es entre 7 y 9.

Mediante el microscopio electrónico se pudo averiguar que los poros de la capa gruesa exterior, como las producidas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , distan entre sí 0.06 micras y aun menos en las orillas. En una pulgada cuadrada hay, por tanto, alrededor de cien millones de poros, o sean quince millones aproximadamente por  $\text{cm}^2$ . El tamaño extraordinariamente sutil de los poros requiere el empleo de soluciones moleculares en los tratamientos posteriores, ya que las micelas de los coloides no pueden penetrar en tales poros.

#### *Tratamientos previos de la superficie del aluminio para la oxidación anódica.*

Antes de considerar los distintos procesos de anodización propiamente dichos, conviene hablar de los tratamientos previos a los que debe someterse la superficie del aluminio, en vista de que son más o menos iguales para todos los métodos de oxidación anódica.

El único objeto de los tratamientos previos es el de limpiar las superficies del aluminio de toda impureza que se haya depositado en ellas, sean estas materias extrañas o bien óxido del aluminio o de otro metal de la aleación. El problema más serio es la remoción de toda clase de grasas, porque la permanencia de insignificantes cantidades de estas materias en la superficie causaría graves defectos en el acabado final por impedir la uniformidad no sólo de la oxidación sino también del teñido.

Las superficies deben estar completamente lisas y libres de incrustaciones o escamas, tanto de metales extraños como del aluminio mismo, motivo por el cual se les somete a una cuidadosa limpia mecánica o puli-



mento. A continuación se elimina la grasa por medio de solventes orgánicos como el benceno o el éter de petróleo; en los Estados Unidos se recomienda últimamente el tricloro etileno por ser una substancia perfectamente inalterable cuyos vapores no son inflamables y además poco tóxicos.

Si se trata de cantidades insignificantes de grasa, puede prescindirse de este tratamiento, usando desde el principio substancias alcalinas. Por lo regular se emplea una solución de NaOH dil. (del 1 al 2%) caliente (90°), en la cual el objeto es sumergido por unos 30 segundos. Pero hay que proceder con sumo cuidado, porque si se prolonga la operación por más tiempo que el estrictamente necesario, la violencia del ataque de la sosa fácilmente puede dar lugar a la formación de estrías en la superficie.

Al sumergir el objeto de aluminio en el baño alcalino, se puede ver como a los pocos segundos la capa natural de óxido comienza a disolverse. Primero aparecen pequeñas burbujas de hidrógeno en las orillas, que de allá se extienden rápidamente sobre toda la superficie. Si ésta no está totalmente cubierta a los 30 segundos, se puede estar seguro de que la operación anterior del desengrasado no se llevó a cabo con el debido cuidado.

Se elimina la sosa de la superficie de piezas de aluminio puro (99%), enjuagándolas cuidadosamente en agua fría corriente, pero casi siempre se trata de aleaciones que contienen cantidades variables de cobre y silicio y cuya superficie queda cubierta de una fina película gelatinosa de color oscuro. En este caso no basta el agua fría, sino que debe sumergirse la pieza por unos 5 segundos en ácido nítrico diluido (10%). Si el contenido en silicio es muy alto hay que agregar una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico (del 1% al 2%) a la solución de ácido nítrico. Esta parte de la operación se efectúa en tanques forrados de plomo o hule.

También en estos casos termina el tratamiento con un cuidadoso enjuague en agua fría corriente para remover los restos de ácidos. Si se observa que durante este enjuague, el agua se adhiere con facilidad y uniformemente a la superficie del metal, se tiene la certeza de que todas las impurezas han sido eliminadas perfectamente.

Otro método, muy práctico por la relativa facilidad de controlarlo, consiste en la aplicación de fosfato trisódico. El baño se compone de una solución al 3% de fosfato trisódico y el tratamiento se efectúa a una temperatura de 60° C. durante unos 5 minutos. Este método da superficies brillantes y muy propicias para el teñido posterior. Varios autores

recomiendan que el pH de estos baños no exceda de 11.5 a 12, lo que se logra mediante la mencionada solución de fosfato.

Una solución especialmente eficiente para eliminar el óxido natural del aluminio consiste en 20 gr. de ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) más 35 ml de ácido fosfórico de 85% por litro, ya que no ataca en lo más mínimo el aluminio mismo. La solución se mantiene a una temperatura de 100° C. y el tiempo no pasa de 5 minutos. Es éste el método que varios autores han empleado para determinar cualitativamente el peso de las capas de óxido de aluminio obtenidas por medio de los distintos procedimientos de anodización.

Si se desea obtener superficies muy brillantes y de alto poder de reflexión, pueden emplearse los procesos de *Alzak*, (78) *Brytal* (102) y *Battelle* para el desengrasado y pulido electroquímico. Pero en vista de que estos procesos sólo se aplican en la fabricación de reflectores y aparatos ópticos, no entran en el tema de esta discusión.

En el comercio se venden además compuestos especiales para el desengrasado, entre ellos el Ultravon W (sal sódica de un ácido alquilimidazol-sulfónico) de la casa Ciba, el "Plater's Cleaner" de la Kelite K. D., los productos Oakite, etc. Para cada uno de estos productos, los fabricantes suelen proporcionar instrucciones especiales para su aplicación.

#### *Método de oxidación anódica con ácido crómico* Proceso de Bengough. (11)

En este proceso, las piezas desgrasadas de aluminio se cuelgan de alambres de aluminio en un baño electrolytico compuesto de una solución al 3% de ácido crómico (calculado sobre el  $\text{CrO}_3$ ) libre de iones de sulfatos o de cloruros. Como fuente de corriente continua se toma un generador o rectificador capaz de proporcionar una diferencia de potencial de 60 voltios y provisto de un dispositivo para su regulación precisa. Al principio se aplican solamente 5 voltios, pero gradualmente se aumenta el voltaje hasta alcanzar 40 voltios al cabo de 15 minutos. A esta tensión se mantienen los objetos durante otros 35 minutos. A continuación se sube la tensión a 50 voltios por otros 10 minutos. El tratamiento completo requiere por lo tanto, exactamente una hora. El gasto de corriente asciende aproximadamente a 2 Kwh/m.<sup>2</sup> Al iniciarse el proceso, el amperaje es relativamente alto, pero en la medida en que se va for-

mando la capa protectora, la densidad de corriente disminuye paulatinamente; si se trata de aluminio puro, no debe ser mayor de 0.3 a 0.4 amp./dm.<sup>2</sup> o bien puede llegar a 1 amp./dm.<sup>2</sup> con aleaciones del tipo del duraluminio (que por término medio tiene la composición siguiente: 94% de aluminio, 4% de Cu, 1% de Mg, 0.5% de Si y 0.5% de Mn). El cátodo puede ser de grafito, pero es preferible que sea de acero inoxidable, es decir, del mismo material que el tanque de anodización. Se mantendrá la temperatura del baño constantemente entre 40 y 45° C., para cuyo fin se emplean serpentines a través de los cuales se hace circular vapor o agua caliente. Durante el proceso se desprende regular cantidad de calor, de suerte que no es necesario continuar el calentamiento durante todo el tiempo. Si las dimensiones del baño no son lo suficientemente grandes en relación a la superficie tratada, la temperatura suele subir de una manera excesiva, lo que se corrige, pasando una corriente de agua fría por los serpentines.

El baño debe estar en circulación continua, lo que se consigue por medio de una pequeña bomba provista de un filtro para recoger las partículas sólidas en suspensión, que pueden resultar perjudiciales.

Deben ser perfectas las conexiones entre los objetos a tratar y la fuente de corriente, para impedir cualquiera pérdida de energía eléctrica y para evitar que partes de la superficie queden sin anodizar. Esto se consigue, eliminando en soluciones alcalinas el óxido formado en los alambres de conexión.

Durante el proceso se desprenden cantidades regulares de hidrógeno que a su vez arrastran vapores ácidos, motivo por el cual se hace necesario valerse de campanas de ventilación para eliminar estos gases.

Mediante este proceso se logra obtener una capa compacta y delgada (de unas 2 ó 3 micras). Una ventaja consiste en el poco gasto de aluminio y en que las propiedades físicas del metal permanecen prácticamente inalteradas. Por dm.<sup>2</sup> de superficie tratada, la pérdida de metal asciende, en caso de tratarse de aluminio puro, a 0.004 ó 0.007 g., y en duraluminio, a 0.01 ó 0.023 g. Ciertamente, también el proceso de Bengough tiene sus desventajas, entre las que hay que citar en primer lugar su larga duración y la necesidad de un control esmerado del voltaje durante toda la operación. Debido a estas dos circunstancias no se le puede aplicar para operaciones continuas. Además se limita el empleo de este proceso a las aleaciones de aluminio que contengan menos de un 4% Cu, pues, si el contenido es mayor, se producen capas de color oscuro y además de-

fectuosas, porque basta entonces una tensión de 30 voltios para provocar resquebraduras en ellas. Aleaciones del tipo del duraluminio se oxidan muy bien, aunque no se obtienen capas incoloras.

Tratándose de objetos destinados para usos en medios muy corrosivos como el agua del mar, puede protegerse la capa, impregnándola con lanolina u otras grasas adecuadas; pero de este método se hablará detalladamente en el capítulo relativo a tratamientos ulteriores.

#### *Proceso de Siemens. (18) (22)*

El proceso de Siemens representa la primera modificación del método que emplea el ácido crómico. Se emplea corriente alterna que oxida simultáneamente ambos electrodos de aluminio. La solución electrolítica consiste en una solución de ácido crómico saturada (10%, aproximadamente) a temperatura ambiente. La diferencia de potencial es de 40 a 50 voltios y se aplica durante 20 minutos en su totalidad, es decir, sin la necesidad de graduarla, como sucede en el proceso de Bengough. La temperatura tiene límites muy amplios, porque basta mantenerla a unos  $50 \pm 10^\circ \text{C}$ .

Al iniciarse el proceso, uno de los electrodos se cubre de una capa dura casi incolora y de aspecto vidrioso, mientras que en el otro se deposita una capa de color gris perlado. Si se cambia ahora la posición de los objetos así tratados, colocándolos como contraelectrodos en el mismo baño con otros objetos aun no tratados, y si se sigue sometiéndolos al mismo tratamiento, la capa de color gris perlado permanece inalterada, mientras que la capa vidriosa adquiere a su vez ese color gris, perdiendo su transparencia. Son entonces las superficies nuevas las que se cubren de una capa dura e incolora. De todo esto resulta que si se desea producir capas diáfanas, conviene tener a la mano un contraelectrodo de esta clase para la oxidación de varias partidas de aluminio. Este proceso da magníficos resultados en el tratamiento de aleaciones como el dur-aluminio.

Las capas formadas de esta manera se caracterizan por sus excelentes condiciones para el teñido posterior, si es que éste se lleva a cabo inmediatamente después de salir del baño.

Recientemente, *O. Tarr* y *Marc Darrin* (Ind. Eng. Chem. 33, 1575-80, 1941) llevaron a cabo estudios muy detallados, empleando un baño electrolítico de ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) al 10%, pero variando la mayoría de los factores que intervienen en el proceso. Las gráficas publicadas por los citados autores permiten elegir para cada caso la combinación más

ventajosa de los factores, v. g., corriente continua de una tensión de 40 voltios aplicada por 30 minutos, con una densidad de corriente de 0.3 amp/dm.<sup>2</sup> que paulatinamente se reduce a 0.1 amp/dm.<sup>2</sup>

En estas condiciones, la eficiencia eléctrica alcanza el 98 ó 99%, aunque solamente el 56% del aluminio transformado en óxido es depositado en la superficie, mientras que el resto o sea, casi la mitad del aluminio desprendido del objeto, pasa al baño en la forma de  $Al_2(CrO_4)_3$ . Debido a este inconveniente y además al hecho de que en el cátodo, parte del  $Cr^{6+}$  es reducido a  $Cr^{3+}$ , formando  $Cr_2(CrO_4)_3$ , el pH, que en baños nuevos no pasa de 0.1, llega a subir a la larga a 1.4. Por consiguiente, al exceder el pH el valor de 1.2, es preferible cambiar el baño electro-lítico, porque de otra manera disminuye notablemente la eficiencia eléctrica. Por término medio se logra anodizar con un Kg. de  $CrO_3$  unos 4,000 dm.<sup>2</sup> de superficie de aluminio.

Por lo general se descartan los baños de ácido crómico agotados, pero también se conocen métodos para regenerarlos. La regeneración sólo es costable, tratándose de grandes volúmenes de esta solución o bien, cuando escasea el ácido crómico como sucedió durante la última guerra. Uno de los procesos electroquímicos (*A. I. Utyanskaya. Chem. Abstr., 35, 2422, 1941*) se efectúa en tanques forrados de plomo. También es de plomo el ánodo, cuyas dimensiones deben calcularse en proporción de 1.40 en relación al cátodo que se toma generalmente de fierro. Debe mantenerse la densidad de corriente a 0.25 amp/dm.<sup>2</sup> durante el tiempo de 24 horas que requiere el proceso. El ánodo de plomo se cubre de  $PbO_2$  que posteriormente es removido con una solución de fosfato y silicato de sodio. Otro método de carácter netamente químico (176) tiene por objeto el de eliminar el cromato de aluminio que se ha formado en la solución. En este caso se precipita el hidróxido de aluminio con cal apagada. A continuación se trata la solución filtrada de cromato de calcio con ácido sulfúrico, quedando libre el ácido crómico.

#### *Método de Acido Oxálico*

Este proceso se emplea principalmente en el Japón y la Europa Central, donde se le conoce con el nombre de proceso "Eloxal" (*Elektrisch oxidiertes Aluminium*) o sea, "Al oxidado eléctricamente". (15), (16), (26), (40), (67).

Este procedimiento se aplica de preferencia cuando se trata de obtener capas anticorrosivas y altamente aislantes en alambres o tiras de Al.

El poder dieléctrico llega a ser muy alto, ascendiendo a veces el potencial de ruptura hasta a 1,000 voltios, lo que indica que las capas así formadas son de gran espesor, pero desafortunadamente duras y poco elásticas. En vista de que estas dos últimas características no son ventajosas para alambre, deben modificarse las condiciones rutinarias del proceso Eloxal hasta obtener capas de un voltaje de ruptura de 200 a 300 V, pero al mismo tiempo lo suficientemente flexibles para poder arrollar el alambre, sin resquebrajar la capa aislante, en carretes de un radio diez veces mayor que el diámetro del alambre. En este último caso se aplica el proceso en forma de anodización continua, haciendo pasar el alambre por los diferentes tanques de desgrasado con solventes orgánicos, baño alcalino, baño ácido, enjuague hasta el tanque de anodización, de modo que se logra anodizar miles de metros en un tiempo relativamente corto.

Las patentes de la compañía japonesa *Z. H. Kenkyujo* (15) (16) especifican el empleo de soluciones de ácido oxálico del 1 al 3%. Debe mantenerse la temperatura alrededor de 25° C. Utilizando al principio corriente continua, se aplica un potencial de 5 voltios que a los 2 ó 3 minutos siguientes son aumentados hasta  $75 \pm 15$  V. Este voltaje se mantiene constante durante todo el proceso que duran unos 20 a 30 minutos. La densidad de corriente necesaria es mayor que la de cualquier otro proceso de anodización, ya que se requieren de 5 a 10 amp/dm.<sup>2</sup> y aun a 15 amp/dm.<sup>2</sup> en caso de usar como electrolito una solución al 3% de oxalato de sodio.

Puede aplicarse corriente alterna, pero en este caso, la tensión debe aumentarse a 90 ó 100 V, pues de otro modo sería muy lenta la formación de óxido.

*Akira Miyata* (Chem. Abst. 30, 2114, 1936) logró acelerar el proceso notablemente, empleando corriente alterna polarizada, es decir, corriente continua sobre la que se superpone una corriente alterna de frecuencia conveniente. El mismo investigador encontró que la oxidación del aluminio es electroquímicamente cuantitativa, siendo la eficiencia formativa de película de un 75%, por pasar a la solución aproximadamente la cuarta parte del óxido formado. El espesor de la capa resulta de 25 micras.

El ácido oxálico se descompone durante la oxidación a razón de 0.132 g/amp. h, debido a lo cual es menester reforzarlo oportunamente, para conservar la concentración correcta.

En cambio, el proceso alemán de la fábrica "Vereinigte Aluminium-Werke, A. G." (40) introduce las modificaciones siguientes:

El material se anodiza en una solución saturada (al 10% aproximadamente) de ácido oxálico, a la cual se agrega el 0.1% de  $\text{CrO}_3$ . Se mantiene la temperatura a unos  $25^\circ \text{C}$ . La tensión es de 50 a 65 V, mientras que la densidad de corriente alcanza  $1.5 \text{ amp/dm}^2$ . El consumo de corriente asciende a  $4 \text{ kWh/dm}^2$ . En la práctica se emplea en este procedimiento tanto corriente continua como alterna, pero igual que en el método japonés, se prefiere corriente alterna polarizada.

El cátodo puede ser de grafito o plomo, y el tanque se hace de preferencia de acero recubierto de hule.

Para anodizar objetos cuyas dimensiones exceden las de las tinas electrolíticas, se emplea el método llamado "Surtidor", con pistola de aire (21). El cátodo consiste en la esprea, a través de la cual se lanza el electrolito sobre el aluminio cargado positivamente. La solución tiene una concentración del 10% de ácido oxálico y se mantiene a  $25^\circ \text{C}$ . La tensión debe ser de 220 V. Con la debida práctica se obtienen por medio de este procedimiento capas perfectamente uniformes y altamente anti-corrosivas.

La gran ventaja que ofrecen los métodos basados en el empleo de ácido oxálico, consiste en que se pueden aplicar a casi todas las aleaciones de aluminio, aun a las que contienen un 12% de cobre.

Las capas resultan sumamente gruesas, variando entre 5 y 50 micras. El espesor depende del tiempo de exposición que oscila, según el caso, entre 20 y 60 minutos. Gracias a este número extraordinario de variantes ha sido posible encontrar muchas nuevas aplicaciones para el aluminio.

A temperatura ambiente ( $15^\circ \text{C}$ .) se obtiene en el aluminio puro una capa de un matiz amarillento permanente, mientras que a temperaturas un poco más altas como de unos  $30^\circ \text{C}$ ., las capas son incoloras.

Al baño electrolítico de ácido oxálico pueden agregarse pequeñas cantidades (0.1%) de oxidantes, entre los que figura en primer lugar como ya se mencionó, el  $\text{CrO}_3$ , aunque no son menos efectivos las sustancias siguientes:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (40 ad.), (26). Una serie de procesos de transición fueron desarrollados por *Harold K. Work* de la *Aluminum Colors, Inc.* (65), (66), (67). Este autor emplea una mezcla de ácido sulfúrico y ácido oxálico, variando la concentración del primero de un 0.5% a un 70% y la del segundo de 0.5% a un 3%. En

operaciones de gran escala se han obtenido buenos resultados con baños electrolíticos de la composición siguiente:

15% de  $H_2SO_4$  más 3% de  $H_2C_2O_4$   
o también 3% de  $H_2SO_4$  más 3% de  $H_2C_2O_4$

En combinación con el ácido sulfúrico pueden usarse varios ácidos orgánicos dibásicos como el málico  $H_4C_4O_6$  o el malónico  $H_4C_3O_4$ , ambos en concentraciones al 3%.

El proceso se efectúa con una tensión de 20 a 30 V, pero puede llegar a 50 V sin peligro de resquebrajaduras; no es necesario que se ejerza un control muy riguroso sobre la temperatura como sucede usando solamente  $H_2SO_4$ . A temperaturas que oscilan alrededor de 40° C. se obtienen capas duras, incoloras y resistentes a la abrasión, así como bien adheridas.

R. B. Mason y Ch. J. Stunder (Ind. & Eng. Chem. 39, 1602, 1947) encontraron que la eficiencia eléctrica del proceso oxálico, basada en el aluminio transformado teóricamente en óxido, es menor que la del de ácido sulfúrico puro, que alcanza solamente un valor de 92.5%. Esto significa que el 7.5% de la corriente se pierde en otra reacción, probablemente en la oxidación del ácido oxálico. En cambio en la mezcla de ambos ácidos (9% oxálico y 6% sulfúrico), la eficiencia iguala el valor del baño sulfúrico de 99%. Los experimentos que se llevaron a cabo con una intensidad constante de 1.3 amp/dm.<sup>2</sup> y durante 30 minutos, demostraron que se necesita un voltaje menor para alcanzar, en la mezcla de ácidos, la misma densidad de corriente. Con la temperatura aumenta también esta diferencia entre las tensiones, resultando de 0.5 V a los 21° C. y de 1.2 V a los 37° C.

*Proceso a base de ácido sulfúrico.* (24), (30), (31), (32), (53), (54).

Se elaboró este proceso por primera vez en los Estados Unidos en donde se le conoce con el nombre de "Alumilite". La mayoría de las patentes son propiedad de la Aluminum Co. of America y de la Aluminum Colors Inc. En virtud de la gran amplitud de límites de sus factores este proceso se presta para un sinnúmero de aplicaciones.

La concentración del ácido sulfúrico en el baño electrolítico varía desde el 10% hasta el 70%, según la composición de la aleación que se desea tratar, y de las propiedades particulares que se quiera dar a la película en la superficie del metal. Pero por regla general se puede decir que las soluciones más convenientes son las de un 10% a un 20%.



Sin embargo, una concentración de un 28% ofrece la ventaja de producir la conductibilidad máxima de la solución y de suministrar, por lo tanto, capas particularmente gruesas. Soluciones de concentraciones mayores resultan difíciles de controlar, en vista de que absorben agua de la atmósfera, debido a lo cual se van diluyendo paulatinamente.

Se anodiza con corriente continua, aplicando una tensión relativamente baja, cuyo máximo no pasa de unos 20 V. Al iniciarse el proceso, la densidad de corriente es bastante alta, pero pronto desciende a 1.3 — 1.6 amp/dm.<sup>2</sup> y a este nivel permanece entonces constante hasta el final del proceso. El consumo de corriente es más o menos el mismo que en el proceso de Bengough, variando entre 0.5 y 2 KWh/m.<sup>2</sup>

Otra notable ventaja consiste en la poca duración del tratamiento, que es menor que en cualquiera de los métodos mencionados con anterioridad, al cabo de 10 minutos, la capa de óxido alcanza prácticamente su espesor máximo, y a los 30 minutos se obtienen películas adecuadas para la mayoría de los usos a que se piensa destinar los objetos de aluminio.

Es de suma importancia que se mantenga la temperatura constante a unos  $25^{\circ} \pm 5^{\circ}$ , ya que sólo a  $10^{\circ}$  C., las capas resultan duras y poco adsorbentes. En cambio, a temperaturas que pasan de los  $30^{\circ}$  C. se producen películas blandas y poco adherentes a la base metálica. Para regular la temperatura, suele hacerse uso de termostatos conectados con los serpentines de plomo, a través de los cuales circula agua fría y que conviene instalar a lo largo de las paredes del baño; también se les puede emplear como cátodo. Finalmente se consigue la necesaria agitación del baño, haciendo borbotear aire comprimido desde unos tubos perforados y colocados en el fondo del tanque (51).

Gracias a la corta duración del tratamiento y por permanecer constante el voltaje, la oxidación puede efectuarse ventajosamente en proceso continuo, al que solamente hay que interrumpir cuando se hace indispensable la renovación del baño debido al contenido demasiado elevado en sales.

Otro rasgo característico de este proceso consiste en el poder dispersivo \* extraordinariamente alto de la oxidación; no se hace necesario, por lo tanto, colocar los objetos dentro del baño a una distancia determinada del cátodo, ni dar a éste una forma especial, lo único que a este

<sup>1</sup> Véase lista de patentes al final.

respecto ha enseñado la práctica, es la conveniencia de dar al cátodo por lo menos el doble de superficie de la del objeto de aluminio. A pesar de iniciarse la formación de óxido de aluminio en las partes más próximas al cátodo, no continúa el desarrollo de la capa allí, sino que, debido a la alta resistencia que presente el mismo óxido, la anodización se extiende pronto sobre las partes circundantes del punto primeramente atacado y así sucesivamente hasta que todo el objeto queda cubierto de una tenue capa. En seguida se repite el proceso en la forma indicada, pues por presentar ahora toda la superficie la misma resistencia al paso de la corriente, la capa empieza a crecer nuevamente en las partes más cercanas a la fuente de corriente y por volver a aumentar allí la resistencia, el ataque se desplaza hacia los alrededores, hasta que la capa haya alcanzado el espesor requerido. De ninguna manera depende la uniformidad de la capa de la forma que tenga el objeto sometido a este tratamiento.

El enjuague de los objetos anodizados debe efectuarse con sumo cuidado para eliminar hasta las últimas huellas de ácido libre, pues, en caso contrario se corre el peligro de dar lugar a una fuerte corrosión interna. Tenemos aquí una de las principales razones que impiden que se pueda emplear este método para anodizar piezas de aluminio soldadas o remachadas que casi siempre tienen partes de difícil acceso, en las cuales fácilmente pueden ocultarse restos de electrolito.

Otra cosa son los sulfatos que después del tratamiento quedan alojados en la capa hasta un 13% y que ni el enjuague más intenso podría eliminar. Se trata de radicales de sulfatos que probablemente se encuentran absorbidos en forma de sulfatos básicos de aluminio, insolubles, y que por eso ya no pueden influir de ninguna manera en eventuales procesos ulteriores de corrosión. Además se ha llegado a la conclusión de que estos sulfatos lejos de ser perjudiciales, por el contrario, facilitan el teñido de la película con ciertos colorantes, un hecho que aun no ha sido posible explicar satisfactoriamente.

En todos los procesos mencionados con anterioridad, esta impregnación de la capa de óxido con un elemento extraño nunca alcanza proporciones tan considerables; en las capas obtenidas por medio del proceso de Bengough, por ejemplo, el contenido en cromatos asciende solamente a un 0.1%.

En cambio, la pérdida del metal por el ataque químico es notablemente mayor que en otros procesos, llegando frecuentemente a cantidades que oscilan entre 0.1 y 0.2 g/dm.<sup>2</sup> en aluminio puro; en aleaciones del

tipo del duraluminio debe contarse con pérdidas dos o tres veces más altas.

El sulfato de aluminio, que se va formando durante la anodización, impide parcialmente, en concentraciones bajas (de 1 ó 2%), el ataque disolvente del ácido sobre el aluminio, pero esta ventaja es compensada por una notable baja de la conductibilidad del electrolito. Debido a su poca solubilidad, el sulfato precipita o queda en suspensión; lo más indicado es, por tanto, descartar el baño tan pronto como la concentración del sulfato pase de un 4%.

Debido a esta protección parcial o acción moderante ejercida por el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , (49) se ha pensado en la conveniencia de agregar una pequeña cantidad del mismo a los baños nuevos, pero la práctica ha demostrado que la presencia de esta substancia, es más bien perjudicial que ventajosa para el desarrollo normal del proceso.

Tratándose de aleaciones, se forman durante el proceso, junto con el sulfato de aluminio, también varias otras sales de aquellos elementos contenidos en ellas. La sílice se va acumulando en forma de una suspensión de color café que enturbia el electrolito y que puede dar lugar a un ligero opacamiento de la capa anódica; en el peor de los casos puede depositarse en la superficie anodizada en forma de un polvo suelto que hay que remover por frotamiento posterior.

La presencia del sulfato de cobre se nota fácilmente por el color azulado que la solución va tomando. Frecuentemente se deposita el cobre en el cátodo en forma de una sustancia esponjosa que paulatinamente va cayendo al fondo del tanque. Estas partículas de cobre no son muy perjudiciales durante el proceso, sin embargo, conviene eliminarlas periódicamente por decantación o filtración del electrolito. Parece que pequeñas cantidades disueltas de sulfatos de magnesio o zinc no producen ningún efecto nocivo sobre las capas anódicas. En cambio, hay que hacer hincapié en la necesidad, válida para todos los procesos de anodización, de evitar la contaminación de los tanques de anodización con aceites o grasas. Pequeñas cantidades de aceite son absorbidas fuertemente por las capas en formación, causando manchones blancos que no solamente perjudican el aspecto general, sino que también impiden un teñido uniforme.

Por término medio, las capas formadas con este proceso tienen un espesor de unas 15 micras, siendo su resistencia a la corrosión algo menor que la de los procesos anteriores. Ofrecen la gran ventaja de ser

completamente incoloras y transparentes. Estas dos propiedades las hacen especialmente adecuadas para fines decorativos, por ejemplo imprimiéndolas con sales sensitivas a la luz, para fijar fotografías en ellas. La transparencia de estas capas tiende a disminuir proporcionalmente al bajar el porcentaje del aluminio en las aleaciones. Pequeñas cantidades de cobre no tienen mucha influencia, pero si el contenido en cobre pasa de 5%, se producen capas amarillentas y poco uniformes. En cuanto al silicio, pueden anodizarse con resultados bastante satisfactorios, aleaciones que contengan hasta el 12% de este elemento, aunque el color de las capas se torna grisáceo y aun negruzco.

A este proceso se han hecho varias modificaciones, pero en realidad, ninguna de ellas ha aportado un perfeccionamiento notable.

Una de las principales modificaciones consiste en la adición al baño de ácido sulfúrico concentrado de agentes retardantes como la glicerina o fenoles de preferencia sulfonados, para impedir un ataque químico demasiado fuerte. *H. Bengston* (30), (31) encontró que un volumen de glicerina por cada 15 de ácido sulfúrico al 65% hace bajar considerablemente la pérdida de aluminio. Las patentes europeas de *Sheppard* (34) emplean como electrolito una solución de ácido sulfúrico dil. (20%) mezclado con alcoholes superiores (amílico) o polivalentes (glicol o glicerina), en concentraciones del 5 al 20%. Se aplica solamente un voltaje de unos 12 V., siendo el gasto de corriente de 0.5 a 1.0 KWh/m.<sup>2</sup>

También se han recomendado (*Ch. R. Cower*, 25), adiciones de ciertos oxidantes en cantidades menores del 1%, como dicromatos, perboratos, persulfatos, pero debido a la circunstancia de que casi siempre la capa resulta ligeramente coloreada de distintos matices, estas adiciones no representan ninguna ventaja si se desea teñir con colorantes orgánicos.

Hay otro método (49), (50) que emplea voltajes altos entre 80 y 100 V. y en el que se agregan coloides protectores en la proporción de 1% aproximadamente, como polisacáridos de fácil dispersión (dextrina, goma de tragacanto o bien agar-agar); para obtener capas altamente anticorrosivas, sirve también cualquier albúmina coloidal como gelatina.

Fracciones bajas de brea purificada de madera (ácido abiético), agregadas al baño de ácido sulfúrico, producen una espuma espesa que impide el escape del hidrógeno y de los vapores ácidos (141), y que además ofrece la ventaja de disminuir notablemente la resistencia del electrolito.

Como demuestra la lista de patentes, son muy numerosos los investi-

gadores que consideran ventajosa la adición de sulfatos u óxidos de diferentes metales pesados al baño electrolítico, para modificar el carácter de las capas anódicas, comunicándoles ciertas propiedades especiales. Para lograr capas duras y muy resistentes al desgaste mecánico, se agrega  $\text{MgSO}_4$  (según la Fiat, S. A.) (155) al baño de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En cambio, se obtienen capas duras y gruesas mediante la adición de sulfato de potasio y alumbre ( $\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (113). En parte se debe este fenómeno a la circunstancia de que dichas sales disminuyan la resistencia del baño, de suerte que con un voltaje relativamente bajo se tiene una densidad de corriente mayor.

Los sulfatos de varios metales, como  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ , y  $\text{W}$ , que tienen varios estados de valencias, facilitan la anodización, probablemente por actuar como transmisores de electrones durante el proceso. Una reciente patente francesa (161), recomienda sales de cromo, cobre, titanio en solución concentrada, acidulando con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; por ejemplo principal se cita una solución de  $30^\circ \text{Bé}$  de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  más 25 ml. de ácido sulfúrico concentrado por cada litro de solución. Con este electrolito se consigue una capa dura.

#### *Otros procesos de anodización*

Hasta aquí la descripción de los tres principales procesos de anodización. Cada uno de ellos tienen sus características particulares: cuando se trata de proteger el aluminio contra la corrosión, el proceso de ácido crómico da los mejores resultados; el método de ácido oxálico produce capas aislantes de alto poder dieléctrico; y por fin, para obtener los mejores acabados decorativos se hace uso del procedimiento a base de ácido sulfúrico.

Debido a la circunstancia de que todos estos procesos gocen de los privilegios que les otorgan las patentes respectivas, un gran número de investigadores han tratado de encontrar nuevos métodos, como lo demuestran el sinnúmero de patentes otorgadas. Sin embargo, la relativa sencillez de los procedimientos y el bajo precio de los electrolitos de los tres procesos clásicos, no han permitido hasta la fecha que la industria se aprovechara en gran escala de dichas patentes. Esto no obstante, varios de estos procedimientos nuevos ofrecen aspectos de gran interés, motivo por el cual se incluye su descripción en el presente trabajo.

*Proceso a base de ácido fosfórico.*—No se ha generalizado su aplicación, a pesar de producir capas duras y durables en el aluminio. Se

distingue ventajosamente de otros procedimientos, porque cubre la superficie del aluminio con una excelente base para el galvanizado posterior (98), (99). En uno de los métodos (*J. F. Mason*, *Iron Age* 158, No. 9, 1946) se empieza sumergiendo la superficie perfectamente desgrasada durante 30 segundos en una solución al 0.5% de NaOH, después de lo cual se le enjuaga cuidadosamente. La anodización se efectúa en un electrolito de ácido fosfórico de 60% y a 35° C. La duración del proceso varía entre 5 y 15 minutos y el voltaje entre 5 y 30 V. Aleaciones con alto contenido en cobre y silicio se tratan con soluciones de un 20-25% de ácido fosfórico y a una temperatura más alta (40° C.) Por lo regular se procede en seguida al galvanizado con cobre en solución de cianuros de Cu y Na, o con latón en solución de cianuros de Cu, Zn y Na.

*Proceso a base de carbonatos.*—Las capas logradas por anodización en electrolitos de carbonatos, presentan un poder aislante especialmente grande, por lo que este método se emplea casi exclusivamente para la anodización de cables y alambres en proceso continuo (4), (7). *A. F. Bogoyavlenski* (*J. Appl. Chem. USSR*; *Chem. Abst.* 42, 1836, 1948) encontró que se pueden producir capas anódicas de igual calidad que las obtenidas por medio del proceso a base de ácido sulfúrico, bajo las siguientes condiciones óptimas: corriente continua de 105-110 V. con una densidad de corriente de 0.5 amp/dm.<sup>2</sup> La solución electrolítica debe tener una concentración del 5% en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y la temperatura del baño debe mantenerse constante a 30° C. durante todo el tiempo de 25 a 30 minutos que dura el tratamiento.

*Proceso a base de sulfuro de amonio.*—Otro proceso frecuentemente citado en la literatura sobre protección de aluminio, es el de *Fulton B. Flick*, (13) porque es uno de los más antiguos y por referirse también al teñido. Las capas producidas en un baño amoniacal de sulfuro de amonio tienen una buena resistencia al desgaste mecánico y son a la vez muy elásticas y fácilmente teñibles con colorantes ácidos. A pesar de estas excelentes propiedades, este método no se ha generalizado por requerir una densidad de corriente extraordinariamente alta (46 amp/dm.<sup>2</sup> como mínimo) y un voltaje de 150 V. Además es difícil de controlar por el desprendimiento de amoníaco y ácido sulfhídrico.

*Proceso a base de ácidos sulfónicos.*—A los expertos de la casa *Schering, A. G.* (119) se debe el invento de uno de los procesos más interesantes, en que la anodización se efectúa con ácidos aromáticos sulfónicos que además contienen por lo menos un grupo oxhidrilo, Oxo

(-Co-) o carboxilo ( $\text{—COOH}+$ ) en el núcleo, y que tienen una constante disociación mayor a  $1 \times 10^{-3}$ . Los ejemplos que se citan, son ácido m-cresolsulfónico, fenolsulfónico, timolsulfónico, sulfobenzoico y salicil-sulfónico. Este método produce capas protectoras de buena calidad. Para lograr capas transparentes, se agregan pequeñas cantidades de sulfatos de Mn, Mg, Cr y Al. Las patentes de la *Casa Peintal. S. A.*, (Suiza) (89) especifican la anodización con ácidos aromáticos sulfonados simples, como los ácidos bencensulfónico, toluen-p-sulfónico y naftomono-o di-sulfónicos.

Aquí cabe mencionar también la adición de agentes detergentes (aniónicos) a los baños de anodización (90), que facilitan la penetración del electrolito en los poros de las capas en formación; son estos: isopropil-naftalen-sulfonato de sodio, sulfo-recinoleato de sodio y el ester diamílico del ácido sulfoftálico.

*Proceso a base de ácido sulfámico.*—Pueden obtenerse capas anódicas comparables con las producidas mediante los procesos oxálico o sulfúrico, con un baño electrolítico de ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) (Reynolds Metal Co.). Según *J. F. Mason* (Iron Age 153, No. 9, 1946), las capas producidas por medio de este método, son no sólo diáfanas y porosas, sino también resistentes a la mayoría de los agentes corrosivos, resisten bien el ataque de agentes mecánicos, tienen alto poder aislante y son muy propicias al teñido posterior. Se anodiza en un baño de ácido sulfámico al 10% a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . Se emplea corriente continua con un potencial de 15 a 25 V., para tener una densidad de corriente de 0.5 a 2.5 amp/dm.<sup>2</sup> Después de unos 15 minutos se enjuaga la superficie, con lo que ésta queda en condiciones de ser teñida. Este método se ha usado para anodizar y teñir papel de aluminio en proceso continuo; la diferencia de potencial aplicada es baja, no habiendo el riesgo de que se quemen o corroan las hojas al penetrar en el electrolito.

*Procesos a base de solventes anhidros.*—También se conocen algunos métodos de anodización en electrolitos no acuosos. El método de la *I. G. Farben* (132) toma para solvente un alcohol o una mezcla de alcoholes polivalentes, en los que se disuelve un ácido o una sal que tenga una reacción ácida, pero que carezca de compuestos de amonio o de bases orgánicas. Se cita el ejemplo de una solución al 30% de ácido oxálico en etilen-glicol. Se opera a temperaturas mayores de  $50^\circ\text{C}$ ., con corriente alterna o continua o bien con corriente polarizada. El segundo proceso de esta clase es el de *V. Lichhoff*, (112), que emplea ácido bórico o bien ácidos orgánicos, como el cítrico, tartárico, o lácticos en glicerina.

La temperatura del baño es de 120 a 140° C. y la intensidad de la corriente se regula de tal manera que se obtiene en el ánodo una temperatura de unos 200° C. Las capas así producidas son de una dureza y espesor extraordinarios.

Finalmente hay que mencionar, aunque sólo sea como complemento de esta reseña, un procedimiento que sirve para obtener por medio de la anodización, capas de óxido opacas parecidas al esmalte sin que se trate del verdadero esmaltado aplicado al aluminio (*J. F. Mason, l. c.*). En este proceso llamado comúnmente "Ematal", (109) se emplea como electrolito una solución de ácido sulfúrico con adiciones de sales de titanio como el oxalato doble de Ti y K o bien sulfato de Ti. Durante la anodización se forma un pigmento blanco,  $TiO_2$ , en los poros de la capa. La afinidad de los colorantes de aluminio con esta capa de "Ematal" difiere de la de las capas comunes.

Algunos colorantes resultan de poca solidez, debido al efecto nocivo del  $TiO_2$ , aunque con otros se obtienen colores mates de gran firmeza y agradable aspecto.



## CAPITULO SEGUNDO

### TEÑIDO DEL ALUMINIO

El aluminio es un metal especialmente propicio para impartir a su superficie los más variados y vistosos colores o tonos, pero no, como en el caso de algunos metales pesados, a base de la formación de compuestos de color del mismo metal, v. gr., del cobre que se cubre de una capa de hidrocarbonato verde ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), vulgarmente llamado cardenillo, (aunque el cardenillo verdadero consiste en acetato de cobre). Generalmente, las sales de aluminio son incoloras, motivo por el cual es menester valerse, para colorarlas, de compuestos inorgánicos o colorantes orgánicos que penetran en la capa artificial de óxido de aluminio por adsorción o que forman el compuesto colorante en los poros mismos.

La manera más sencilla de colorear el óxido de aluminio, es la aplicación directa de cualquier clase de pintura común y corriente de igual modo que el que se usa para pintar un objeto de metal. Pero en contraste con la superficie del aluminio no sometida a ningún tratamiento, la capa producida por anodización ofrece la gran ventaja de formar gracias a su capilaridad, un magnífico fondo de retención para estas pinturas.

Los distintos procedimientos para conseguir la coloración propiamente dicha de la superficie del aluminio pueden dividirse en 3 grandes grupos (*J. Odier*, Rev. Aluminium, 23, pp. 97-106, 1946) :

1. Mediante oxidación química combinada con precipitación de sales metálicas u óxidos metálicos en la capa misma;

2. Mediante oxidación electrolítica con coloración directa producida por los componentes de una aleación de aluminio o bien por adiciones de sales al baño electrolítico, y

3. Mediante un tratamiento posterior de capas anódicas porosas mediante:

- a). colorantes orgánicos,
- b). formación de compuestos inorgánicos dentro de los poros,
- c). fijación de partículas coloridas por electroforesis, un método que todavía no ha sido aplicado mucho.

Al primer grupo pertenecen el proceso M. B. V. y otros más recientes como los de Pirotká, Protal, Pacz y Jauch. (Véase *Hugo Krause*, "Metal Coloring & Finishing").

La coloración directa durante la anodización misma, (procedimientos del segundo grupo), depende principalmente de la estructura y los componentes de las aleaciones y en parte del electrolito. Como se dijo más arriba, con el método de la anodización con sulfúrico se obtienen capas transparentes e incoloras en aluminio puro y la mayoría de las aleaciones, (con excepción de aleaciones con alto contenido en silicio que dan capas de color gris). En cambio, con ácido oxálico, el aluminio puro produce matices amarillentos; aleaciones de cobre, gris-azulados y de silicio gris-oscuros. También el espesor de la capa determina hasta cierto grado el color; por ejemplo, a medida que éste aumenta, la capa adquiere sucesivamente los matices de amarillo latón, anaranjado, bronce y llega a veces a café oscuro. Como dato interesante se puede mencionar que durante el proceso de anodización, las capas muy delgadas presentan colores de interferencia, recorriendo varias veces toda la escala de los colores del espectro.

Los procedimientos comprendidos en el tercer grupo son los que merecen mayor interés y que también han adquirido mayor importancia en la industria. Entre todos ellos, los del primer subgrupo (a) se distinguen de una manera muy especial, porque se les puede aplicar el término "Teñido de aluminio" en el sentido estricto en que la industria textil emplea la palabra.

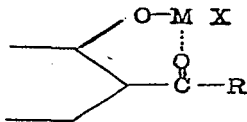
*La teoría del teñido.*—La capa anódica de óxido recién formada muestra una porosidad extraordinaria y tiene, por lo tanto, un poder adsorbtivo análogo al de las fibras vegetales. Con un mismo colorante se obtienen varias tonalidades, sin que se alteren las propiedades de la capa protectora. Las fibras como algodón o artisaleta se tiñen, sumergiéndolas

en soluciones acuosas de colorantes; en este caso (más sencillo) se efectúa entonces una adsorción simple del colorante en la fibra, o bien como se supone que sucede con las fibras animales, se forma una combinación química del tipo salino entre el colorante ácido y el sustrato.

Se obtiene sobre el aluminio anodizado esta clase de teñido, que en la mayoría de los casos es perfectamente firme o sólido, aplicando aquellos colorantes que se emplean para la formación de lacas. Sirven para este fin no sólo colorantes al mordente, como los colorantes al cromo sino en primer lugar colorantes ácidos. Lo más interesante es que también puede teñirse el aluminio con colorantes directos y colorantes de algunos otros grupos.

Se considera que estos compuestos coloridos, que se forman en las capas de óxido de aluminio, son complejos internos o bien compuestos de adsorción en el gel de  $Al(OH)_3$ . Por regla general puede decirse que un colorante, para ser capaz de formar un complejo interno (o quelato) con el hidróxido de aluminio, debe de tener siempre en posición orto ciertos radicales, por ejemplo, 2 oxhidrilos ( $-OH$ ), o un grupo oxhidrilo y un grupo azoico ( $-N=N-$ ), o bien un oxhidrilo y un carbonilo ( $-CO-$ ). Aunque esta regla sólo es aproximada, sí sirve de ayuda en la búsqueda de nuevos colorantes.

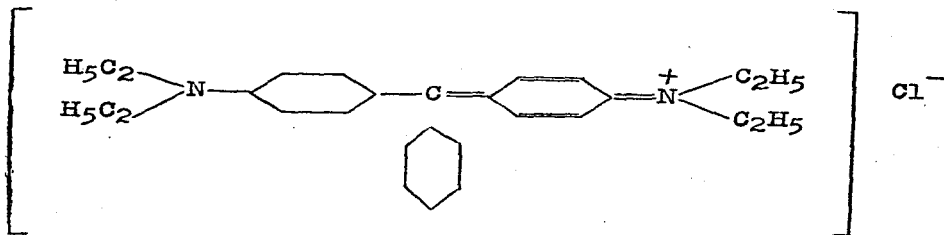
Según *A. Werner*, estas lacas metálicas constituyen sales complejas que corresponden a la fórmula general de



en la que el metal está ligado por una covalencia simple y una valencia coordinada.

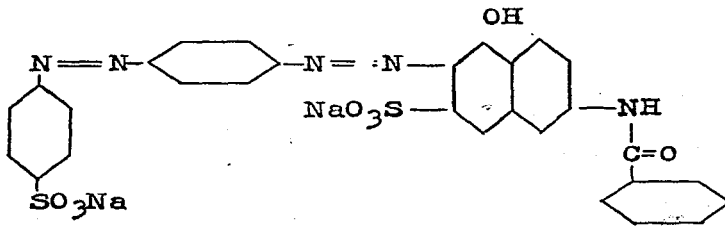
Las investigaciones de *Robert Haller* (*Kolloid-Zeitschrift* 105, 147-149, 1943) permiten explicar también el teñido de las capas de aluminio con colorantes que carecen de la posibilidad de formar lacas, como ciertos colorantes directos. El efecto del colorante sobre el sustrato de hidróxido de aluminio depende, por lo tanto, no solamente de la constitución química del colorante, sino en primer lugar del grado de dispersión del óxido de aluminio, o sea el tamaño de las partículas de la capa.

Tratando, por ejemplo, una suspensión de  $Al_2O_3$  pulverizado (*Merck*, utilizado para análisis cromatográfico) con unas gotas de una solución acuosa de Verde Brillante y agitándola fuertemente, todas las partículas se tiñen homogéneamente. Ahora bien, si se trata de teñir una superficie anódicamente oxidada con la misma solución del colorante, se obtiene un resultado completamente negativo:



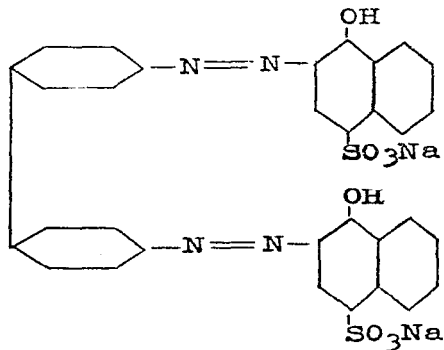
Verde Brillante.

Una conducta enteramente opuesta muestra el colorante directo Clorantina Rojo Sólido, con el cual pueden teñirse perfectamente bien las capas, mientras que, agitando polvo de  $Al_2O_3$  en una solución del mismo, la mayor parte de las partículas se sedimenta rápidamente sin haber sufrido alteración alguna; sólo después de algún tiempo se deposita una tenue capa intensamente teñida de rojo; esta película delgada está compuesta de partículas de tamaño casi micelar.



Clorantina Rojo Sólido 7 BL (Schultz 566).

Uno de los casos más notables lo constituye el colorante Azul Diamina 3R que en solución acuosa presenta dos fases de dispersión: en la de dispersión baja, el algodón se tiñe de azul, mientras que en la de dispersión alta, la lana se tiñe de rojo. Lo sorprendente es que las capas anódicas se tiñen de rojo, es decir, únicamente con la parte del colorante altamente dispersada. Esto concuerda perfectamente con el resultado obtenido por Haller; la suspensión acuosa de  $Al_2O_3$  se deposita pronto sin teñirse y sólo las partículas pequeñísimas adsorben el colorante, formando más tarde una angosta franja de color rojo.



Azul Diamina 3R.

Como se nota, tanto este colorante como el inmediato anterior tienen un grupo oxhidrilo y un grupo diazo en posición orto.

De todos los ejemplos citados se deduce que en muchos casos el teñido es una función del tamaño de los "granos" que forman la capa anódica o del grado de dispersión del colorante, siendo por lo tanto un fenómeno puramente adsortivo.

★

La mayoría de los colorantes tienen un intervalo bastante definido del pH en el cual suben rápidamente a la capa anódica, además se ha

encontrado que se agotan mejor en un baño ligeramente ácido (pH de 5 a 7), aunque hay algunos colorantes, cuyo pH óptimo está fuera de estos límites por ejemplo, la tartracina que tiñe mejor a un pH alrededor de 2.4. En términos generales puede decirse que el baño debe reaccionar un poco ácido y que el valor nunca debe de exceder un pH de 8.

Hay muchos colorantes, con los cuales se puede teñir, disolviéndolos simplemente en agua completamente *blanda*; pero por lo general es mejor regular el pH mediante pequeñas adiciones de ácido acético y amoníaco o bien con soluciones amortiguadoras constituídas por ácidos acéticos y acetato de amonio.

Lo bien marcado de los límites del pH, dentro de los cuales, cada colorante sube mejor a las capas anódicas, hace suponer que se formen ciertas sales básicas de aluminio que facilitan la integración de las lacas, o bien que pequeñas variaciones de pH logren alterar el grado de dispersión del colorante de tal manera que la zona de adsorción máxima queda bastante bien circunscrita.

#### *La práctica del teñido.*

Antes de proceder a su teñido, las superficies anodizadas deben ser enjuagadas cuidadosamente con agua fría y a continuación neutralizadas ligeramente con soluciones diluidas de amoníaco o carbonato de amonio (1%). Después, se les somete a un segundo enjuague. Toda esta operación no carece de importancia, porque sirve para evitar que se altere el pH de las tinas de teñido.

Sumergiendo los objetos en suspensiones al 5% de carbonatos de calcio, estroncio o bario, se eliminan, según *L. Eberlin* (55), los últimos restos de ácido libre aun retenidos en la capa, en la que podrían causar decoloramientos o defectos durante el acabado.

Para asegurar la uniformidad del teñido, se ha propuesto la aplicación de diferentes igualadores que, según el método, son aplicados por medio de tratamientos previos o por adición simultánea al baño. Se mencionan a este respecto substancias tales como fosfatos mono- o disódicos (115), oxalatos de potasio o sodio (175) y algunos humectantes (sal Oxanal, de la marca Ciba), que hacen la capa anódica más propensa al teñido y que eliminan el peligro de la formación de manchas.

Frecuentemente, la literatura hace referencia al hecho de que las capas anódicas frescas son más susceptibles de ser teñidas y que esta propiedad tintórea va disminuyendo paulatinamente. Este fenómeno no

tiene nada de particular, dado que la química general y especialmente la analítica nos enseñan que los precipitados amorfos o microcristalinos sufren un proceso de maduración que consiste en el crecimiento o la agregación de las partículas pequeñas con la disminución correspondiente de la superficie activa que es la única susceptible de teñirse. En efecto, se ha comprobado que muchos colorantes muestran mayor afinidad al ser aplicados a capas que acaban de salir del baño de anodización; sin embargo, en la mayoría de los casos se logra un teñido no menos intenso en capas que ya tienen algún tiempo de almacenadas e incluso se conoce un colorante verde (Verde para Aluminio GLW), que tiñe mejor si se le aplica a capas almacenadas algún tiempo. No obstante, por lo regular parece conveniente que se efectúe el teñido lo más pronto posible.

Otro procedimiento (137) para aumentar el poder adsorbente de la capa consiste en calentar las piezas acabadas de anodizar a temperaturas mayores de 30° C. en un medio ambiente pobre en humedad o totalmente exento de ella. De preferencia se calienta el objeto a 90° C. durante algunos minutos. En esto hay una contradicción aparente con lo dicho en el párrafo anterior, pero debe tenerse en cuenta que la temperatura no es elevada y el calentamiento muy breve, de modo que esta operación no acelera notablemente la maduración de la capa activa; por otro lado, una parte del agua contenida en ella, es eliminada, con lo que se abren los poros, facilitando de esta manera la penetración del colorante.

Se regula la intensidad del tono que se desea dar a la superficie, variando tanto el tiempo de exposición como la concentración del colorante. Todo depende del carácter del colorante y de la temperatura de la solución, de modo que a veces no pasa de unos cuantos segundos, mientras que en otros se necesita hasta media hora. Por término medio se calculan 15 minutos para tonos claros y 30 minutos para oscuros.

Debido a las condiciones específicas que determinan el proceso del teñido, sólo se aprovecha una pequeña parte del colorante en solución, siendo imposible que se agote el baño como sucede en el teñido de fibras textiles. Debido a esta circunstancia y a la necesidad de dar la misma tonalidad a objetos de diferentes tamaños y, por consiguiente, a diferentes capas anódicas, no se puede mantener la *relación de baño*. Así es que la concentración del colorante siempre está determinada por g/l, de baño, variando entre 0.01 y 10 g/l.

Por razones obvias suele usarse la misma tina para teñir varias partidas de objetos anodizados. También se tiñen alambre o papel de alu-

minio con varios colorantes rápidos en proceso continuo. En estos casos y en particular cuando las soluciones tienen una alta concentración, (de 5 a 10 g/l), debe analizarse el baño de vez en cuando colorimétricamente para reforzarlo hasta la concentración original.

La temperatura óptima se encuentra alrededor de 60° C., aunque sus límites se mueven entre 20 y 80° C. Una de las tareas más difíciles en todo el proceso del teñido es el fijar y mantener un justo equilibrio entre los tres factores citados, (temperatura, concentración del baño y duración de su aplicación). Se ha observado, por ejemplo, que los colores obtenidos por medio de una prolongada inmersión en soluciones diluídas resultan más sólidos a la luz que aquellos de la misma intensidad logrados en baños concentrados y con exposición breve (*C. Th. Speiser, S. V. F. Fachorgan, oct. 46, p. 217*). Por otro lado se sabe que se puede teñir en mucho menos tiempo en soluciones calientes (temperaturas mayores de 70° C.) que en soluciones tibias o frías, pero que en este último caso, los resultados son similares en cuanto a la solidez. Fácilmente se comprende que en el caso de una absorción lenta, el colorante tiene oportunidad de penetrar hasta el fondo de los poros, de suerte que resultan tonos más fuertes y más sólidos que los que se obtienen mediante un teñido rápido pero superficial. Algo muy parecido ocurre en el caso de temperaturas altas (cercanas al punto de ebullición): muchos de los poros comienzan a cerrarse parcialmente, impidiendo mecánicamente la penetración del colorante. Sin embargo, se conocen algunos colorantes que, a pesar de ser muy adecuados para el teñido del aluminio, no suben bien a temperaturas bajas.

El teñido con un solo colorante no presenta dificultades, pero al tratar de obtener nuevos tintes con mezclas de diferentes colores, se empieza a tropezar con varios obstáculos, por ejemplo, cuando se necesita reproducir y mantener el mismo tono en objetos de diferentes tamaños o figuras. Casi cada colorante muestra otro grado de afinidad, lo que frecuentemente da motivo a que se presenten fenómenos de saturación, es decir, que un colorante impida la adsorción de otro. En la práctica se ha logrado franquear esta dificultad parcialmente, aplicando el método de dos baños: se tiñe la misma capa anódica sucesivamente en baños que contienen los colorantes adecuados, de modo que estos se superponen hasta dar exactamente el tono que se desea obtener.

Para asegurar la uniformidad del teñido, es menester mover los objetos con relación al baño, especialmente al iniciarse el proceso. Si los



objetos son de dimensiones relativamente pequeñas, se puede colgarlos en varillas movidas mecánicamente durante todo el tiempo que dure el teñido. También puede mantenerse el baño en circulación por medio de hélices o aire comprimido, aunque este último procedimiento puede llegar a causar considerables pérdidas en agua y ácido acético y alterar, por consiguiente, la concentración del colorante y el valor del pH. Antes de sacar los objetos, debe espumarse el baño, porque entre los colorantes hay algunos que producen copiosa espuma que, al pegarse a los objetos, puede dar motivo a la formación de manchones. Acto continuo se procede a la última operación que es la del sellado o acabado.

La mayoría de los colorantes son susceptibles de alterarse en presencia de metales, en particular de Cu o Fe; se hace necesario, por lo tanto, construir la tina y sus accesorios de un material que no interviene en el proceso. Muy apropiados son recipientes de madera, sobre todo, si se tiñe en ellos siempre con el mismo colorante; en caso contrario, tienen el inconveniente de dificultarse su limpieza. Las mejores tinas son indudablemente las construídas de acero inoxidable, porque trabajando con ellas, no hay que temer que se presenten contratiempos como precipitación de colorantes o variación de matices. También se han construído con buen éxito recipientes vidriados o esmaltados, así como tinas de cemento a prueba de ácido.

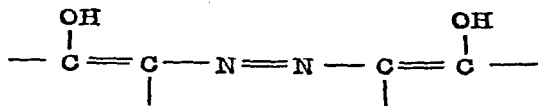
Los metales que forman parte integrante de las aleaciones de aluminio, ejercen una influencia decisiva sobre los colores resultantes. Mientras que en capas anódicas en aluminio puro, cualquier color ofrece un aspecto puro y brillante, la presencia de cobre (como en el duraluminio) da motivo a que el mismo color resulte opaco y de tonalidad más oscura. Aleaciones para objetos colados con un contenido de 12 a 14% de silicio sólo pueden teñirse de negro, por ser la capa anódica de por sí de color gris; en este caso, la Nigrosina resulta el colorante más apropiado. Si el contenido en silicio es menor que el 5%, la capa toma cualquier color, aunque los tonos carecen notablemente de brillo. Casi nulo es el efecto del magnesio, pero si el porcentaje excede el 4%, los tonos resultan un poco más oscuros aunque conservando todo su brillo. Aleaciones con contenido en manganeso tienden a cubrirse de colores menos intensos y menos brillantes que los producidos en aluminio puro.

#### *Los grupos principales de colorantes*

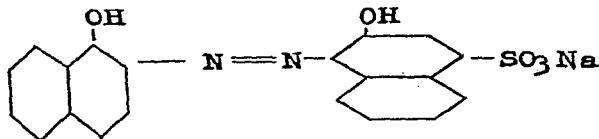
En años recientes, las grandes empresas productoras de anilinas y

sobre todo las fábricas suizas de Basilea, se han especializado en esta nueva rama del teñido, habiendo lanzado al mercado series completas de colorantes adecuados.

Como ya se hizo notar, la gran mayoría de estos colorantes pueden clasificarse en los tres grandes grupos de colorantes directos, ácidos y al cromo, ya sea en forma del colorante simple o en la de su sal sódica o bien con un metal que forma un complejo como los colorantes tipo Neolan. Casi todos los colorantes adecuados para el teñido de aluminio pertenecen a la clase de los mono- o poliazóicos, cuya configuración es frecuentemente como sigue:

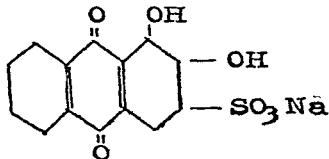


Puede servir de ejemplo el Azul Negro Eriocromo B:



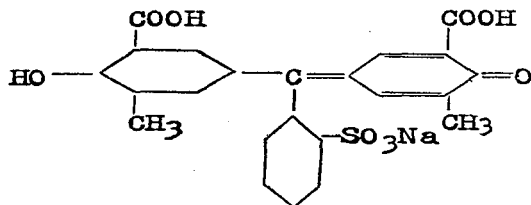
El grupo que sigue en importancia es el de los colorantes de la serie de la antraquinona. Son estos los mismos recomendados por primera vez por *Bengough* (12).

El Rojo Alizarina S presenta un ejemplo típico:



que, dicho sea de paso, es también un excelente reactivo para analizar pequeñas cantidades de aluminio.

Ocupa el tercer lugar el grupo de los derivados del tipo trifenilmetano (Aurina), de los que es un buen ejemplo el Eriocromo Cianina R. (índice de Schultz, 553).



Además se conocen algunos colorantes sulfonados de la pyrazolona (76) y ftalocianina (159).

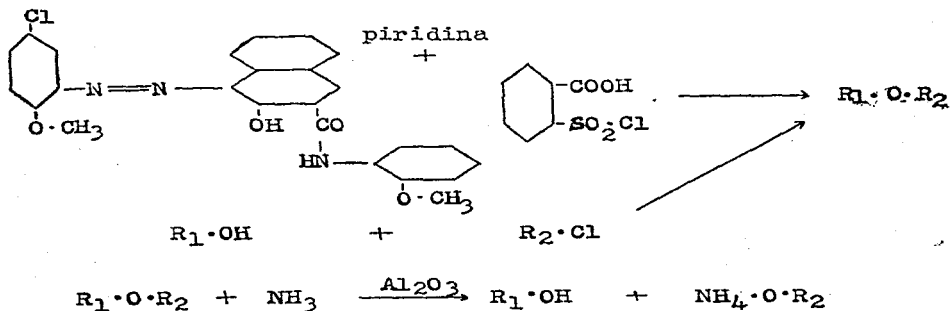
Fuera de estos colorantes que tiñen directamente la capa anódica, se usan colorantes al mordente (41), pero para su aplicación se requiere un mordentado previo con sales alcalinas, tales como cromatos, fosfatos o boratos, o bien ácidos orgánicos o sus sales, tales como oxálico, cítrico, salicílico o tánico, finalmente también aceite de ricino sulfonado. Son representantes típicos: Rodamina B, Azul y Verde Victoria y Auramina. Se aplican estos colorantes en soluciones calientes o frías, pero las concentraciones deben ser muy altas (10 g/lit. como mínimo).

También puede teñirse el aluminio anodizado con soluciones de leuco ésteres de colorantes a la cuba de la serie de antraquinónicas (134), de las que es un buen ejemplo el Soledón Verde Jade (Schultz, Farbstofftabellen, 1288). Se tiñe por 10 minutos en una solución al 5% de dichos colorantes, acidulada con acético (0.5%), manteniendo la temperatura a 60° C. Después de enjuagar, se desarrolla el color, (que en su primera fase es morado), a temperatura ambiente en un baño de nitrito de sodio y ácido clorhídrico (0.01%). El resultado es un color verde brillante y muy sólido a la luz.

Otro método muy original fué descubierto por *Ch. Graenacher* y *Max Matter* (147). Se tiñen las películas anódicas con soluciones de colorantes solubilizados mediante acilación. A continuación se saponifica el colorante soluble, permaneciendo en la capa un colorante insoluble. Además de su aspecto muy vistoso, el acabado es de gran solidez al frote.

Para ilustrar este método se cita uno de los muchos ejemplos de la patente:

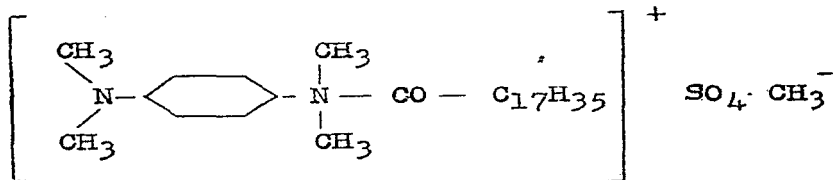
Se prepara el colorante, calentando un colorante diazo insoluble (amino-clor-anisol diazotado y copulado de ácido 2, 3-hidroxinaftoico o-anisida) con un cloruro de acilo (m-sulfo-cloruro de ácido benzoico) en piridina o dimetilanilina. Se tiñe la capa anódica en una solución al 1% de este colorante por espacio de media hora a una temperatura de 50° C. Después de enjuagar en agua fría, se trata la capa anódica durante 20 minutos con un agente saponificador compuesto de una solución saturada de sal común con un 10% de amoníaco al 25%. Transcurrido el tiempo indicado, la saponificación ha terminado y la superficie queda teñida de un rojo intenso sumamente sólido.



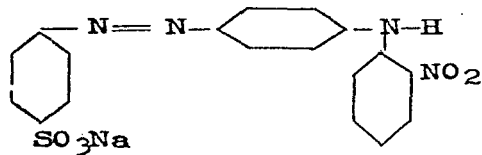
En varias patentes de la I. G. Farben se encuentra la descripción de un gran número de modificadores catiónicos de la tensión superficial, como compuestos cuaternarios de amonio con cadenas alifáticas largas, que pueden servir como mordentes apropiados para teñir fibras textiles con colorantes poco afines a ellas (*A. Schwartz y J. Perry, Surface Active Agents*, pp. 155 y 429 ss.).

Tiñendo un material tratado previamente con estos agentes catiónicos, se forma en el sustrato mismo una sal insoluble de peso molecular muy alto entre el catión del detergente y el anión del colorante, que impide el desprendimiento de color.

Este mordentado fué aplicado por la Casa Ciba (167) para mordentar capas anódicas destinadas al teñido posterior con colorantes que normalmente no suben. Un buen ejemplo de estos compuestos es el producto de reacción entre la p-dimetil-amino-N-estearil-anilina con sulfato de dimetilo:



y como colorante se tiene la Citronina 000:



El anión del colorante pasa a ocupar el lugar del metilsulfato del compuesto anterior.

El teñido de capas anódicas previamente secadas puede efectuarse también en soluciones no acuosas. Como solvente para colorantes solubles en grasas, tales como Anaranjado Sudán, se prestan muy bien sustancias tales como parafina, cera, ceresina o estearina. La superficie anodizada se sumerge por algunos segundos en la solución caliente y homogénea del colorante de estas sustancias fundidas, obteniéndose de esta manera capas coloridas muy resistentes y estables (19).

También pueden utilizarse soluciones de alcohol, acetona o piridina (76), o benceno (143), que ofrecen la ventaja de evaporarse rápidamente dejando la superficie inmediatamente seca.

En términos generales puede decirse que un buen colorante para aluminio debe cumplir con los siguientes requisitos (C. Speiser, S. V. F. Fachorgan, oct. de 1946, p. 217):

1. Que sea de buena solubilidad.
2. Que forme una solución estable, homogénea e inalterable durante varias semanas.
3. Que no forme mucha espuma en el baño, ya que cada burbuja, al entrar en contacto con la superficie, deja una mancha incolora.
4. Los objetos teñidos no deben sangrar ni ensuciar los baños de sellado.
5. El color debe ser sólido a la luz.
6. El color debe resultar a prueba de la intemperie (aunque se conocen algunos colorantes, por otro lado perfectamente aceptables, que no cumplen con este requisito).
7. Los colores no deben alterarse, sea cambiando de tonalidad, sea perdiendo su intensidad al ser sometidos a temperaturas entre 200 y 300° C.

Coloración con pigmentos inorgánicos. Subgrupo 3b (p. —).

Comprende este subgrupo tratamientos sucesivos de la capa anódica en soluciones de sales inorgánicas que, por doble transformación, forman compuestos coloridos insolubles en los poros de la capa misma. En todos estos casos se usan soluciones concentradas, mientras que la temperatura es de poca importancia. La siguiente tabla muestra algunas de las soluciones de sales más apropiadas, experimentadas por *R. S. Dunham* (44), así como los colores resultantes:

1a. solución de:	2a. solución de	color
acetato de zinc	bicromato de potasio	amarillo
acetato de plomo	cromato de potasio	amarillo
sulfato de cobre	arsenito ácido de sodio	verde
ferrocianuro de potasio	sulfato férrico	azul
acetato de uranilo	ferrocianuro de potasio	rojo
bicromato de potasio	nitrate de plata	café rojizo
tartrato de potasio y antimonilo	sulfuro de amonio	anaranjado
acetato de plomo	arseniato de sodio	blanco
acetato de cobalto o níquel	sulfuro de amonio	negro

Se obtiene una capa blanca muy resistente, tratando la capa anódica

con sulfuro de bario (solución al 20%) y oxidando en seguida en agua oxigenada; el producto es sulfato de bario (71).

También por medio de la *precipitación de óxidos* metálicos en la película se logran tonos muy sólidos y simultáneamente se aumenta la resistencia a la corrosión (64), (42). Se produce un color café, impregnando la capa con una solución al 20% de nitrato o acetato de plomo oxidando en seguida, de preferencia con una solución al 5% de permanganato de potasio o bien con una solución de hipoclorito de sodio. En caso de aplicar primero sales de cobalto, se producen capas de color café oscuro hasta negro.

Por medio de la *reducción de ciertas sales* dentro de la capa pueden impartirse al aluminio varios colores: se reducen las capas impregnadas con sales mediante pirogalol, hidroquinona o formaldehído. Con sales de plata se obtienen tonos parduzcos; con cobre, amarillentos y con sales de oro, tonos rojizos (73).

Estos colores son de por sí muy sólidos a la luz y al frote y difícilmente superables por colorantes orgánicos. No obstante, se hace poco uso de ellos en la práctica, debido a las grandes dificultades técnicas que hay que vencer para su aplicación. En primer lugar no se pueden producir todos los colores y además debe contarse con el inconveniente de no poder conseguir siempre la misma tonalidad en todos los objetos de dimensiones y formas distintas durante la fabricación en serie, como son vajillas, batería de cocina, etc. Mucho más sencillo, cómodo y seguro es, por lo tanto, el teñido con colorantes orgánicos (3a.).

#### *Acabado o sellado de las capas anódicas teñidas*

Al salir de sus respectivos baños, tanto las capas anódicas sin tratamiento como las que además fueron sometidas al teñido, retienen todavía cierto poder adsorbente que les puede resultar perjudicial al actuar sobre ellas agentes de corrosión, sean estos atmosféricos o bien soluciones salinas, como el agua del mar. La parte exterior de la capa es además menos dura que la interior, por lo que con relativa facilidad se raya o se desgasta. Para conseguir la completa inactivación del aluminio, es indispensable, por lo tanto, que se le someta a un tratamiento final o sellado que consiste en la obturación de los poros. Este sellado puede lograrse con medios químicos o mecánicamente por impregnación con diferentes sustancias.

El método químico más sencillo consiste en sumergir los objetos anodizados teñidos o no en agua hirviendo por espacio de media hora (57), (58). Para lograr los mejores resultados se recomienda (*R. S. Herwig, Iron Age, 158, No. 2, pp. 58/9, 1946*) efectuar este sellado en agua de cero grados de dureza, procurando que no sea contaminada por los electrolitos ácidos o alcalinos de las operaciones anteriores.

Este sellado en agua hirviendo puede acelerarse y hacer aún más efectivo, agregando pequeñas cantidades de humectantes catiónicos que permiten que el agua penetre a mayor profundidad en las capilares de la capa (166).

Durante este tratamiento, una parte del óxido  $Al_2O_3$  pasa al monohidrato  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , de manera que aumenta considerablemente el volumen de este último (un 33% aproximadamente). El esponjamiento que resulta, produce la obturación de los poros y hace el estrato exterior más compacto. En consecuencia, se elimina casi por completo la posibilidad de que la capa se manche adsorbiendo sustancias ajenas y además se aumenta notablemente la resistencia anticorrosiva.

El método anterior se originó del proceso japonés de *S. Setoh* (*C. A., 25, pp. 5101 y 5853, 1931*). (45), (46), que trata las capas anódicas con vapor sobrecalentado. *H. Hongo* (142) introdujo una modificación, sometiendo las capas anódicas primero a un alto vacío en tambores especiales y aplicando en seguida vapor a unas 4 ó 5 atm. de presión. Las capas así tratadas quedan a prueba de ácidos y relativamente resistentes a los álcalis.

El sellado que se aplica de preferencia a capas teñidas, consiste en su tratamiento en soluciones calientes de sales de metales pesados (1 ó 2%), tales como acetato de Ni. o Co, o bien sulfato de Cu (75), (123). El hidróxido del metal, que se forma al disolverse la sal, se deposita en los poros y fija además el colorante de un modo comparable con la cromatación de los colorantes en la lana. El colorante "metalizado" queda firmemente apesado y al mismo tiempo aumenta la solidez a la luz. Frecuentemente se revela la formación de la laca por un cambio bien perceptible del tono, pero este fenómeno no se presenta, tratándose de colorantes que ya de antemano tienen un ión metálico en su molécula, tales como los colorantes del tipo Neolan.

Si se emplean sales de ácidos fuertes como sulfatos, conviene agregar boratos o acetatos y mantener el valor del pH de solución a 25° C. entre 2.5 y 7. La cantidad de óxido de metal que se deposita en la capa anódi-



ca, usando este procedimiento, es ínfima y por eso, no hace cambiar el color de una capa no teñida, pero si, es capaz de modificar, como acabamos de decir, el matiz de una capa teñida debido a la formación de complejos con el colorante.

Otro procedimiento muy parecido al anterior fué patentado por la *Peintal*, S. A. (163): se sella en una solución de sales de los mismos metales, tales como Cu, Ni, Zn o Cd (de pesos atómicos entre 58 y 113), en combinación con aminoácidos, como aminoacético o aminopropiónico.

Al mismo grupo pertenece el método de sellar con soluciones de cromatos o dicromatos (61), (102). Se hierven las capas anódicas unos 10 ó 20 minutos en una solución al 5% de dicromato de potasio. Los poros se cierran debido a la formación de óxido monohidratado de aluminio y de  $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$  y  $\text{AlOHCrO}_4$ , y estos dos últimos compuestos dan a la capa un tono café amarillento. En vista de esta circunstancia, esta clase de sellado sólo puede emplearse cuando se trata de dar a la capa una resistencia especialmente alta contra la corrosión, pero también es útil para sellar objetos de aluminio colado por tener estos una tendencia muy pronunciada a atrapar ácido sulfúrico libre.

Un tercer método de sellado (82) se basa en la precipitación de sílice en los poros y consiste en el tratamiento de la capa con una solución de silicato de sodio. En un segundo baño se descompone el silicato con ácido acético diluido, quedando  $\text{SiO}_2$  depositado en los poros; el acetato de sodio que también se forma, es eliminado por simple enjuague. También este método es muy apropiado para piezas de aluminio colado, pero por otro lado presenta el inconveniente de dejar la superficie algo áspera. Según *Edwards* (62) se logra el sellado por simple tratamiento de las capas en una solución hirviente de silicato de sodio al 5%.

#### *Sellado o impregnación con sustancias orgánicas*

Ya se conocía la impregnación de capas de óxido de aluminio en la época en que solía cubrirse este metal con ellas con el único fin de dar a la superficie de alambre de aluminio mayor poder aislante. Para aumentar la resistencia mecánica de alambre o tiras de aluminio (8), *Küttner* recomendaba el empleo de ceras, resinas, breas o aceites secantes.

Antes de aplicar estas sustancias, debe secarse la superficie completamente a una temperatura de unos 60° C. para lograr que estos materiales hidrófobos impregnen uniformemente la capa. En seguida se le sumerge en aceite de linaza o bien en una solución de cera o lanolina

(12), en un solvente apropiado como bencina o nafta. Resultados bastante buenos se obtienen, usando aceites secantes, tales como aceite de linaza o tung-oil. También se han recomendado recientemente como sustancia muy apropiada para impregnar las capas, el estearato de aluminio (149 ad.) y la cera de carnauba solubilizada en xileno (160). Finalmente pueden impregnarse las capas con sustancias sintéticas, tales como barnices y resinas nitrocelulósicas o baquelita. Naturalmente, estos últimos procedimientos cambian por completo el carácter de la capa exterior del acabado y con esto su aspecto.

En estos últimos años han alcanzado considerable auge en la industria otros dos procedimientos íntimamente vinculados con el sellado del aluminio, a saber, el estampado y la impregnación de la capa anódica con sustancias sensibles a la luz (proceso Seo-Photo).

En cuanto al estampado, el directo carece casi por completo de importancia, pero la industria emplea en gran escala los estampados de reserva (85), (86), (136) y de corroído (84) para la ornamentación de toda clase de objetos de aluminio y sobre todo para la fabricación de rótulos, placas y broqueles. Ambos procedimientos se valen de máquinas offset para el estampado. El método de reserva aplica el estampado a las partes, que se desea permanezcan sin color, con sustancias repelentes de las soluciones del colorante, o bien se les stampa con pastas de barniz. Después de secarse la pasta, se tiñen las partes no cubiertas. Finalmente se disuelve la pasta con solvente de grasas o soluciones alcalinas, o bien mecánicamente, raspándola. Para lograr efectos multicolores pueden usarse pastas que contienen en sí colorantes disueltos.

Existen varios métodos para aplicar el estampado por corroído. El primero consiste en disolver partes de la capa por medio de soluciones alcalinas concentradas, tiñendo en seguida las partes no disueltas (84). En el segundo método se tiñe toda la capa y después se reservan las partes que deben permanecer teñidas. Finalmente se decoloran las partes libres con soluciones (ácido nítrico diluído) que destruyen el colorante pero que dejan la capa inalterada. Estas partes corroídas pueden teñirse más tarde con otro colorante, lográndose de esta manera teñidos multicolores muy vistosos. Las mismas sustancias de las pastas de reserva se emplean frecuentemente para el sellado final de los objetos (130).

Para la aplicación del proceso Seo-Photo (69 y Ads.) (103 y Ads.) se necesita disponer de capas anódicas de grano extraordinariamente fino y completamente transparentes, para poder impregnarlas con sales sensi-

bles a la luz. Con este método pueden reproducirse fotografías y dibujos en la superficie del metal, exponiéndola a la luz. En caso de emplear halogenuros de plata, los procedimientos del revelado y fijado son enteramente iguales a los que se usan en la fotografía común. Pero también es posible valerse de sales de otros metales como Fe o Cr. Las imágenes pueden matizarse con sales de platino u oro, y también puede galvanizarse con sales de cobre o cadmio las partes que retienen plata, obteniéndose de esta manera figuras en relieve. Este procedimiento se presta en primer lugar para la fabricación en gran escala de reglas de cálculo u otras escalas de precisión en toda clase de aparatos científicos, así como de otros objetos tales como placas de identificación, etc.

Mediante procedimientos adecuados de sellado y pulido pueden hacerse estas imágenes o figuras muy resistentes al uso o manejo continuo y a prueba de solventes orgánicos o efectos de temperaturas altas.

## CAPITULO TERCERO

### *PARTE PRACTICA Y CONCLUSIONES*

Se emprendió el presente estudio con el objeto de cerciorarse si las indicaciones acerca de la anodización y teñido de aluminio, tales como se encuentran en la literatura y las memorias de las patentes otorgadas en esta rama de la industria, son lo suficientemente explícitas para poner en práctica estas nuevas técnicas sin disponer de la experiencia que los especialistas de empresas extranjeras han tenido amplia oportunidad de adquirir durante largos años de experimentación.

Con el fin de poder aplicar los "colorantes para aluminio", se siguieron las indicaciones e instrucciones para el proceso de anodización a base de ácido sulfúrico. No sólo se obtienen con este método las capas más apropiadas para el teñido, sino que también se cuenta con la ventaja de ser el ácido sulfúrico el electrolito más barato y más fácil de conseguir en el mercado.

Se anodizaron dos clases de aluminio de diferente composición: aluminio 2 SO, o sea aluminio comercial con un mínimo de pureza de 99.2% y aluminio 17 S, o sea duraluminio con 4% de cobre, 0.5% de manganeso y 0.5% de magnesio. Se optó por este último material para poder observar el efecto de los integrantes de la aleación sobre el color obtenido por un mismo colorante y en circunstancias iguales. Se trabajó con láminas de 1 dm.<sup>2</sup>, teniendo la de aluminio 2 SO un espesor de 0.4 mm. y la de duraluminio 0.8 mm., respectivamente.

*Desengrasado y eliminación de la capa natural de óxido.*—Las pequeñas trazas de materiales grasos fueron eliminados con gasolina blanca. La operación resultó casi superflua por estar las láminas prácticamente exentas de substancias extrañas.

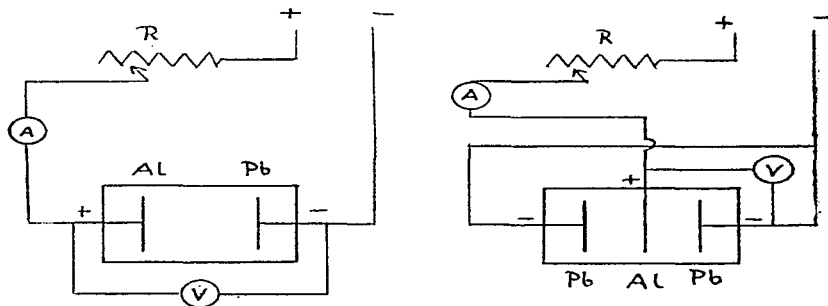
Evaporado el solvente, se sumergieron las láminas en una solución al 3% de fosfato trisódico a una temperatura de 60° C. aproximadamente. Al cabo de unos 3 a 5 minutos, las superficies quedaron limpias con excepción de las del duraluminio que estaban cubiertas de una capa grisea gelatinosa. Para eliminarla, se le trató con una solución al 5% de ácido nítrico, quedando, después de un cuidadoso enjuague en agua corriente, listas para la anodización.

*Anodización.*—Durante el proceso de anodización se tuvo cuidado de mantener inalterables las condiciones que se especifican más abajo.

Como baño electrolítico se usó una solución al 20% o sea 4 N aproximadamente de ácido sulfúrico q.p. sin adición alguna.

De tina de anodización sirvió un recipiente rectangular de vidrio de 15 x 15 x 40 cm. Se instalaron cátodos en forma de placas de plomo de 1 dm.<sup>2</sup> de superficie y 5 mm. de espesor, cada una. Como fuente de corriente continua sirvió un rectificador de aluminio, que proporcionó 90 V.

Se hicieron las conexiones como sigue:



En ambos casos, los resultados fueron igualmente satisfactorios. La intensidad de la corriente se reguló por medio de un reóstato de una resistencia total de 60 ohmios.

Después de conectar la corriente, se mantuvo la intensidad constante a 1.5 Amp. y se equilibró la diferencia de potencial entre los electrodos a 16 V, en cuyo valor permaneció más o menos constante durante todo el proceso. A los 30 minutos se dió por terminada la anodización.

Al iniciarse el proceso, el baño (de unos 7 litros aproximadamente) tuvo por término medio una temperatura de 20° C. subiendo hacia el final de la operación a unos 24° C. Para poder seguir efectuando anodizaciones en serie sin que el baño se calentara a más de 25° C. se colocó en el fondo del recipiente un serpentín plano de vidrio, a través del cual se hizo pasar agua a temperatura ambiente.

Con el fin de mantener el baño en circulación, se empleó un agitador eléctrico con hélice de vidrio, al que se le hizo girar lentamente para evitar salpicaduras.

Las muestras de aluminio puro anodizadas resultaron cubiertas de una capa transparente e incolora, y las de duraluminio mostraron un tono levemente gris-azulado, aunque suficientemente transparentes para poder distinguir las estrías estructurales que caracterizan las láminas de esta aleación.

*Teñido.*—El teñido se llevó a cabo con colorantes marca Durand & Huguenin, algunos de los cuales se especificarán más abajo.

Después de enjuagar las muestras en agua corriente, se les sumergió en una solución al 1% de amoníaco para neutralizar los últimos restos de ácido sulfúrico. A continuación se repitió el enjuague, con lo que las láminas quedaron en condición de ser teñidas. Se efectuó el teñido en vasos Pyrex de 2 litros y se preparó el baño, disolviendo el colorante en una pequeña cantidad de agua destilada caliente (80° C.) y completando el volumen de uno y medio litros con agua con una temperatura de unos 50° C. No se agregó ningún otro ingrediente por no requerir esta clase de colorantes un pH mayor de 7. Durante las diferentes pruebas, se hizo variar la concentración desde 1 g/l. hasta 2 y medio g/l., según la intensidad del tono que se deseaba obtener. Durante los 10 minutos que duró el proceso, se sostuvo la temperatura a 65° C. Una vez retiradas del baño, se procedió a enjuagar las muestras. En este estado, se nota que el color aun no queda completamente fijo y que es indispensable terminar el proco mediante el sellado.

*Sellado.*—Para efectuar el sellado, se empleó una solución de 5.6 g. de acetato de níquel por litro. En este baño, preparado en un vaso Pyrex, se trataron las muestras a ebullición durante media hora. Después de

nuevo enjuague, se les secó con un ventilador de aire calentado. Para completar el acabado, se pulieron las superficies teñidas por medio de un disco giratorio de tela.

Como era de esperar, todas las pruebas dieron excelentes resultados, dado que los colorantes usados para ellas son selecciones específicas para esta clase de teñido.

También se incluyó una serie de pruebas de decoloración para saber, a qué procedimiento se debe recurrir en caso de resultar tonos demasiado intensos o manchas. Se tomó, por ejemplo, una muestra teñida con "Azul para Aluminio LLW" y se le manchó deliberadamente con los dedos antes del sellado. En seguida se le decoloró en una solución al 1% de ácido nítrico a temperatura ambiente, y por espacio de unos 20 minutos. Por cierto, existen contadas excepciones, porque los colores producidos con ciertos colorantes ya no pueden ser borrados ni en soluciones más concentradas, tales como el "Oro Viejo para Aluminio MRW". En ningún caso, la capa anódica pierde sus características, de modo que puede ser reteñida inmediatamente.

Los mismos colorantes producen efectos distintos, según la clase de aluminio a que se les aplica. En aluminio puro (2 SO), el color se presenta con tonos puros y de excelente lustre, mientras que la superficie de duraluminio muestra tonos mates y menos vivos. Por ejemplo, el "Bordeaux para Aluminio RL" a 2 g/l., da un tono color vino perfectamente terso y brillante en aluminio puro, mientras que en duraluminio, el mismo color tira ligeramente a gris y queda enteramente mate.

En conclusión puede decirse que las pruebas verificadas en el laboratorio demostraron que evidentemente no hay inconvenientes que se opongan a la introducción inmediata de estas nuevas técnicas en México, lo que por muchos conceptos sería de desearse. No sólo se lograría perfeccionar los artículos de aluminio fabricados actualmente en el país y aumentar su venta gracias al aspecto más atractivo y el incremento de su durabilidad, sino que también se crearía una nueva fuente de trabajo y se evitaría la salida de divisas extranjeras que en la actualidad se necesitan para la importación de esta clase de mercancías.

LISTA D

No	E.E.U.U.	Inglaterra	Alemania	Francia	Suiza	Año 19..	Inventor y Compañía
1	999 749					07	L. W. Chubbs; Westinghouse Elec. Co.
2	068 410-		229 301			10	L. W. Chubbs. idem.
3	1 065 704					11	R. D. Menshon.
4			263 603-	425 532		10	Gesellschaft für Elektrotechnische Ind.
5				440 516		11	P. A. F. de Saint Martin.
6			283 110			12	Special Fabrik für Aluminium-Spulen.
7	1 117 240					10	E. Presser.
8	1 137 986					10	K. W. Küttner.
9	1 323 236					16	H. M. Abernathy; H. Fuller.
10					83 686	19	Maschinenfabrik Oerlikon.
11	1 771 910	223 994-	413 875	583 844		23	C. D. Bengough y J. M. Stuart .
12		223 995-	413 876	583 862		23	C. D. Bengough y J. M. Stuart .
13	1 526 127					23	F. B. Flick; Aluminum Co. of America.
14		226 776	423 758-			23	O. Bauer y O. Vogel.
15	1 735 286-	226 536		590 800		24	T. Kujirai a la Cía. Z. Kenkyujo.
16	1 735 509					26	S. Setoh a la Cía. Z. Kenkyujo.
17			547 944			30	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
18	1 923 539	371 213	562 615-	702 266	150 939	30	A. Jenny; Siemens Elektro-Osmose.
Ad.	1 936 058	390 110-	606 551	742 676		32	N. Budiloff; Siemens y Halske.
19			563 921			31	Ver. Aluminium Werke, A. G.
20.		294 237	569 622-			27	Planten Munters Refrigerating Co.
21		386 201	585 728-	736 918		31	Ver. Aluminium Werke, A. G.
22			597 244			30	Ver. Aluminium Werke, A. G.
23			600 046			29	A. Jenny; Siemens Elektro-Osmose.
24			600 387			28	Aluminum Colors, Inc.
25		290 901-		650 059	136 660	27	St. O'Brien & Partners. Ltd.
26		329 190		675 527	137 219	29	E. W. Küttner.
27		342 256		679 011-		28	Ch. Boulanger.
28				707 526		30	Le Matériel Téléphonique.
29				721 675		30	M. E. A. Baule, A.-J. Ducamp.
30	1 869 041	378 251	123 847	718 144	168 454	30	H. Bengston; Aluminum Colors Inc.
31	1 869 042					30	Idem. Aluminum Colors, Inc.
32	1 869 058					31	Charles Gower; Aluminum Colors, Inc.
33		358 290				30	Ch. Dantsizen; Brit. Thompson-Houston, Co.
34		359 494-		722 063	157 961	30	S. R. Sheppard.
35		359 495-		722 062		30	S. R. Sheppard.
36		388 787	595 592-	723 299		30	W. Götzl; Ver. Aluminium Werke, A. G.
37		374 806	606 371-			32	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
38		377 385	607 473-	723 490		31	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
39		369 059-		717 014		31	F. Thomas; Ver. Aluminium Werke, A. G.
40			607 474			31	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.



# ATENDES

Finalidad	Descripción parcial
pas aislantes sobre alambre de Al.	Electrolito: borato de amonio y silicato de sodio.
pas aislantes	Electrolito: borax y ácido bórico.
pas resistentes al calor.	Electrolito: carbonato y bicarbonato de Na.
pas aislantes en proceso continuo.	Electrolito: $H_2SO_4$ diluido más $FeSO_4$ .
pas aislantes	Electrolito: silicato de sodio con peróxidos.
pas aislantes sobre alambre de Al.	Electrolito: carbonato y bicarbonato de Na.
pas aislantes en proceso continuo.	Material: ceras, resinas, etc.
pregnación con ceras (Sellado).	Electrolito: $H_2SO_4$ diluido y $KMnO_4$ .
pas aislantes (aleación Al-Cu).	Elect.: Agua con pequeñas cantidades de NaON.
pas aislantes y anticorrosivas.	Electrolito: ácido crómico al 3%.
pas anticorrosivas.	Colorantes: Alizarina Roja S y Azul, etc.
ñido con colorantes orgánicos.	Electrolito: Sol. amoniacal de $(NH_4)_2S$ .
odización y teñido.	Solución de $Na_2CrO_4$ y $Na_2CO_3$ caliente.
pas protectoras (Mét. químico).	Electrolito: ácido oxálico o malónico.
pas anticorrosivas.	Electrolito: ácidos débiles bórico o acético.
pas anticorrosivas.	Electrolito: ácido crómico. Contraelectrodo.
pas anódicas con 2 oxidaciones.	Electrolito: ácido crómico saturado, idem.
pas anticorrosivas.	Colorantes solubles en grasas: Anaranjado Sudan.
m.	1o. Sol. KF al 1%; 2o. Elect.: $(NH_4)_2CO_3$ al 2%.
ñido con soluciones no acuosas.	Electrolito: ácido oxálico y 220 V.
Tratamiento previo; 2o. Anodización.	1er. Elect. $Na_2CO_3$ , 2o. Elect. $H_2SO_4$ .
odización con pistolas de aire.	Elect.: ácido crómico. (Capas coloridas).
s anodizaciones seguidas.	Electrolito: $H_2SO_4$ con adiciones de $K_2CrO_4$ , etc.
odización con corriente alterna.	Electrolito: ácido oxálico con $KMnO_4$ o $H_2O_2$ .
pas anticorrosivas.	Elec.: solución alcalina de vanadatos, etc.
odización y teñido con sales inorgánicas.	Electrolito: solución anhidra de $H_3PO_4$ .
pas aislantes.	Electrolito: silicato de sodio.
odización.	Electrolito: $H_2SO_4$ al 65% y 16% glicerina.
limento electroquímico.	Idem y teñido con sales inorgánicas.
pas protectoras.	Electrolito: $H_2SO_4$ de 15 a 35%.
pas anticorrosivas, teñibles.	Electrolito: borato de sodio, etc.
m.	Electrolito: $H_2SO_4$ en alcoholes: glicerina.
pas protectoras, teñibles.	Colorantes tipo alizarina.
pas aislantes sobre alambre.	Solución de clorato de sodio y sosa.
pas duras.	Electrolito: ácido oxálico al 10%.
ñido con colorantes electroforesis.	Capas coloridas resistentes al calor.
lojamiento de las capas anódicas.	Empleo de corriente alterna.
upleo de corriente continua y alterna.	Elect.: ácido oxálico al 10%; corriente polarizada.
ñido de las capas anódicas.	
atamiento posterior con grasas.	
pas protectoras teñibles.	

No	E.E.U.U.	Inglaterra	Alemania	Francia	Suiza	Año 19..	Inventor y Compañía
41		387 806-		731 994		31	M. Tosterud; R. S. Dunham.
42		381 402		731 995-		31	R. S. Dunham.
43		383 664				31	F. Strafford; Kolster-Brandes, Ltd.
44		391 903-		731 997		31	R. S. Dunham.
45					Japón 91 970	31	R. Sirozuka.
46					Japón 94 929	32	S. Miyata; R. Kenyujo.
47		393 565-		733 267		31	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
48		393 996-		731 996		31	R. S. Dunham.
49		395 390-		748 514		32	E. Windsor-Bowen y Ch. Gower.
50		396 743				32	E. Windsor-Bowen.
51	1 891 703-	407 208		755 890		32	H. Bengston; Aluminum Colors Inc.
52		398 825				32	P. R. Coursey y C. H. Marcus.
53		403 560-		758 545		33	B. Ritzinger; Aluminum Colors Inc.
54	1 900 472					31	M. Tosterud; Aluminum Colors Inc.
55	1 929 486					31	W. Eberlin; Eastman Kodak, Co.
56	1 933 301					32	R. Querbach; General Electric Co.
57	1 946 147	406 988		758 363	363	31	H. Bengston; Aluminum Colors Inc.
58	1 946 148-	407 457				32	M. Tosterud; Aluminum Colors Inc.
59	1 946 150	396 204				31	M. Tosterud; Aluminum Co. of America.
61	1 946 152					33	J. D. Edwards; Aluminum Co. of Am.
61	1 946 142					33	Idem.
62	1 946 153					33	Idem.
63	1 962 339					32	W. S. Cotton; National Aniline Co.
64	1 965 269					32	M. Tosterud; Aluminum Co. of America.
Ad.	1 971 240-	401 270	622 585	750 391		32	Idem. Aluminum Co. of America.
65	1 965 682-	409 679		761 876	166 799	32	H. Work; Aluminum Co. of America.
66	1 965 683					32	H. Work; Idem.
67	1 965 684					32	H. Work; Idem.
Ad.	2 050 872					36	Idem.
68			622 451			35	Aluminum Colors Inc.
69		407 830	607 012-	753 256		32	A. Jenny y N. Budiloff a Siemens & H.
Ad.			608 270			33	Idem; Siemens & Halske.
Ad.			615 692			34	Idem; Siemens & Halske.
70		412 193-		760 700		32	Ch. Gower y E. Windsor-Bowen.
71		412 205				32	Idem.
72	1 977 622					34	R. W. Buzzard.
73	1 988 012					32	R. B. Mason; Aluminum Co. of A.
					Canadá 322 642	30	J. F. Leahy; Atlas Tack Corporation.
74	2 001 427					36	Idem.
Ad.	2 019 229						

Finalidad	Descripción parcial
teñido con colorantes básicos.	Mordentado previo; Auramina.
teñido con óxidos metálicos.	Como óxido de plomo y de cobalto.
capas aislantes.	Electrolito: silicato de sodio.
teñido con sales inorgánicas.	Como acetato de bario y dicromato de sodio.
rellado con vapor de capas teñidas.	Proceso general.
idem.	
capas gruesas y adsorbentes.	Empleo de corriente alterna polarizada.
capas anticorrosivas por tratamiento posterior.	Impregnación con silicatos y cromatos.
idem.	Adiciones al baño de $H_2SO_4$ : $Na_2SO_4$ y oxidantes.
Mantenimiento constante de la temperatura con aire u otros gases.	Mismas adiciones o coloides (dextrina).
capas resistentes al calor, teñibles.	1o. con $H_2SO_4$ y 2o. con borato de sodio.
capas duras.	Electrolito: $H_2SO_4$ al 35 a 60% y glicerina.
auxiliar en el teñido.	Electrolito: $H_2SO_4$ del 5 al 12%.
capas aislantes.	Tratamiento con carbonato de Ca, Ba o Sr.
rellado.	Electrolito: fosfato de amonio con sales de vanadio.
rellado de capas teñidas.	Tratamiento con agua hirviente.
capas blancas, trata. posterior.	Tratamiento con agua hirviente.
rellado.	Solución de HF al 5%.
idem.	Tratamiento con ácido crómico a 20°C.
idem.	Tratamiento con cromato de sodio a ebullición.
teñido con colorantes orgánicos.	Tratamiento con silicato de sodio a ebullición.
teñido con sales inorgánicas.	Colorantes sin núcleo antraquinónico.
idem.	Capas color café debido al óxido de plomo.
capas anódicas.	Capas negras con compuestos de níquel.
capas anódicas.	Electrolito: $H_2SO_4$ con ácidos org. dibásicos.
idem.	Idem: como ácidos oxálico, málico, etc.
anodización capas teñibles.	Electrolito: ácido oxálico al 5%.
proceso Seo-Photo.	Electrolito: Mezclas de ácidos sulfúrico y oxálico.
idem.	Electrolito: $H_2SO_4$ de 20 a 35%.
idem.	Reproducción de imágenes con sales sensibles a la luz.
teñido multicolor.	Anodización especial.
capas blancas anticorrosivas.	Desarrolladores, etc.
idem.	Con sulfuro de plomo y decoloración.
anodización.	Impregnación con sulfuro de bario y oxidación con agua oxigenada.
colorido con metales reducidos.	Electrolito: cromo tri- y hexavalente.
idem.	Impregnación con sales y reducción posterior con hidroqui-
capas teñibles.	nona, etc.
capas teñibles.	Capas obtenidas por métodos químicos.
	Colorantes como la alizarina.

No	E.E.U.U.	Inglaterra	Alemania	Francia	Suiza	Año 19..	Inventor y Compañía
75	2 008 733	413 814-		754 077		33	M. Tosterud; Aluminum Colors Inc.
76	2 030 236	423 467	677 595	767 778	166 507-	33	Walther Anderau; Ciba, Basilea.
77		427 308				33	P. J. White.
Ad.		449 175				35	Idem.
78		429 344				33	S. R. Sheppard.
79		433 484		773 680-	170 465	34	R. B. Mason; Aluminum Co. of America.
Ad.	2 045 286	436 154		778 018-	182 967	34	Idem.
Ad.		436 481	635 322	778 019-	182 966	34	Idem.
80				783 166		34	Kuhlmann, Metieres Colorantes.
81			620 898			35	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
82			621 682			35	Hans Schmitt; Ver. Aluminium Werke.
83			622 821			36	Aluminum Colors Inc.
84		437 244		788 879-	176 414-	36	Peintal, S. A.
85		439 403		788 880-	176 415-	36	Peintal, S. A.
86		445 242	634 092-			36	N. Budiloff; Siemens & Halske, A. G.
87		447 420	647 427			35	Ch. Gower y E. Windsor Bowen.
88		447 421				35	Ch. Gower y E. Windsor Bowen.
89				788 873-	176 639	35	Peintal, S. A.
90		436 704		788 874-	176 945	35	Peintal, S. A.
91				788 875	175 366	35	Peintal, S. A.
92				788 876		35	Peintal, S. A.
93				788 877	175 365-	35	Peintal, S. A.
94				788 878		35	Peintal, S. A.
95				789 617		36	Carlo Borgo.
96				789 699		36	Siemens & Halske, A. G.
97				798 721		36	Trefiliers (Havre).
					Holanda		
					36 860-	36	Siemens & Halske, A. G.
98	2 036 962					36	Siemens & Halske, A. G.
99	2 095 519	440 608-				36	R. Buzzard.
100	2 066 327					36	A. Pullen; British Aluminium Co. Ltd.
101		449 162-	661 266	798 956		36	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
102				799 539		34	N. Budiloff y A. Jenny; Siemens & H., A. G.
103			619 450			34	Idem; Siemens & Halske, A. G.
Ad.			620 664			36	Idem.
Ad			635 990			36	Robert Hopfelt.
104			635 525			37	Sidney R. Sheppard.
105		436 790				36	E. Rhode.
106			637 575			36	Joachim Korpium; Schering-Kahlbaum, A. G.
107		459 263	650 078-			40	Idem.
Ad.		469 571	702 750-			37	Alwin Müller; Schering-Kahlbaum, A. G.
108		459 264	661 824-			38	Max Schenck.
109	2 231 373	455 412	655 700	800 119	182 415	36	Langbein-Pfannhauser Werke.
110				800 385			

Finalidad	Descripción parcial
lado. ñido con colorantes orgánicos. odización. m. pas protectoras teñibles. limento electroquímico. ceso "Alzak". m.	Soluciones hirvientes de acetato de níquel y cobalto. Colorantes que forman un complejo con metales. Electrolito: $H_2SO_4$ con adiciones de glucósidos. Idem o productos de hidrólisis de glucósidos. Electrolito: Sosa cáustica con formaldehído. Alto poder de reflexión.
pas anticorrosivas y compactas. pas aislantes. lado.	1a. anodización con $HF$ o $HBF_4$ y 2a. con $H_2SO_4$ . Idem sólo que 2a. anodización con ácido crómico. Electrolito: $H_2SO_4$ de 90 a 100% con 500 V. Electrolito: ácido oxálico más $KMnO_4$ o $CrO_3$ . Silicato de sodio hidrolisado con ácido acético.
ñido con colorantes básicos. namentación por corrosión de la capa. mpado con sustancias repelentes. mpado por reserva. odización. odización. odización, capas teñibles. ción al electrolito humectantes. efios con corrosión alcalina. pas aislantes. pas aislantes.	Mordentado con tártaro emético. Teñido de la capa residual con colorantes. Teñido de las partes libres de pasta. Teñido de las partes no cubiertas. Electrolito: ácido acético con $H_3PO_4$ o $H_2SO_4$ . Electrolito: $H_2SO_4$ con ácido gálico o $T_3BO_3$ . Electrolito: ácidos sulfónicos aromáticos. Como: Iso-propil-naftalen-sulfonato de sodio. Corrosión con solución concentrada de $NaOH$ .
brir papel con folios de aluminio. pas duras sobre aleaciones de Cu. odización. odización.	Teñido de este aluminio. Electrolito: ácidos oxálico y tartárico. Pretratamiento con $HF$ , $HI$ o $H_3PO_3$ . Electrolito: $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ y $HNO_3$ .
odización para galvanizar luego. odización para galvanizar luego. odización. pas de alto poder reflejante. lado. ivado fotoquímico. m.	Electrolito: $H_3PO_4$ diluido. Electrolito: $H_3PO_4$ al 10%. Electrolito: ácido crómico con acetato de Cr. Electrolito: Solución $Na_2CO_3$ y $Na_3PO_4$ . Solución caliente de $Na_2CO_3$ y $Na_3PO_4$ o agua hirviente. Sales de oro para efectos rojos.
m. odización en 2 baños. lado. aratos paar anodización.	1o. $H_3PO_4$ diluido y 2o. ácido oxálico. Con silicatos insolubles: silicato de plomo.
odización. odización. odización. pas esmaltadas blancas. aratos paar anodización.	Electrolito: soluciones ácidas de ácido pertúngstico. Idem, otros ácidos como permolibdico. Electrolito: mismo que anterior más $H_3PO_4$ . Electrolito: contiene una sal de Titanio.

No	E.E.U.U.	Inglaterra	Alemania	Francia	Suiza	Año 19..	Inventor y Compañía
111		484 492	645 206-	812 797		36	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
112		466 941		812 770	Bélgica 418 339	36	Valentin Lichoff.
113		467 267				37	George Ch. Jones.
114					Australia 100 565	37	A. Massey.
115		468 685				37	A. Pullen; Brit. Aluminium Co. Ltd.
116		470 734	646 839-			36	W. Röhrig; Ver. Aluminium Werke, A. G.
117	2 107 318					37	H. Work y M. Tosterud; Aluminum Co. of A.
118			657 179			37	Siemens & Halske, A. G.
119	2 233 758	474 323	657 902	814 978		38	Joachim Korpium; Schering-Kahlbaum.
120				815 231		37	Jean Frash.
121		474 608				37	Simon Wernick; Elec. Met. Research Co.
122		474 609				37	Simon Wernick; Elec. Met. Research Co.
123	2 111 377	474 704			Canadá 397 525	37	Fred A. Wales.
124		476 161				37	Simon Wernick; Elec. Met. Research Co.
125				824 109		38	Siemens & Halske, A. G.
126	2 126 954					37	J. D. Edwards; Aluminum Co. of America.
127		477 286				37	W. K. Wilson; De Haviland Aircraft Co.
128		483 988				38	F. Henley; Aluminium Products Co. Ltd.
129		483 776				38	Sidney R. Sheppard.
130	2 127 885				Canadá 373 334	38	Ralph E. Pettit; Aluminum Colors Inc.
131			663 910			38	G. Elssner; Langbein Pfannhauser Werke.
132		487 406				38	I. G. Farbenindustrie, A. G.
133	2 132 619	486 605		831 160		38	F. Hill y J. Radley; Imp. Chem. Ind. Ltd.
134	2 132 620	488 952-		832 238		38	F. Hill y J. Radley; Imp. Chem. Ind. Ltd.
135	2 150 395	489 926-				38	Kenzo Nagata; R. Arumaitokogyo.
136	2 150 409	492 838				38	Y. Yasosima; R. Arumaitokogyo.
137			671 980			39	Vereinigte Aluminium Werke, A. G.
138			678 821			39	Siemens & Halske, A. G.
139		494 054		828 042-		38	Montesartini Societá.
140		489 220-		828 706		38	Ch. Gower y Windsor-Bowen.
141			683 289			39	Otto Jach; Robert Bosch G.m.b.H.
142		496 436-	698 622	837 112		39	Hajime Hongo.
143		502 957				39	Kenzo Nagata.
144		513 530				39	A. N. Pullen; Brit. Aluminium Co. Ltd.
145			698 479			40	Joachim Korpium; Schering, A. G.
146			699 239			40	Carl Dittmann, Co.
147	2 237 483	523 837	707 721	848 774	204 863-	39	Ch. Graenacher y Max Matter; Ciba, S. A.
148		522 571				39	Jean Frash.
149		530 783				40	R. McGlasson y W Brid.

Finalidad	Descripción parcial
Caso general de anodización.	Corriente alterna.
Anodización en electrolitos no acuosos. Superficies duras.	Solución de ácido bórico en glicerina, etc. Electrolito: $H_2SO_4$ al 20% con alumbre de K.
Anodización. Colorador de colorantes. Anodización de aleaciones. Superficies blancas y no adsorbentes.	Electrolito: ácido acético con $H_3BO_3$ , etc. Solución de fosfato mono- y disódico. Aleaciones que contienen hasta 15% de $MgZn_2$ . Sellado con una sal de Al y un ácido mineral. Electrolito: ácido oxálico con succínico. Electrolitos: ácidos aromáticos sulfonados y sustituidos. Adiciones de óxidos de Zn y Ni al electrolito. Electrolito: $H_2SO_4$ de 8 a 15%. Colorantes al mordente y sellado con acetato de níquel.
Superficies aislantes. Anodización. Anodización, capas resistentes. Anodización con bajo voltaje. Sellado y sellado.	Electrolito: $H_2SO_4$ al 13%. Electrolito: $H_2SO_4$ (2.5% de $Al_2(SO_4)_3$ máx.) Electrolito: ácido acético con $NH_4Ac$ . Solución de fosfato monopotásico. Tratamiento previo mecánico. Tratamiento previo con soplete de arena. Aceites secantes, etc.
Anodización de aleaciones de Al y Si. Anodización. Anodización. Sellado. Superficies opacas. Superficies opacas. Decoración con barnices.	Decoloración con $HNO_3$ y reteñido. Electrolito: fosfatos di y trisódicos. Electrolito: Solución de ácido oxálico en glicerina. Colorantes azóicos y antraquinónicos. Leuco ésteres de los colorantes a la tina. Colorantes directos y ácidos. Barnices saponificables. Aumento de la afinidad de los colorantes. Aumento de la afinidad de ciertos colorantes. Electrolito: $H_2SO_4$ con sulfato de amonio. Electrolito: ácido acético y sulfúrico. Adición de ácidos abiéticos al electrolito. 1o. alto vacío y luego vapor a 60psi. Ejemplos: Benceno o alcohol etílico. Electrolito: $Na_2CO_3$ , $Na_3PO_4$ y sales de $NH_4$ . Electrolito: Suspensión de óxidos de Ta, W, Mo. Electrolito: $H_2SO_4$ con adición de aldehídos. Derivados acilados de colorantes insolubles. Electrolito: aluminato y silicato de sodio. Pulimento mecánico y corrosión química.
Decoración y efectos multicolores. Anodización. Anodización con electrolitos no acuosos. Sellado con colorantes orgánicos. Sellado con colorantes orgánicos. Sellado con colorantes orgánicos. Sellado. Sellado rápido antes del teñido. Tratamiento con sales de amonio. Anodización y colorido posterior. Anodización.	
Sellado. Sellado con colorantes en solventes org. Superficies de alto poder reflejante. Anodización. Anodización. Sellado con colorantes orgánicos. Anodización. Tratamiento previo y anodización.	

No	E.E.U.U.	Inglaterra	Alemania	Francia	Suiza	19.. Año	Inventor y Compañía
Ad.		536 938				40	Idem.
150		530 972				40	Max Schenck.
151	2 200 278					40	Max Schenck.
152				846 158		39	Langbein Pfannhauser Werke, A. G.
153		537 474				41	Ch. Gower y E. Windsor Bowen.
154			702 724			41	J. W. Schürmann.
					Italia		
155			705 522		341 988	41	Fiát Societá Anonima.
156	2 231 086					41	Alwin Müller y Joachim Korpium.
					Australia		
157		548 862			110 263	41	Joseph Mullens y Cecil R. Byrme.
158			729 810			42	Gerhard Ellsner.
159			733 936	865 902	214 412-	41	R. Stocker; Ciba, S. A.
160	2 294 717					42	Clifford R. Carney.
161				863 782		41	René Berthier.
162	2 316 219					43	R. H. Brown y R. B. Mears.
Ad.	2 316 220					43	Idem.
163					216 952	42	Peintal, S. A.
164			743 062			43	Rudolf Lentz.
165			743 525			43	N. Budiloff; Siemens & Halske, A. G.
166		548 033				42	Ciba, S. A.
167					220 502	45	Ciba, S. A.
168	2 490 083					43	Michael Farr, Jr.
169	2 353 786					44	Earl Ross.
170		597 049				44	Alais, Forges 7 Camrgue.
171	2 356 543					44	Carlo Sonnino y A. Sassetti.
172	2 381 124					45	Joseph Hart.
173	2 398 079					45	Joseph Jonata Jr.
174	2 399 134					46	Mike A. Miller y W. White.
175	2 407 809					46	Edward Blackman.
176	2 436 940					48	Joseph Schulein.
177	2 437 620					48	W. F. Speer; Aluminum Co. of America.



Finalidad	Descripción parcial
<p>rellado. tratamiento posterior. capas duras y opacas. superficies brillantes. anodización. anodización.</p>	<p>Teñido y sellado con estearato de aluminio. Sales inorgánicas neutras: seleniatos, etc. Electrolito: oxalato de Na y Zr, <math>H_3BO_3</math>, borax. Electrolito: solución de cationes amfóteros. Electrolito: 3.5 a 7% de <math>CrO_3</math> más aldehídos. Electrolito: 17% <math>H_2SO_4</math>, 20% azúcar y 2% <math>CH_2O</math>. Electrolito: <math>H_2SO_4</math> con adiciones de <math>MgSO_4</math>. Electrolito: ácidos complejos v. gr. fosfotungsténico.</p>
<p>anodización, capas duras. anodización.</p>	<p>Electrolito: <math>H_2SO_4</math> con <math>(COOH)_2</math>, glicerol, etc. Dispositivos especiales. Colorantes sulfonados del tipo ftalocianina. Solución de cera carnauba en xileno. Electrolito: <math>Cr_2(SO_4)_3</math> 30° Bé y poco <math>H_2SO_4</math>. Solución de <math>H_3PO_4</math> y NaF. Solución de <math>(NH_4)_2H_2PO_4</math> y NaF. Sales de Cu, Ni, Zn o Cd con ácidos aminocarboxílicos. Electrolito: solución coloidal de óxidos de Si, Ti, Zr, Th. Elect.: Mezcla de ácidos orgánicos con sulfatos de Fe, Cr o Al.</p>
<p>rellado. tratamiento para teñir. tratamiento especial para anodizar. eliminación de las capas defectuosas. anodización. capas opacas esmaltadas. desengrasado sin ataque al Aluminio.</p>	<p>Solución diluída de agentes catiónicos. Mordentes: Agentes catiónicos.  Solución: <math>H_2SO_4</math>, <math>H_3PO_4</math> y <math>CrO_3</math>. Electrolito: 3 a 70% <math>H_2SO_4</math> y 1 a 20% HCl. Electrolito: <math>CrO_3</math> con cromatos de Zn y Mg. Solución caliente de <math>Na_3PO_4</math> y <math>Na_2Si_2O_5</math> con un solvente como butil-cellosolve. Mezcla de <math>NaH_2PO_4</math> y <math>H_3PO_4</math> y <math>CrO_3</math> en agua. Solución de HF en un alcohol: glicol o cellosolve. Solución de 2 a 5% de oxalato de Na o K.  Adición de 1% de <math>CrO_3</math> al electrolito de <math>H_2SO_4</math>.</p>
<p>eliminación de las capas anódicas. eliminación de las capas defectuosas. tratamiento para un teñido uniforme. regeneración de los baños de <math>CrO_3</math>. anodización de aleaciones de Al y Cu.</p>	

## BIBLIOGRAFIA

- Budgen, N. F.—Aluminium and its alloys. 2a. edición. Pitman Publishing Co. New York, 1947.
- Ciba, S. A. (Basilea, Suiza).—Colorantes Oxanal.
- Durand & Huguenin, S. A. (Basilea, Suiza).—Colorantes para Aluminio.
- Edwards, Junius D.—Aluminium Products and their Fabrication. McGraw-Hill Book Co. New York, 1930.
- Glasstone, Samuel.—Elements of Physical Chemistry. D. Van Nostrand Co. New York, 1946.
- Johnson, Carl G.—Metallurgy. Am. Technical Society. Chicago, 1943.
- Haller, Robert.—Beitraege zur Aufklaerung von Faerbevorgaengen. Kolloid Zeitschrift, 105. 147-49. 1943.
- Karrer, Paul.—Organic Chemistry. Elsevier Publishing Co. New York, 1946.
- Krause, Hugo.—Metal Coloring and Finishing. Traducción de la 2a. ed. alemana. Chem. Publishing Co. New York, 1938.
- Mantell, C. L.—Industrial Electrochemistry. McGraw-Hill Book Co. 2a. edición. New York, 1940.
- Mason, J. F.—Surface Finishes for Aluminum. Iron Age 158. No. 9. 40-3, No. 10/50-3, No. 11.66-9. 1946.
- Mason, Ralph B., Slunder, Charles J.—Anodic Reactions of Aluminum and its alloys in sulfuric acid an oxalic acid electrolytes. Ind. & Eng. Chemistry 39. 1602-07. 1947.
- Sarabia, A.—La oxidación anódica del aluminio. Anales de la Soc. Esp. de Física y Química. Tomo XXXIV, 323-332. 1936.
- Schultz, Gustav.—Farbstofftabellen. 7a. edición. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig, 1931.
- Schwartz, Anthony M. y Perry, James W.—Surface Active Agents. Their Chemistry and Technology. New York, 1949.

- Silman, H.—Chemical and Electroplated Finishes. The Protective Treatment of Metals. Chapman & Hall Ltd. London, 1948.
- Speiser, C. Th.—Das Faerben von Metallen. S. V. F. Fachorgan, Oct. 1946. Pág. 127.
- Tarr, O. F., Darrin, M. and Tubbs, L.—Anodic treatment of aluminum in chromic acid bath. Ind. & Eng. Chemistry 33. 1575-80. 1941.
- Vernon, Arthur A.—Treatment of aluminum for corrosion prevention. Journal of Chem. Education, 26. 147-48. 1949.
- Wampler, Rollin H.—Modern Organic Finishes. Chemical Publishing Co. New York, 1946.