

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 118587**

Int. Cl. C 23 f 7/14 Kl. 48d<sup>1</sup>-7/14

Patentsøknad nr. 170.473 Inngitt 10.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 25.IX 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 12.I 1970

Prioritet begjært fra: 24.III-67 USA,  
nr. 625.586

---

M & T Chemicals Inc., (a Corporation of Delaware),  
Rahway, N.J. 07065, USA.

Oppfinnere: Warren Harding McMullen, 7 Sterling Court,  
East Brunswick, John Joseph Keating, 11 Pearl Street,  
Middletown og Frederick Walter Eppensteiner,  
205 Bergen Street, Woodbridge, N.Y., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Rolf Dietrichson.

Fremgangsmåte til belegning av aluminium og aluminium-  
legeringer og bad for anvendelse ved fremgangsmåten.

Den foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av korrosjons-  
bestandige belegg på aluminium og legeringer på basis av aluminium.  
Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte og et bad til be-  
legning av gjenstander av aluminium eller legeringer hvis hovedbestand-  
del er aluminium, med et vedheftende belegg ved at gjenstandene utsettes  
for virkningen av et vandig bad.

Som det er vel kjent for fagfolk, er metaller, herunder  
aluminium, hittil blitt belagt med en lang rekke forskjellige belegg  
som har hatt som formål å beskytte overflaten av aluminiumet ved be-  
røring med korroderende omgivelser. Til belegning av aluminiumlegeringer

**118587**

er der blant annet kjent bad (se svensk patentskrift nr. 166.751) som inneholder kromsyreioner, fosfationer og fluoridioner og har en pH-verdi på 0,35 - 2,3. De kjente belegg (som kan være omdannelsesbelegg (conversion coatings) av kromatbelegg) er funnet å være tilfredsstillende for mange formål. Imidlertid har det hittil ikke vært mulig å fremstille et belegg for aluminium eller legeringer på aluminiumbasis som er fargelöst og hovedsakelig transparent. Nærmere bestemt har det hittil ikke vært mulig å fremstille en belagt aluminiumoverflate som bibeholder hovedsakelig hele fargen og glansen av det opprinnelige metall på aluminiumbasis.

Det er en hensikt med oppfinnelsen å skaffe et vandig bad som kan anvendes til å danne et hovedsakelig fargelöst belegg på aluminium eller aluminiumlegeringer. En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte til å belegge aluminium eller aluminiumlegeringer med et belegg som er fargelöst og hovedsakelig transparent. Andre hensikter med oppfinnelsen vil fremgå for fagfolk ved studium av den foreliggende fremstilling.

Ifølge oppfinnelsen anvendes der et bad som inneholder kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l, fosfationer  $\text{PO}_4^{-3}$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l, fluoridioner  $\text{F}^-$  i en mengde av 0,6 - 8 og fortrinnsvis 2 g/l og borat  $\text{BO}_3^{-3}$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l, og som har en elektrometrisk pH-verdi på 0,8 - 1,6, fortrinnsvis 1,0 - 1,6.

Badet inneholder fortrinnsvis:

kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l, fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l, alkalimetallfluorid i en mengde av 1 - 12 og fortrinnsvis 3 g/l og borsyre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l.

Det er kombinasjonen av borsyre og et alkalimetallfluorid som menes å gi de uventet klare, fargeløse belegg som fås når der også anvendes fosforsyre og  $\text{CrO}_3$  i badet.

Den kromsyre som er tilstede i det vandige bad ifølge oppfinnelsen, kan anvendes i enten ren form eller handelskvalitet med et innhold av praktisk talt 100% kromsyre  $\text{CrO}_3$ . Som råmateriale kan det også være mulig å anvende et alkalimetalldikromat som f.eks. natriumdikromat eller kaliumdikromat. Under de betingelser med hensyn til pH-verdi som foreligger i badet (slik det vil fremgå senere), vil disse forbindelser bli omdannet til kromsyre, slik at det i badet under bruk ikke er noen dikromationer. Når der skal skaffes kromsyre ved

118587

omdannelse av dikromat i badet, foretrekkes det å anvende kaliumdikromat. Kromsyren skal foreligge som  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 g/l, fortrinnsvis 6 g/l. Når dikromat anvendes som kilde for kromsyre, bør der anvendes ekvivalente mengder.

Fosfationene  $\text{PO}_4^{-3}$  kan tilsettes det vandige bad i en mengde som er tilstrekkelig til å gi 0,6 - 6 g/l, fortrinnsvis 1,4 g/l. Fosfationene kan skaffes i form av fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enten i vannfri form eller fortrinnsvis som en 85%'s vandig oppløsning. Fosfationene kan f.eks. også skaffes ved anvendelse av mononatriumfosfat, monokaliumfosfat, dinatriumfosfat, dikaliumfosfat, diammoniumfosfat etc. Det foretrekkes å skaffe fosfationet i form av 85%'s fosforsyre for å gi 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l fosfationer  $\text{PO}_4^{-3}$  i det vandige bad.

Fluoridionene  $\text{F}^-$  i det vandige bad ifølge oppfinnelsen kan f.eks. skaffes i form av fluss-syre HF eller alkalimetallfluorider som f.eks. kaliumfluorid KF, surt kaliumfluorid  $\text{KHF}_2$ , natriumfluorid NaF, surt natriumfluorid  $\text{NaHF}_2$  og ammoniumfluorid  $\text{NH}_4\text{F}$ . Fluoridet blir fortrinnsvis skaffet som kaliumfluorid KF. Fluoridionene  $\text{F}^-$  er tilstede i badet i en mengde av 0,6 - 8 g/l, fortrinnsvis 2 g/l.

Borsyre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kan tilsettes de vandige bad ifølge oppfinnelsen. Andre boratione-kilder med den ønskede oppløselighet for dannelselse av borationer kan anvendes. Typiske eksempler på andre materialer er fosfoborater som natriumfosfoborat, kaliumfosfoborat og ammoniumfosfoborat. Borationene  $\text{BO}_3^{-3}$  er tilstede i badet i en mengde av 0,5 - 50 g/l, fortrinnsvis 2 g/l. Den foretrukne boratkilde er borsyre.

Oppløsning av de angitte bestanddeler i det vandige bad vil normalt gi et bad med en elektrometrisk pH-verdi på 0,8 - 1,6, typisk 1,2. Hvis det er ønskelig, kan pH-verdien holdes i dette område ved tilsetning av syre, f.eks. salpetersyre eller fluss-syre, eller ved tilsetning av karbonat som f.eks. natriumkarbonat. Normalt vil det ikke være nødvendig å modifisere pH-verdien, idet det er funnet at pH-verdien vanligvis oppnås ved oppløsning av de angitte bestanddeler i vann.

Det kan være ønskelig å fremstille en blanding som kan tilsettes vann for å gi et vandig bad (eller et konsentrat som kan fortynnes for dannelselse av et slikt bad) som kan anvendes ved utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. En slik blanding kan således inneholde kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 vektdele, fortrinnsvis 6 vektdele, fosfationer  $\text{PO}_4^{-3}$  i en mengde av 0,6 - 6 vektdele, fortrinnsvis 1,4 vektdele,

**118587**

fluoridioner  $F^-$  i en mengde av 0,6 - 8 vektdeler, fortrinnsvis 2 vektdeler, og borat  $BO_3^{-3}$  i en mengde av 0,5 - 50 vektdeler, fortrinnsvis 2 vektdeler. Ved tilsetning av den ønskede mengde vann vil denne blanding gi et bad med en elektrometrisk pH-verdi på 1,0 - 1,6.

Den foretrukne blanding, som kan tilsettes vann for å gi et bad som er egnet for anvendelse ifølge oppfinnelsen, inneholder kromsyre  $CrO_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l ferdig bad, fosforsyre  $H_3PO_4$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,5 g/l, alkalimetallfluorid KF i en mengde av 1 - 12 og fortrinnsvis 3 g/l og borsyre  $H_3BO_3$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l, og det ferdige bad vil ha en elektrometrisk pH-verdi på 0,8 - 1,6, fortrinnsvis 1,2.

Den ovenfor nevnte tørre blanding kan håndteres og lagres som et fuktig konsentrat ved tilsetning av tilstrekkelig vann til oppløsning av bestanddelene, idet konsentratet senere tilsettes vann for dannelsen av et bad som inneholder bestanddelene i de angitte konsentrasjoner uttrykt i g/l.

Det metall som kan behandles ved utførelse av oppfinnelsen, er aluminium slik det er tilgjengelig i handelen, enten i ren form med tilnærmet 100% aluminiuminnhold eller i form av legeringer hvor aluminium er hovedbestanddelen, d.v.s. spesielt legeringer med et innhold på minst 40% aluminium og vanligvis minst 80 - 90% aluminium. Materialer som f.eks. stål med et overflateskikt av aluminium avsatt ved f.eks. fordampningspåføring, kan anvendes.

Typiske aluminiumlegeringer som kan behandles i overensstemmelse med den foreliggende oppfinnelse, er legeringer som inneholder forskjellige andeler av andre metaller, herunder kobber, krom, sink, nikkel, magnesium, silicium og mangan. En typisk aluminiumlegering er f.eks. den legering som i handelen betegnes som nr. 1100, og som inneholder 99+% aluminium.

En annen typisk aluminiumlegering er f.eks. den som i handelen betegnes som nr. 5052 og har følgende sammensetning:

aluminium	97,25%
magnesium	2,5 %
krom	0,25%

Videre er der nedenfor angitt typiske eksempler på andre aluminiumlegeringer:

Nr. 5080

Aluminium	94,05%
mangan	0,45%
magnesium	4,0 %
silicium	0,4 %
jern	0,50%
kobber	0,10%
krom	0,25%
sink	0,25%

Nr. 2024

Aluminium	92,05%
magnesium	1,5 %
krom	0,1 %
kobber	4,5 %
jern	0,5 %
silicium	0,5 %
mangan	0,6 %
sink	0,25%

Ved utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen foretrekkes det at det aluminium eller den aluminiumlegering som skal behandles, er rengjort. Rengjøringen kan omfatte å utsette aluminiumgjenstanden for en dampavfettingsoperasjon, idet der f.eks. anvendes trikloreten. Metallgjenstanden kan deretter fortrinnsvis bli ytterligere rengjort i et vandig, alkalisk rensmiddel, f.eks. ved neddykking i en 0,5 - 5%'s, f.eks. 0,5%'s vandig oppløsning av natriumhydroksyd, natriumortofosfat, natriumkarbonat eller blandinger av disse stoffer.

De således rensede aluminiumgjenstander kan fortrinnsvis skylles i kaldt vann ved en temperatur av 20 - 60°C, f.eks. 60°C, i 5 - 20 sekunder, f.eks. 10 sekunder, noe som vil fjerne hovedsakelig alt det alkaliske rensmiddel.

De således behandlede aluminiumgjenstander, som kan ha form av strimler eller plater eller fortrinnsvis en kontinuerlig strimmel, kan deretter neddykkes i eller kontinuerlig føres gjennom det vandige belegningsbad ifølge oppfinnelsen. Metallgjenstandene blir fortrinnsvis neddykket i oppløsningen i 1 - 60 sekunder, fortrinnsvis ca. 16 sekunder, hvorunder oppløsningen kan holdes på en temperatur av ca. 20 - 80°C, fortrinnsvis 65°C.

Under neddykkingen i det vandige bad kan oppløsningen omrøres. Hvis det ønskes, kan oppløsningen alternativt strykes eller sprøytes på aluminiumgjenstandene.

Under berøringen med det vandige bad kan aluminiummetallet få påført et belegg med en vekt av 40 - 200 mg/m<sup>2</sup>, f.eks. 55 mg/m<sup>2</sup>. Det

## 118587

er et spesielt trekk ved oppfinnelsen at det således oppnådde belegg er kjennetegnet ved at det hovedsakelig er fargelöst og normalt er i det vesentlige transparent. I virkeligheten vil en overflatisk visuell inspeksjon av gjenstanden i de fleste tilfelle ikke avsløre at der er tilstede et belegg, og glansen og fargen av aluminiumet kan være hovedsakelig den samme som før påføringen av belegget.

Det således behandlede aluminium kan fortrinnsvis skylles ved berøring med vann ved 20 - 40°C, f.eks. 20°C, i 5 - 10 sekunder, fortrinnsvis 10 sekunder, fulgt av en skylling med varmt vann av 60 - 90°C, f.eks. 80°C i 5 - 20 sekunder, f.eks. 10 sekunder. Skyllingen med såvel kaldt som varmt vann kan utføres ved sprøyting, dypping eller lignende.

Det er funnet at de nye belegg som fremstilles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er spesielt karakterisert ved høy motstand mot korroderende omgivelser og høy grad av adhesjon til underlagsmaterialet. I et forsøk som viser den fremragende adhesjon av belegget ifølge oppfinnelsen, ble en plate av aluminiumlegering nr. 1100 delt i to felter, hvorav det ene ble belagt i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Hele stykket ble deretter neddykket 15 minutter i kokende vann fra springen. Etter denne behandling ble det funnet at det felt som ikke var belagt med det nye belegg ifølge oppfinnelsen, var sort. Det parti som hadde fått påført det nye belegg ifølge oppfinnelsen, hadde derimot beholdt sin opprinnelige glans og farge, som var den samme som for det ubelagte utgangsmateriale.

Det er et spesielt trekk ved det nye belegg ifølge oppfinnelsen at det er usedvanlig motstandsdyktig overfor kokende væsker, idet det i slike væsker forblir hovedsakelig inert i lange tidsrom. Det er også et markert trekk ved belegget ifølge oppfinnelsen at det tillater påføring av ytterligere belegg, herunder lakkskikt som kan oppvise en usedvanlig god binding til det underliggende skikt og henger fast til dette endog under de hårdeste betingelser med hensyn til temperatur etc.

I den hensikt å gi fagfolk en bedre forståelse av oppfinnelsen vil der i det følgende bli angitt en del eksempler, hvor alle mengdedeler er vektdele med mindre noe annet er angitt.

### Eksempel I.

I dette eksempel som belyser utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ble en standardplate av aluminiumlegering nr. 1100 med dimensjonene 12,7 x 7,6 x 0,2 cm rengjort i en 0,5% vandig oppløsning av et kaustisk rengjøringsmiddel i 30 sekunder ved 80°C. Platen ble deretter skyllet i 10 minutter i vann på 60°C.

Den således rengjorte plate ble deretter neddykket i et vandig belegningsbad som inneholdt

kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 6 g/l,  
 fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) i en mengde av 1,5 g/l,  
 kaliumfluorid KF i en mengde av 3 g/l og  
 borsyre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i en mengde av 2 g/l.

Badet hadde en pH-verdi på 1,2. Platen ble holdt i badet ved  $60^\circ\text{C}$  i 15 sekunder under svak omrøring. Platen ble tatt opp og skylt i kaldt vann ( $20^\circ\text{C}$ ) i 10 sekunder og deretter i varmt vann ( $80^\circ\text{C}$ ) i 10 sekunder. Den vaskede plate hadde et belegg som var fargelöst og transparent. Fargen og glansen av platen var hovedsakelig den samme som for ubehandlet aluminium.

Platen ble anbragt i kokende vann fra springen i 15 minutter og funnet å beholde sin glans.

#### Eksempel II.

En plate som var lik den som ble anvendt i eksempel I, ble rengjort og skylt, men ellers ikke neddykket i det vandige belegningsbad ifølge oppfinnelsen. Platen ble deretter anbragt i kokende vann fra springen i 15 minutter. Sammenligningsplaten ble funnet å ha en uønsket sort farge.

#### Eksempel III.

I dette sammenligningseksempel ble en standardplate behandlet på samme måte som i eksempel I, bortsett fra at det vandige belegningsbad ikke inneholdt noe borsyre. Badet inneholdt

kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 6 g/l,  
 fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) i en mengde av 1,5 g/l og  
 kaliumfluorid KF i en mengde av 3 g/l.

Den behandlede plate ble funnet å ha en blålig, perlemorsglinsende farge, og belegget var ikke transparent. Dette er uønsket.

#### Eksempel IV.

I dette sammenligningseksempel ble en standardplate behandlet på samme måte som i eksempel I, bortsett fra at det vandige belegningsbad hadde følgende sammensetning:

Kromsyre  $\text{CrO}_3$  10 g/l,  
 fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (75%) 64 g/l,  
 natriumfluorid NaF 5 g/l.

Den behandlede plate ble funnet å være glatt, men ikke usedvanlig blank og å ha en farge som kan betegnes som "grønngrå til lys grønn". Dette er uønsket.

**118587**Eksempel V.

I dette eksempel som angår utførelse av oppfinnelsen, ble aluminiumlegering nr. 5052 anvendt. Fremgangsmåten ble utført nøyaktig som i eksempel I, bortsett fra at det vandige belegningsbad besto av

kaliumdikromat  $K_2Cr_2O_7$  i en mengde av 9 g/l,  
 fosforsyre  $H_3PO_4$  (85%) i en mengde av 1,5 g/l,  
 kaliumfluorid  $KF$  i en mengde av 3 g/l og  
 borsyre  $H_3BO_3$  i en mengde av 2 g/l.

Den behandlede plate ble funnet å ha et fargelöst, transparent belegg, og utseendet var hovedsakelig det samme som for ubehandlet aluminium, d.v.s. glansfullt og sølvgrått. Platen beholdt disse egenskaper etter at den hadde vært neddykket i kokende vann fra springen i 15 minutter.

Hvis det belagte aluminium får påført et transparent, organisk ytterligere belegg (som vanligvis betegnes som sanitærlakk), kan der fås et godt vedheftende (tightly bonded, highly adherent) belegg som er meget motstandsdyktig overfor angrep fra korroderende omgivelser av den art som finnes i drikkevareindustrien.

Ved studium av eksemplene I og V vil det fremgå at det ved anvendelse av den foreliggende oppfinnelse er mulig å fremstille aluminiumgjenstander som er belagt med et fargelöst, transparent og motstandsdyktig belegg. Av sammenligningseksemplene II, III og IV vil det fremgå at der ikke fås noe fargelöst, transparent belegg når fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke følges

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til belegning av gjenstander av aluminium eller legeringer hvis hovedbestanddel er aluminium, med et vedheftende belegg ved at gjenstandene utsettes for virkningen av et vandig bad, k a r a k t e r i s e r t ved at der anvendes et bad som inneholder
 

kromsyre  $CrO_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l,  
 fosfationer  $PO_4^{-3}$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l,  
 fluoridioner  $F^-$  i en mengde av 0,6 - 8 og fortrinnsvis 2 g/l og  
 borat  $BO_3^{-3}$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l,  
 og som har en elektrometrisk pH-verdi på 0,8 - 1,6, fortrinnsvis 1,0 - 1,6.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at der anvendes et bad som inneholder
 

kromsyre  $CrO_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l,

**118587**

fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l,  
alkalimetallfluorid i en mengde av 1 - 12 og fortrinnsvis 3 g/l og  
borsyre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l.

3. Vandig bad for anvendelse ved en fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l, fosfationer  $\text{PO}_4^{-3}$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l, fluoridioner  $\text{F}^-$  i en mengde av 0,6 - 8 og fortrinnsvis 2 g/l og borat  $\text{BO}_3^{-3}$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l

og har en elektrometrisk pH-verdi på 0,8 - 1,6, fortrinnsvis 1,0 - 1,6.

4. Bad som angitt i krav 3, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder

kromsyre  $\text{CrO}_3$  i en mengde av 2 - 12 og fortrinnsvis 6 g/l,  
fosforsyre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i en mengde av 0,6 - 6 og fortrinnsvis 1,4 g/l,  
alkalimetallfluorid i en mengde av 1 - 12 og fortrinnsvis 3 g/l og  
borsyre  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i en mengde av 0,5 - 50 og fortrinnsvis 2 g/l.

Anførte publikasjoner:

Svensk patent nr. 166.751 (48d<sup>1</sup>-7/14)