

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 22/66

C23C 22/56

C23C 22/68



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00813590.8

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209497C

[22] 申请日 2000.10.31 [21] 申请号 00813590.8

[30] 优先权

[32] 1999.11.2 [33] US [31] 60/163,103

[32] 2000.10.13 [33] US [31] 09/687,807

[86] 国际申请 PCT/US2000/030056 2000.10.31

[87] 国际公布 WO2001/032954 英 2001.5.10

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.29

[71] 专利权人 波音公司

地址 美国华盛顿州西雅图

[72] 发明人 马赛厄斯·施里弗

审查员 张群锋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 7 页

[54] 发明名称 用于铝底材的非铬氧化物涂层

[57] 摘要

一种用于工业化规模在底材上制成具有耐腐蚀性和涂料粘附性的氧化物薄膜转化涂层的改进方法，其中底材是铝或铝合金，该方法包括的步骤：

(a) 提供一种包括含水的反应溶液，不含三乙醇胺 (TEA) 的形成氧化物薄膜的钴转化溶液，它通过下列原料的反应制备：(1) 一种水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；(2) 一种水溶性络合剂，选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，式中 Me 是 Na 、 K 或 Li ； Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；(3) 一种促进剂，选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 ；(4) 水；(b) 使底材与含水的反应溶液接触足够的时间，以氧化底材的表面，由此形成氧化物薄膜钴转化涂层，从而使底材具有耐腐蚀性和涂料的粘附性。还公开了一种用于工业规模在铝或铝合金底材上制备氧化物薄膜钴

转化涂层的化学转化涂布溶液，所述溶液含有一种含水的反应溶液，不含三乙醇胺，通过下列材料的反应制备：(1) 一种水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；(2) 一种水溶性的络合剂，它选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，式中 Me 是 Na 、 K 或 Li ； Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；(3) 一种促进剂，它选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 ；(4) 水。

1. 一种用于在底材面上形成氧化物膜钴转化涂层的方法，该涂层呈耐腐蚀性和涂料粘附性能，所述底材是铝或铝合金，该方法包括步骤：
- 5 (a) 提供一种制成氧化物薄膜钴转化溶液的含水反应溶液，其不含三乙醇胺，由下列原料反应制备的：
- (1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；
- (2) 水溶性络合剂，选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，
- 10 式中 Me 是 Na 、 K 或 Li ； Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；
- (3) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；
- (4) 水；和
- (b) 使底材与水反应溶液接触足够的时间以氧化底材的表面，由此形成氧化物薄膜钴转化涂层，从而使底材具有耐腐蚀性和涂料的粘附性。
- 15 2. 按权利要求 1 所述的方法，其中所述水溶性二价钴盐是硝酸钴。
3. 按权利要求 1 所述的方法，其中所述促进剂是 NaClO_3 。
4. 按权利要求 1 所述的方法，其中还包括另外一个步骤，该步骤把所述涂层的底材与含有五氧化二砷和钨酸钠溶液的含水后转化处理液接触。
5. 一种用于在铝或铝合金底材上制成氧化物薄膜转化涂层的化学转化
- 20 涂层溶液，所述溶液含有含水反应溶液，不含三乙醇胺，通过下列原料反应制备：
- (1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；
- (2) 水溶性络合剂，选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，
- 25 式中 Me 是 Na 、 K 或 Li ； Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；
- (3) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；
- (4) 水。
6. 按权利要求 5 所述的化学转化涂层溶液，其中所述水溶性二价钴盐是硝酸钴。
- 30 7. 按权利要求 5 所述的化学转化涂层溶液，其中所述促进剂是 NaClO_3 。
8. 一种用于在底材上制成具有耐腐蚀性和涂料粘附性能的氧化物钴转

化涂层的方法，其中所述底材是铝或铝合金，所述方法包括步骤：

(a) 提供一种制成氧化物薄膜的钴转化溶液的含水反应溶液，该溶液不含三乙醇胺，所述的溶液由下列原料反应制备的：

5 (1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(2) 一种铵盐 NH_4X ，其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(3) 氢氧化铵；

(4) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

10 (5) 水；

(b) 使底材与水反应溶液接触足够的时间以氧化底材的表面，由此形成氧化物薄膜钴转化涂层，从而使底材具有耐腐蚀性和涂料的粘附性。

9. 按权利要求 8 所述的方法，其中所述水溶性二价钴盐是硝酸钴。

10. 按权利要求 8 所述的方法，其中所述促进剂是 NaClO_3 。

15 11. 一种用于在铝或铝合金底材上制成氧化物薄膜钴转化涂层的化学转化涂层溶液，所述溶液含有水反应溶液，不含三乙醇胺，通过下列原料反应制备：

(1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

20 (2) 铵盐 NH_4X ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(3) 氢氧化铵；

(4) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

(5) 水。

25 12. 按权利要求 11 所述的化学转化涂层溶液，其中所述水溶性二价钴盐是硝酸钴。

13. 按权利要求 11 所述的化学转化涂层溶液，其中所述促进剂是 NaClO_3 。

用于铝底材的非铬氧化物涂层

5 相关申请的交叉参考文献

本申请要求保护于1999年11月2日以用于铝底材的非铬氧化物涂层为标题的临时性申请号60/163,103的利益。

10 技术领域

本环境质量发明的技术领域属于在铝和铝合金底材上制成化学转化涂层。本发明一方面是改进形成氧化物涂层的方法，该涂层称为“钴转化涂层”，它是通过铝或铝合金底材的表面氧化而化学形成的。本发明借助于有利于保持空气与水的质量来提高人类环境的质量。本文所用的术语“铝”包括铝和铝合金。

背景技术

20 作为参考文件的有下列专利，在此引入作为参考：1994年3月29日公布的US 5,298,092；1995年5月16日公布的US 5,415,687；1995年12月5日公布的US 5,472,527；1996年1月30日公布的US 5,487,949；1995年1月3日公布的US 5,378,292；1995年5月2日公布的US 5,411,606；1996年9月3日公布的US 5,551,994和1999年2月23日公布的US
25 5,873,953。

近来，我在进一步改进电镀槽寿命和电镀槽稳定性以及涂层性能特征方面对这工艺作出了显著的改善。细节将在下文予以说明。

美国的环境法规严格规定降低流体中允许的铬化合物以及由金属精加工过程产生的铬化合物排入空气中。我致力于大力发展非铬化表面涂层来代替现在在MIL-C-5514和Boeing工艺说明书BAC5719中所描述的铬化工艺。

Boeing 公司及其承包公司以及通常贯穿整个工业界都使用含铬的转化涂层。用于产生这些转化涂层的溶液，含有致癌的六价铬、氟化物和氰化物，所有这些化合物都会带来严重的环境、健康和安全问题。典型的铬酸盐转化涂层浴的成分如下： CrO_3 “铬酸(六价)； NaF 氟化钠； KF_4B 四氟硼酸钾；
5 K_2ZrF_6 六氟锆酸钾； $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 铁氰化钾和 HNO_3 硝酸。

现代流行的铬转化薄膜是通过浸渍法沉积的，当按 ASTM B 117 检测时，满足 168 小时的耐腐蚀性的需要，而且还可用作表面底材以促进涂料粘附作用。这种铬薄膜的涂层通常重量为 $40\text{-}120\text{mg}/\text{ft}^2$ ，并且不会引起铝底材的疲劳寿命的降低。

10

发明概述

本发明一方面是一种改进方法，即适于工业化规模的实施，在底材铝或铝合金上制成能显示耐腐蚀性和涂料粘附性能的氧化物薄膜的钴转化涂
15 层，该方法包括步骤：

(a) 提供一种能形成氧化物薄膜的钴转化溶液，该溶液包括含水的反应溶液，不含三乙醇胺(TEA)，其由下列原料反应制备的：

(1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

20 (2) 水溶性络合剂，选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，式中 Me 是 Na 、 K 或 Li ； Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；

(3) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

(4) 水；和

(b) 使底材与水反应溶液接触足够的时间以氧化底材的表面，由此形成
25 氧化物薄膜钴转化涂层，从而使底材具有耐腐蚀性和涂料的粘附性。本发明的另一方面在于能以工业规模在铝或铝合金底材上面实施生产氧化物薄膜钴转化涂层的一种化学转化涂层溶液，所述溶液含有含水反应溶液，不含三乙醇胺(TEA)，是由下列原料反应制备的：

(1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；
30

(2) 水溶性络合剂，选自 MeNO_2 、 MeAc 、 MeFm 、 NH_4Ac 和 NH_4Fm ，

式中 Me 是 Na、K 或 Li；Ac 是乙酸盐；而 Fm 是甲酸盐；

(3) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

(4) 水。

5 本发明再一方面在于一种改进的方法，即适于工业化规模在铝或铝合金底材上制成能显示耐腐蚀性和涂料粘附性能的氧化物薄膜的钴转化涂层，该方法包括步骤：

(a) 提供一种能制成氧化物薄膜钴转化溶液的含水反应溶液，该溶液不含三乙醇胺(TEA)，其由下列原料反应制备的：

10 (1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(2) 铵盐 NH_4X ， $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(3) 氢氧化铵(氨水)；

(4) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

15 (5) 水；和

(b) 使底材与反应水溶液接触足够的时间以氧化底材的表面，由此形成氧化物薄膜钴转化涂层，从而使底材具有耐腐蚀性和涂料的粘附性。本发明的另一方面在于能以工业规模在铝或铝合金底材上面实施生产氧化物薄膜钴转化涂层的一种化学转化涂层溶液，所述溶液含有含水反应溶液，不含三乙醇胺(TEA)，其是由下列原料反应制备的：

20 (1) 水溶性的二价钴盐 CoX_2 ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

(2) 铵盐 NH_4X ，其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 NO_3 、 CN 、 SCN 、 $1/3\text{PO}_4$ 、 $1/2\text{SO}_4$ 、 $1/2\text{CO}_3$ 、甲酸盐或乙酸盐；

25 (3) 氢氧化铵(氨水)；

(4) 选自 NaClO_3 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 的加速剂；

(5) 水。

附图的简要说明

30

附图为本发明在铝合金试验板条上制成的改进钴转化涂层的扫描电子

5 显微镜的显微照片。例如，图 1 是铝合金 2024-T3 试验板条的显微照片(扫描电子显微镜在 15kV 下操作的)，该板条具有本发明制成的钴转化涂层，但未密封(没有在含有五氧化二砷和钨酸钠溶液中进行后转化处理(下面实施例 4 中描述))。由本发明改进方法制成的钴转化涂层是钴氧化物和铝氧化物的混合结构，它是通过铝合金底材表面的氧化而形成的。

图 1 是表明本发明未密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 1000X 的显微照片。照片是氧化物涂层上部表面的顶视图。所述试验板条在本发明的钴转化涂层溶液中在 140 ° F 温度下浸渍 30 分钟，(对于槽寿命较长和稳定性槽的槽温度优选为 120 ° F)。白条的长度为 10 μ m(10 微米)。

10 图 2 是表明本发明的密封钴转化涂层的实验板条的放大倍数 1000X 的显微照片。钴转化涂层是通过在含有五氧化二砷和钨酸钠的溶液中进行规定的后转化处理而被密封的(描述于下面实施例 4)。照片是密封氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 10 μ m(10 微米)。

15 图 3 是表明本发明未密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数为 10000X 的显微照片。照片是未密封氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 1 μ m(1 微米)。

20 图 4 本发明密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 10000X 的显微照片。钴转化涂层是通过在含有五氧化二砷和钨酸钠的溶液中进行规定的后转化处理而被密封的(描述于下面实施例 4)。照片是密封氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 1 μ m(1 微米)。

图 5 是本发明未密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 25000X 的显微照片。照片是未密封氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 1 μ m(1 微米)。

25 图 6 是本发明密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 25000X 的显微照片。钴转化涂层是通过在含有五氧化二砷和钨酸钠的溶液中进行规定的后转化处理而被密封的(描述于下面实施例 4)。照片是密封的氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 1 μ m(1 微米)。

30 图 7 是本发明未密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 50000X 的显微照片。照片是未密封的氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为 100nm(100 纳米)。

图 8 是本发明密封钴转化涂层的试验板条的放大倍数 50000X 的显微照

片。钴转化涂层是通过在含有五氧化二砷和钨酸钠的溶液中进行规定的后转化处理而被密封的(描述于下面实施例4)。照片是密封的氧化物涂层上部表面的顶视图。白条的长度为100nm(100纳米)。

5 图9是本发明未密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数10000X的显微照片。为了制成FIGJ9-14的显微照片,把试验板条弯曲并折断以使其露出氧化物涂层断面。白条的长度为1 μ m(1微米)。

图10是本发明密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数10000X的显微照片。白条的长度为1 μ m(1微米)。

10 图11是本发明未密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数25000X的显微照片。白条的长度为1 μ m(1微米)。

图12是本发明密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数25000X的显微照片。白条的长度为1 μ m(1微米)。

图13是本发明未密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数50000X的显微照片。白条的长度为100nm(100纳米)。

15 图14是本发明密封钴转化涂层的试验板条的切口截面侧视图放大倍数50000X的显微照片。白条的长度为100nm(100纳米)。

最佳实施方式

20 上面列出的专利描述的早期论文涉及钴络合物的形成和其他化学试剂的添加以用于加速这些钴络合物在铝底材上的反应,从而形成预定的转化涂层(没有这些加速剂则不形成涂层)。尽管所有的这些配方都能产生有用的涂层,但是他们不会提供日常生产所必须的与耐腐蚀性所希望的一致性。此外,实际槽寿命发现仍然是处于勉强及格。在氨化的钴络合物下,氢氧化铵(氨水)总是过量的,这起到了槽促进剂的作用。在亚硝酸盐络合物的情况下,可以使用碘化物如NaI或三乙醇胺作为促进剂,而在乙酸盐/甲酸盐络合物的情况下,或用氟化物或用铵离子作加速剂。现已揭示一种通用的和更加有效的槽加速剂,并且在所有的现有钴络合物溶液的情况下都能成功地使用。最优选的槽促进剂是氯酸钠NaClO₃。当与阳性钴配位体一起使用时,氯酸钠是有效的,而当与阴性钴配位体一起使用时,则发现特别有效,即:

30

$Me_3[Co(NO_2)_6]$, 式中NO₂=亚硝酸盐和Me=Na、K、Li,

或 $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{Ac})_6]$ ，式中 Ac =乙酸盐，

或 $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{Fm})_6]$ ，式中 Fm =甲酸盐。

氯酸钠、 NaClO_3 作为槽促进剂使用时，可导致显著的工艺过程的改进：

- 5
 1. 有实效的槽寿命可超过 6 个月(对于工业规模的生产是有用的)。
 2. 增加槽稳定性和性能的一致性。
 3. 相容性喷盐耐腐蚀性。
 4. 槽的控制简单性，即不再需要日常的 pH 分析。
 5. 在室温下使用 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液进行后转化处理是有效的，并且当
- 10 使用促进剂时不再需要加热。

在把所有的早期公开的钴络合物用于转化涂层形成时，氯酸钠促进剂都能成功地使用。然而，在此引入作为参考的 US 5,472,524 说明的硝酸钴络合物化学，适于用在生产上，因为槽的简单性且在钴转化涂层的腐蚀性方面有效。

15

槽的配制与控制

实施例 1

如下配制所用钴转化溶液与维持：

组成(见下注)	每升配制	每升控制
硝酸钴(六水合物) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26g	24-29g
硝酸钠 NaNO_2	26g	24-29g
氯酸钠 NaClO_3	13g	12-16g
水(去离子的)	余量	余量
温度	室温	120-140 ° F(优选 120 ° F)

注：上述的配制表示能产生最佳工艺结果的化学量，然而，涂层的形成不受这些参数的限制。

20

实施例 2

组成(见下注)	每升配制	每升控制
硝酸钴(六水合物) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26g	24-29g
乙酸钠 CH_3COONa 或 乙酸铝 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	26g 35g	24-29g 32-36g
氯酸钠 NaClO_3	13g	12-14g
水(去离子的)	余量	余量
温度	室温	120-140 ° F(优选 120 ° F)

注：上面的配制表示能产生最佳工艺结果的化学量，然而，涂层的形成不受这些参数的限制。

实施例 3

组成(见下注)	每升配制	每升控制
硝酸钴(六水合物) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26g	24-29g
甲酸钠 HCOONa 或 甲酸铵 HCOONH_4	26g 35g	24-29g 32-36g
氯酸钠 NaClO_3	13g	12-14g
水(去离子的)	余量	余量
温度	室温	120-140 ° F(优选 120 ° F)

- 5 注：上面的配制表示能产生最佳工艺结果的化学量，然而，涂层的形成不受这些参数的限制。

涂层的随后处理或密封，按在此引入作为参考的 US 5,873,953 公开的后处理溶液，使用 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液进行。当把 NaClO_3 加到所述后处理溶液时，则所述溶液在室温下有效。

实施例 4

后处理或密封处理的配制和控制如下：

组成	每升配制	每升控制
五氧化二钒 V_2O_5	1.6g	1.5-2.0g
钨酸钠 Na_2WO_4	6.4g	6.0-6.5g
氯酸钠 $NaClO_3$	4.8g	4.5-5.0g
水(去离子的)	余量	余量
温度	室温	室温

槽和工艺参数

钴转化溶液：

- 5 下面将建立槽的配制顺序并且发现达到相容性、可再现性的反应产物的重要性：

1. 使槽(具有惰性内衬如氯丁橡胶或优选不锈钢槽)装满 2/3 的去离子水。开始空气鼓泡到平稳滚动。

2. 按以下顺序添加和溶解必要的化学品：

- 10 销酸钴
硝酸钠
氯酸钠

3. 往槽装入水到必要的量并使溶液反应至少 8 小时。

4. 加热槽至 120-140°F(对于槽寿命较长的且槽稳定性好的优选 120°F)

- 15 并保温，现在溶液已备好以用于操作。

后处理溶液：

下面将进行用于后处理的槽浴配制程序。重要的是将必要的化学品按下面的顺序加入：

- 20 1. 使槽(具有惰性内衬如氯丁橡胶)装满 3/4 的去离子水。开始空气鼓泡至平稳滚动。

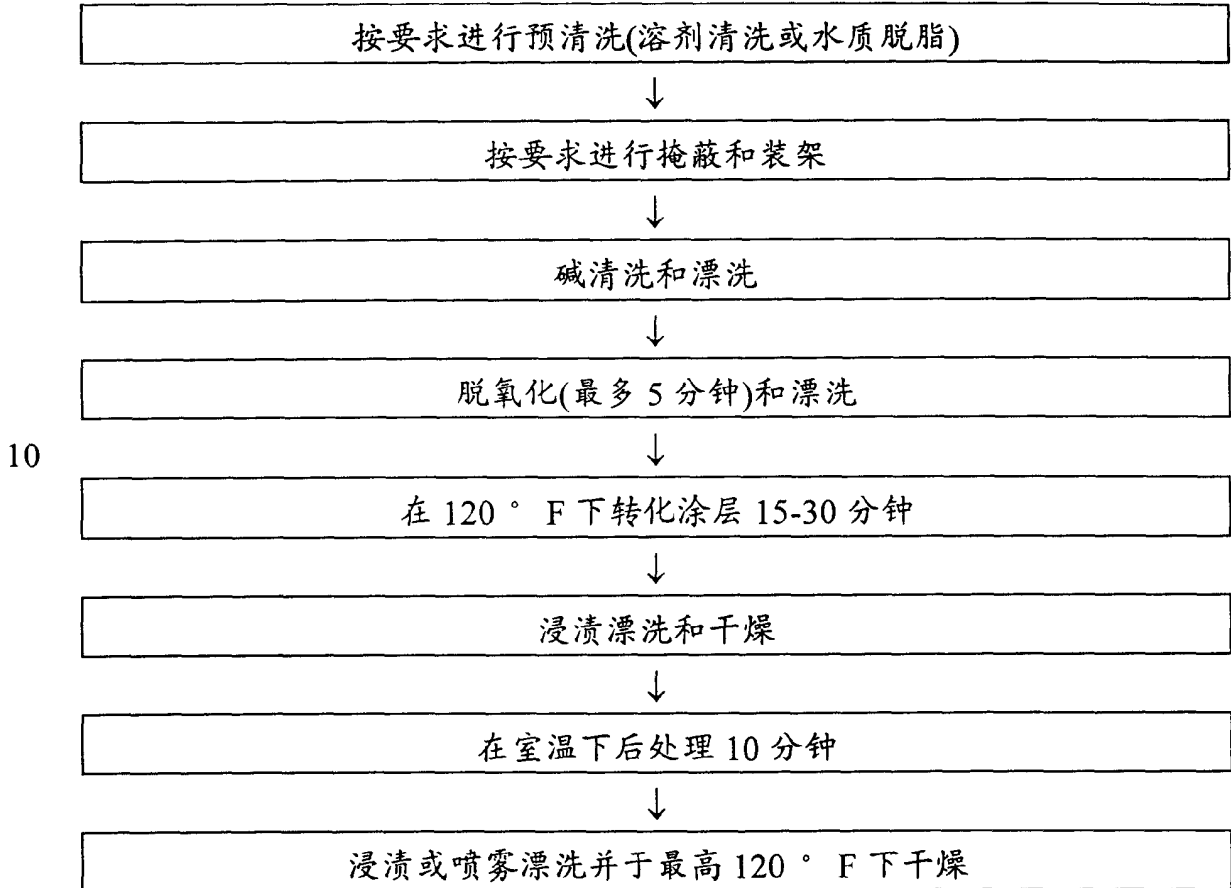
2. 加入并溶解必要量的五氧化二钒和钨酸钠。由于五氧化二钒溶解缓慢，为了有助于溶解，对槽进行加热。

3. 加入必要量的氯酸钠并加热槽至 140 ° F。

4. 往槽装入平衡量的水直到必要的量。待所有的化学品溶解时，再使溶液冷却至室温。该槽已备好以用于操作。

工艺程序

5 为了制成满足耐腐蚀性和涂料粘附性能条件的转化涂层，可以使用下列工艺程序：



有效性

15 使用阳性配位体络合物，即

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$ ，式中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 NO_3 、 SO_4 或 CN 时，

除了实施例 1，2 和 3 外评价 NaClO_3 促进剂对涂层配方的有效性。

10 阴性配位体化学证明是简单的，而且就 pH 控制而言所需化学控制少些，而氨水的使用和补充也是未曾公开的。业已发现，从原则上讲，任何水溶性的钴盐都可以与氯酸钠一起进行络合。钴的氯化物、乙酸盐、硫酸盐、甲酸盐和硝酸盐是以不同程度的有效性而全部有用的，并且当使用这些配方的情况下， NaClO_3 促进剂的用量是不同的。对于阳性配位体来说，在使用

铵离子络合钴时，使用与钴盐结合的络合氨、氢氧化铵(氨)络合物和促进剂也是重要的。正如在此引用作为参考的 US 5,487,949 所述，为了防止新形成的钴络合物沉淀，抑制氢氧根离子的浓度是重要的。

证实了关于氯酸钠、属于同一化学组的其他的促进剂化合物的使用。这些包括 NaClO_2 、 NaClO_4 、 NaBrO_3 和 NaIO_3 。

发现 NaClO_2 侵蚀性过强，这在涂层形成过程中导致铝底材形成凹坑。不使用 NaClO_4 是因为它的反应性过强且有爆炸的危险。发现 NaBrO_3 和 NaIO_3 是有效的，但其效果下降。不使用这些化合物的钾盐，因为钾化合物具有是钴从溶液中析出的倾向。

10 其他方法的应用

上述配方说明通过浸渍法生产钴转化涂层。同样的原理也可以用于通过手动和喷雾来生产转化涂层。

在此引入上述相关专利、说明书以及其它公开出版物作为参考。

除了另有指示，在就化合物或温度或时间或其它工艺问题或性能的数字范围而言，特别指明这样的范围和公开所述范围的最小和最大值包括在所述范围的最小和最大值之间的各分数和/或小数。例如，1-10 这一范围公开了 1.0、1.1、1.2...2.0、2.1、2.2...以此类推，直到 10，同样 500~1000 的范围公开了 501、502...直到 1000 包括其中的每一个数及其中的分数或小数。“最高可达 X”以及低于“X”的每一个数值，例如，“最高可达 20 5”公开的是 0.1、0.2、0.3...，以此类推直到 5.0。

对所属技术领域的技术人员来说本发明的有关技术是显而易见的，除了上面特殊公开的那些以外，本发明的形式可进行具体化，只要不偏离本发明的精神或基本的特性。上面所述本发明的具体实施方式以及所述的工艺细节，被认为是作为说明各个方面而不是限制。本发明的范围正如所附权利要求书所规定的，而不是受前述说明书所陈述实施例的限制。任意的和所有的等同物都为本发明的权利要求书所包括。

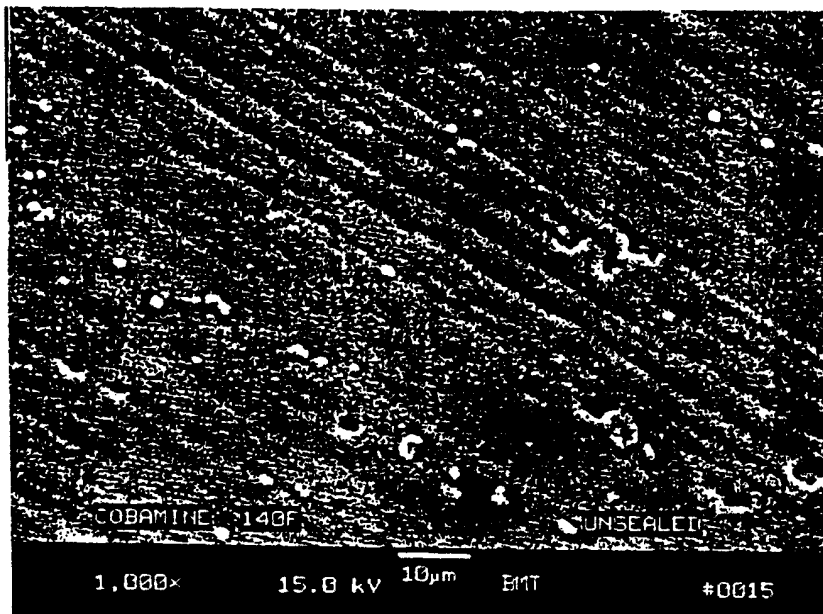


图 1

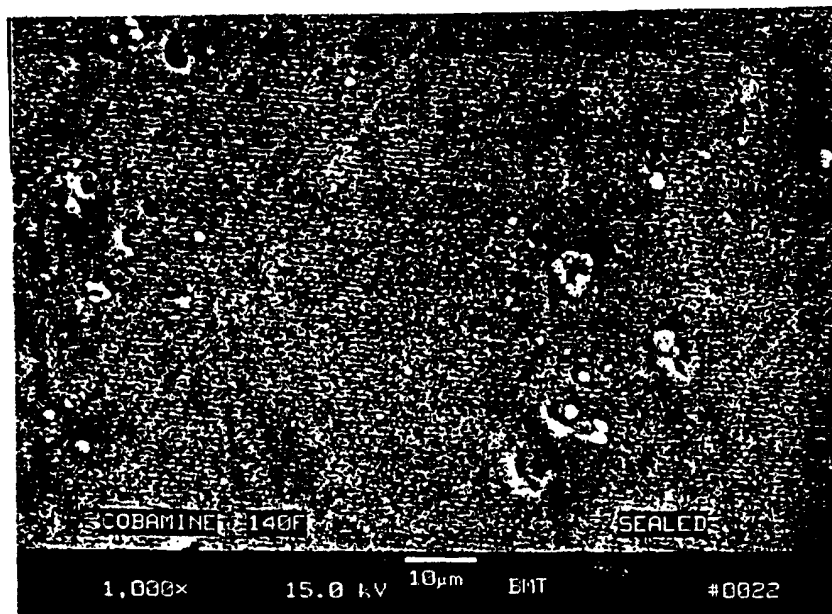


图 2

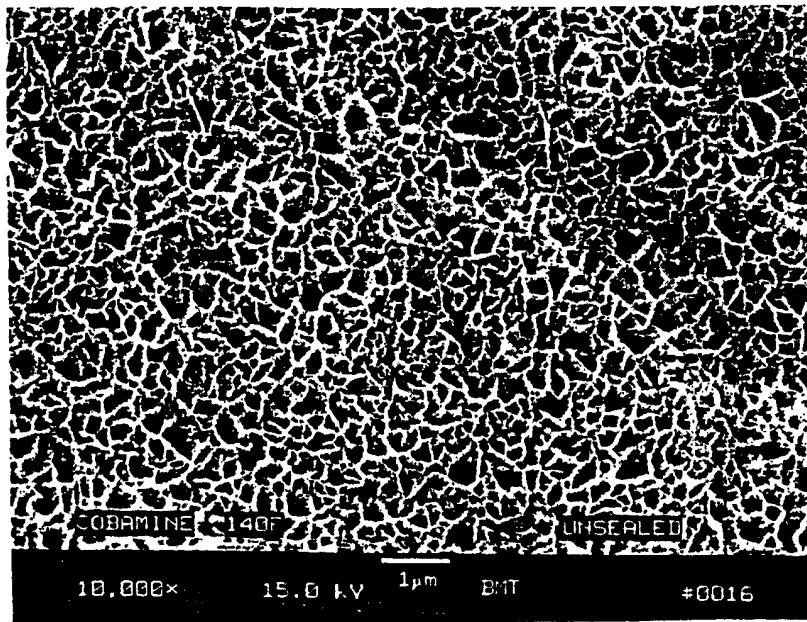


图 3

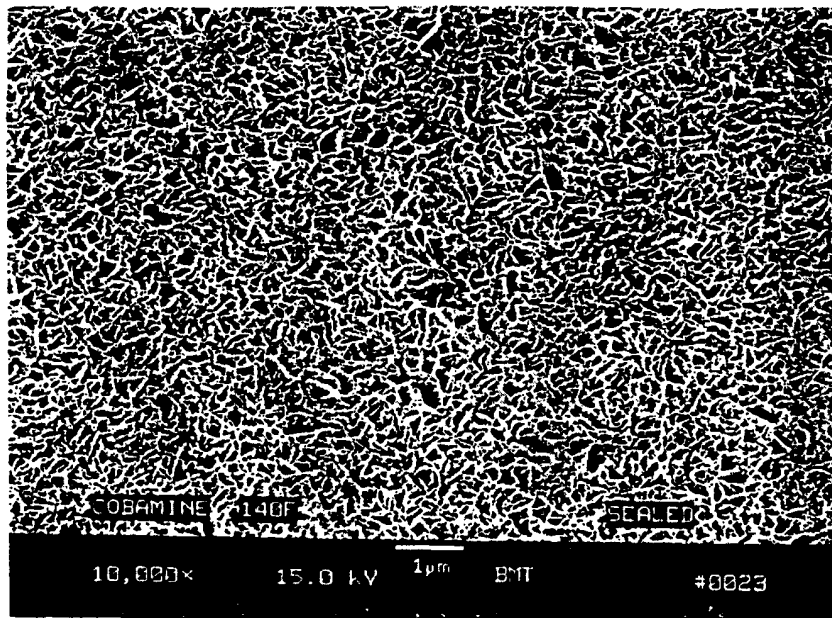


图 4

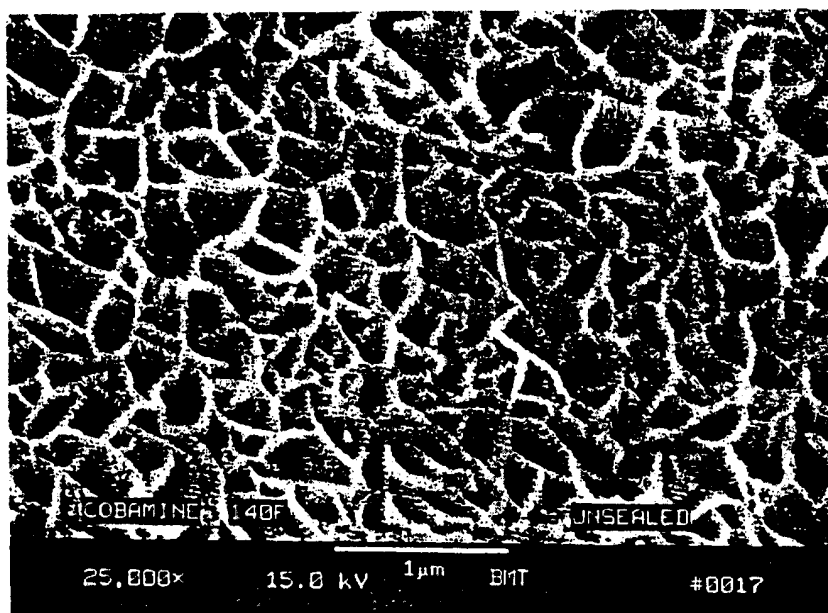


图 5

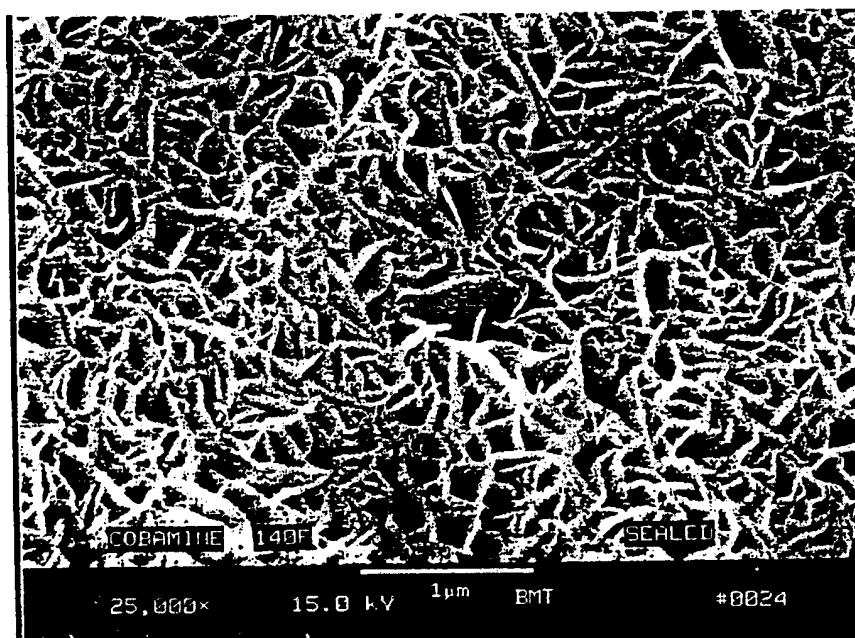


图 6

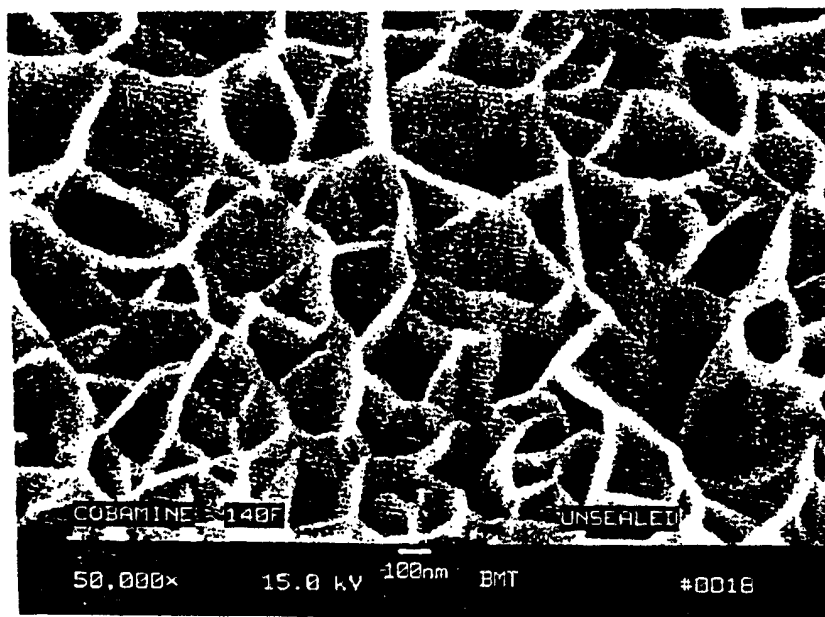


图 7

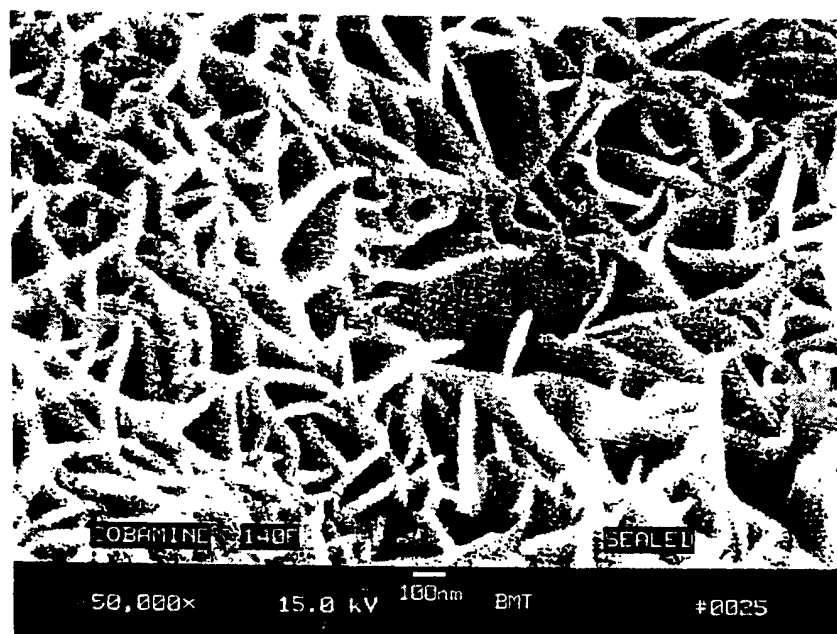


图 8

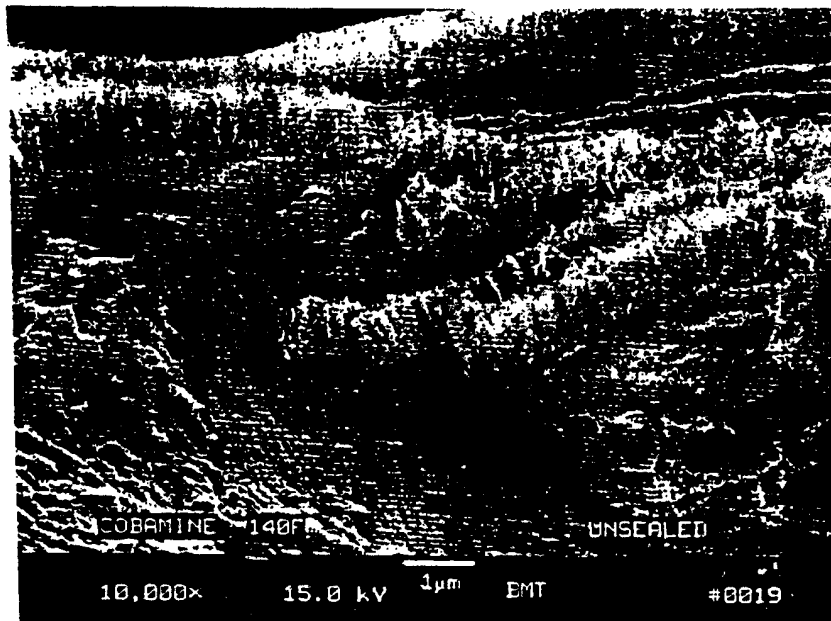


图 9

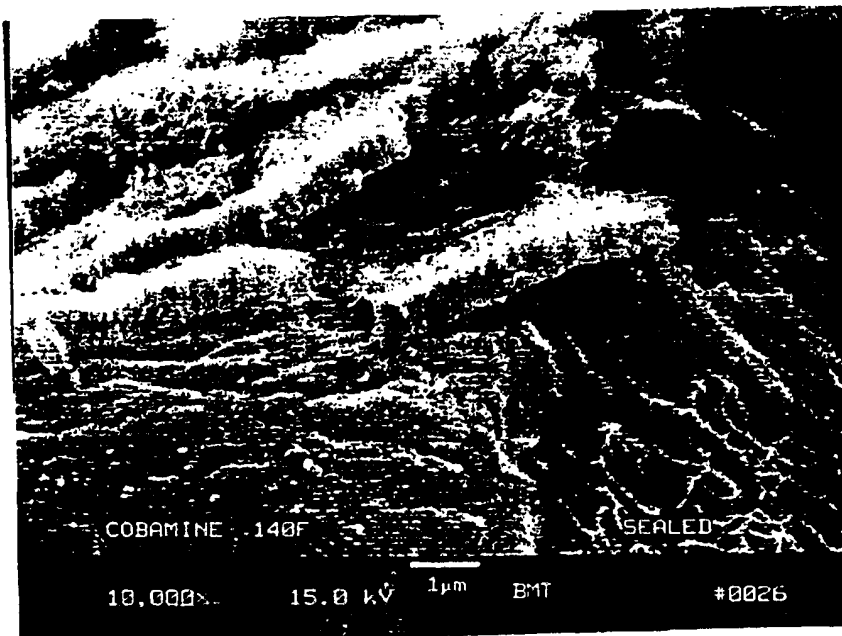


图 10

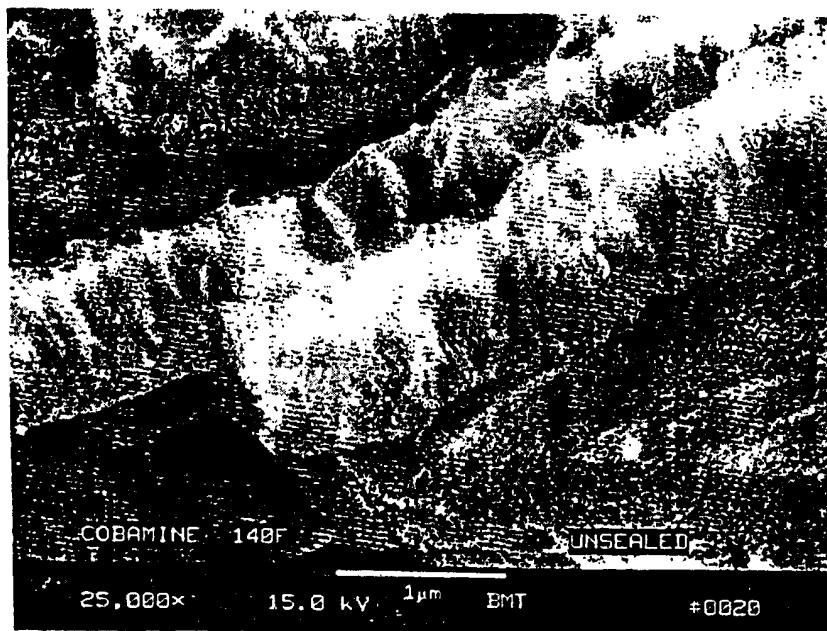


图 11

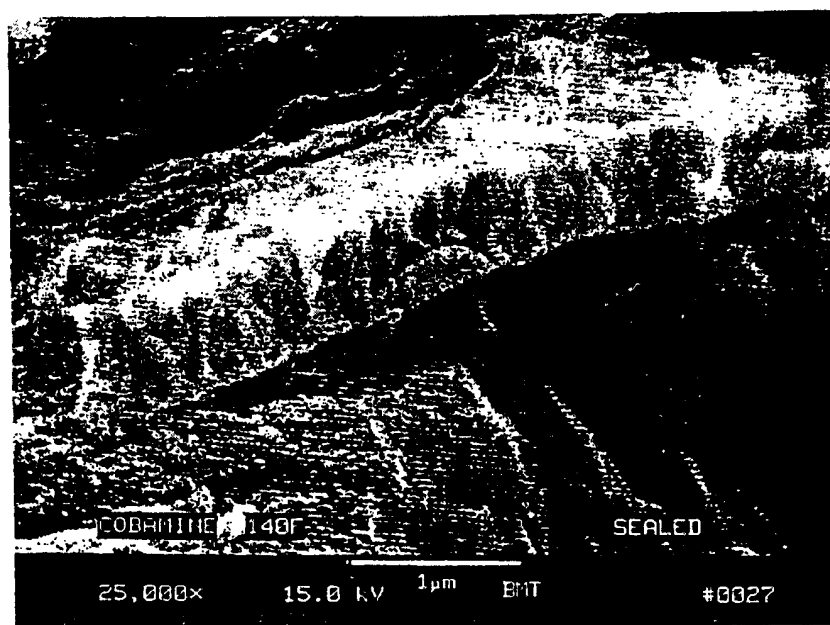


图 12

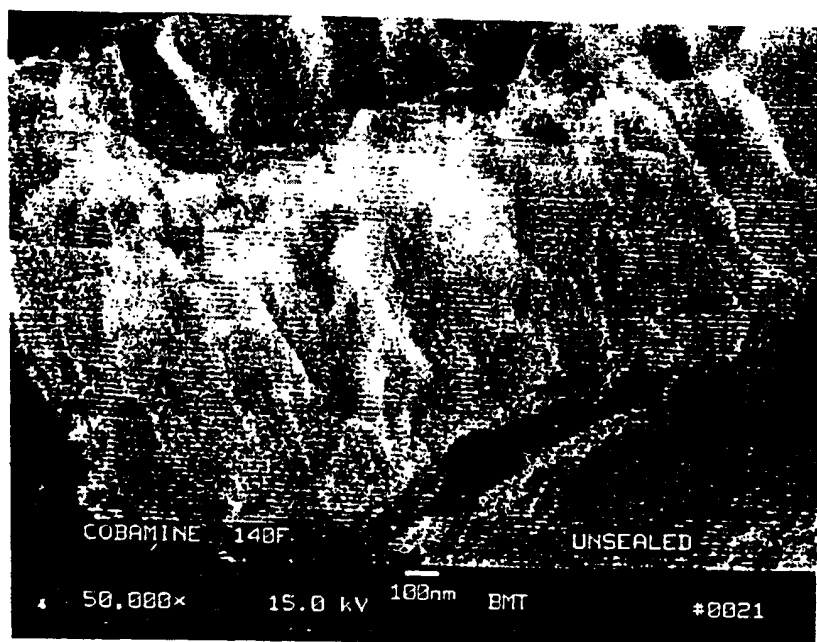


图 13

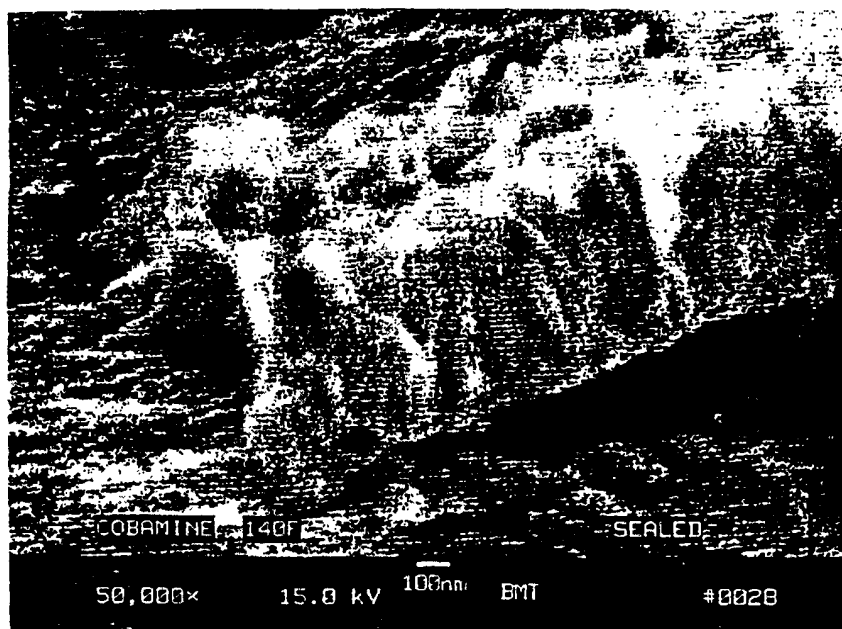


图 14