(19) C2 (11) 72251 (13) UA

(98) вул. Микільсько-Ботанічна, 27/29 - 48. м. Київ, 01032
(85) null
(74) Горська Ірина Анатоліївна, (UA)
(45) [2005-02-15]
(43) [2004-03-15]
(24) 2005-02-15
(22) 2001-12-19
(12) null
(21) 2001128819
(46) 2005-02-15

(86)
(30) 09/741,470 2000-12-19 US
(54) БЕЗХРОМИСТЕ КОНВЕРСІЙНЕ КОМПАУНД-ПОКРИТТЯ ДЛЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ Tra nslated By PlajБЕСХРОМИСТОЕ КОНВЕРСИОННОЕ КОМПАУНД-ПОКРЫТИЕ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛ УЧЕНИЯ CHROME-FREE CONVERSION COMPOUND-COATING FOR ALUMINIUM ALLOYS AND A METHOD FOR PRODUCING THE S AME

(56) SU, 358 855, A, публ. 03.11.1972, Бюл. 34 1 SU, 1 767 033, A1, публ. 07.10.1992, Бюл. 37 1 US, 5 374 347, A, publ. 20.12.19 94 2 US, 6 087 017, A, publ. 11.07.2000 2

(71)
(72) US Яворовскі Марк Р. US Яворовскі Марк Р. US Яворовскі Марк Р. US Кризмен Майкл А. US Кризмен Майкл А.
US Кризмен Майкл А.
(73) US ЮНАЙТІД ТЕХНОЛОДЖІЗ КОРПОРЕЙШН US ЮНАЙТІД ТЕХНОЛОДЖІЗ КОРПОРЕЙШН US ЮНАЙТІД ТЕХНОЛОДЖІЗ КО РПОРЕЙШН

Изобретение относится к защите изделий от коррозии, а именно – к составу бесхромистого конверсионного покрытия для деталей из алюминиевого сплава и способа его получения. Бесхромистое конверсионное покрытие формируют, обеспечивая первый раствор, который содержит составные анодного ингибитора коррозии, обеспечивая второй раствор, который содержит составные катодного ингибитора коррозии, и погружая деталь сначала в первый указанный раствор, а потом во второй указанный раствор или в обратном порядке. Пригодные составные анодного ингибитора коррозии включают вольфраматы, перманганаты, ванадаты, молибденаты и их смеси. Пригодные составы катодного ингибитора коррозии включают кобальт, церий, другие лантаноиды и их смеси. В одном из воплощений конверсионное покрытие формируют с использованием раствора, который содержит церий, и раствора, который содержит вольфрамат.

Винахід відноситься до захисту виробів від корозії, а саме – до складу безхромистого конверсійного покриття для деталей з алюмінієвого сплаву і способу його одержання. Безхромисте конверсійне покриття формують, забезпечуючи перший розчин, що містить складові анодного інгібітора корозії, забезпечуючи другий розчин, що містить складові катодного інгібітора корозії, і занурюючи деталь спочатку в перший вказаний розчин, а потім в другий вказаний розчин або в зворотному порядку. Придатні складові анодного інгібітора корозії включають вольфрамати, перманганати, ванадати, молібденати і їх суміші. Придатні складові катодного інгібітору корозії включають кобальт, церій, інші лантаноїди та їх суміші. В одному з втілень конверсійне покриття формують з використанням розчину, що містить церій, і розчину, що містить вольфрамат.

The invention relates to the corrosion protection, and particularly to the composition of chrome-free conversion coating for articles of aluminium alloy and a method for producing the same. The chrome-free conversion coating is formed providing the first solution containing components of anode inhibitor of corrosion, providing the second solution containing components of anode inhibitor of corrosion and immersing the article at first into the first said solution, and thereafter into the second said solution or vice versa. Suitable components of anode corrosion inhibitor comprise tungstates, permanganates, vanadates, molybdenates and mixtures thereof. Suitable compositions of anode corrosion inhibitor comprise cobalt, cerium, other lantanoides and mixtures thereof. In one of the embodiments the conversion coating is shaped with use of the solution containing cerium, and the solution containing tungstate.

1. Безхромисте конверсійне компаунд-покриття для деталі з алюмінієвого сплаву, що містить складові анодного інгібітора і складові катодного інгібітора корозії.

2. Конверсійне покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що складові анодного інгібітора вибрані з групи, що складається з вольфраматів, перманганатів, ванадатів, молібдатів і їхніх сумішей.

3. Конверсійне покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що складові катодного інгібітора вибрані з групи, що складається з кобальту, церію, інших лантаноїдів і їхніх сумішей.

4. Конверсійне покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що покриття містить $Ce_2(WO_4)_3$ і має питому вагу покриття в діапазоні приблизно 4,3 - 8,6 г/м^2 (400 - 800 мг / кв. фут).

5. Конверсійне покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що воно містить церій і вольфрамат.

6. Спосіб одержання безхромистого конверсійного покриття на деталі з алюмінієвого сплаву, що містить стадії: забезпечення першого розчину, що містить складові анодного інгібітора, забезпечення другого розчину, що містить складові катодного інгібітора, і занурення згаданої деталі з алюмінієвого сплаву в згадані розчини.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія забезпечення першого розчину включає забезпечення розчину, що містить складові анодного інгібітора, вибрані з групи, що складається з вольфраматів, перманганатів, ванадатів, молібдатів і їх сумішей, в концентрації у діапазоні від приблизно 10 г/л до приблизно 20 г/л.

8. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія забезпечення другого розчину містить забезпечення розчину, що містить складові катодного інгібітора, вибрані з групи, що складається з кобальту, церію, інших лантаноїдів і їхніх сумішей в концентрації у діапазоні від приблизно 10 г/л до приблизно 50 г/л.

9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія занурення включає занурення згаданої деталі з алюмінієвого сплаву в згаданий перший розчин і після цього - у згаданий другий розчин.

10. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія занурення включає занурення згаданої деталі з алюмінієвого сплаву в згаданий другий розчин і після цього - у згаданий перший розчин.

11. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що обидва зі згаданих першого й другого розчинів підтримують при кімнатній температурі, і згадану деталь з алюмінієвого сплаву занурюють у згадані розчини без перемішування.

12. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія забезпечення першого розчину включає забезпечення розчину, що має pH у діапазоні від приблизно 11 до приблизно 12 і містить від приблизно 10 г/л до приблизно 20 г/л вольфрамової кислоти в гідроокисі амонію, і тим, що деталь з алюмінієвого сплаву занурюють у згаданий перший розчин на час від приблизно 3 хвилин до приблизно 15 хвилин.

13. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що стадія забезпечення другого розчину включає забезпечення розчину, що має pH у діапазоні від приблизно 3,5 до приблизно 3,6 і містить від приблизно 10 г/л до приблизно 50 г/л азотнокислого церію (III) у деіонізованій воді, і згадану деталь з алюмінієвого сплаву занурюють у згаданий другий розчин на час від приблизно 3 хвилин до приблизно 15 хвилин.

14. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що додатково включає абразивну обробку принаймні однієї поверхні згаданої деталі з алюмінієвого сплаву, яку слід покрити, миття згаданої принаймні однієї поверхні м'яким миючим засобом і промивання згаданої принаймні однієї поверхні перед зануренням згаданої деталі з алюмінієвого сплаву в згаданий перший зі згаданих першого і другого розчинів.

15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що стадія промивання включає промивання згаданої принаймні однієї поверхні послідовно у водопровідній воді, деіонізованій воді та етиловому спирті.

Даний винахід відноситься до способу формування безхромистого конверсійного компаунд - покриття на деталі, виконаної з алюмінієвого сплаву.

Для захисту від корозії деталей з алюмінієвих сплавів використовують хроматні конверсійні покриття. Ці покриття створюють обробкою алюмінієвої поверхні деталі розчинами, що містять шестивалентний хром. Шестивалентний хром, по класифікації Міжнародного Агентства по Дослідженню Раку (IARC), відноситься до групи 1, тобто є для людини доведеною канцерогенною речовиною. У зв'язку з цим, застосування таких покрить слід, по можливості, уникати.

Відповідно, в основу даного винаходу поставлена задача запропонувати безхромисте конверсійне компаунд - покриття для деталей з алюмінієвого сплаву.

Ще одна задача даного винаходу - запропонувати спосіб нанесення безхромистого покриття на деталі з алюмінієвого сплаву.

Відповідно до даного винаходу, безхромисте конверсійне компаунд - покриття можна нанести на деталь з алюмінієвого сплаву зануренням цієї деталі в розчин, що містить анодний інгібітор, з наступним зануренням деталі в розчин, що містить катодний інгібітор корозії. Анодні інгібітори осаджуються в кислих відновлювальних середовищах і ідеально змінюють валентність до приведеного стану. Приклади анодних інгібіторів, які можна використовувати для створення покрить за цим винаходом, включають вольфрамат, перманганат, ванадат, молібдат і їхні суміші. Катодні інгібітори осаджуються в лужних відновлювальних середовищах і ідеально змінюють валентність до приведеного стану. Приклади катодних інгібіторів включають кобальт, церій, інші лантаноїдні елементи, такі як празеодим, і їхні суміші.

В одному втіленні даного винаходу, катодний інгібітор корозії містить від приблизно 10 г/л до приблизно 30 г/л азотнокислого церію (III) у деіонізованій воді, а розчин анодного інгібітору являє собою розчин, що містить 10 г/л вольфрамової кислоти в гідроокисі амонію.

Безхромисте конверсійне компаунд - покриття за цим винаходом містить $Ce_2(WO_4)_3$ і має товщину в діапазоні від приблизно 0,96 мкм до приблизно 1,51 мкм.

Інші подробиці про безхромисте конверсійне компаунд - покриття за цим винаходом, а також інші ознаки і властиві їм переваги, сформульовані в наступному докладному описі.

Даний винахід відноситься до конверсійних покрить, в основу формування яких покладено послідовне осадження хімічних сполук - анодних і катодних інгібіторів корозії - на деталь з алюмінієвого сплаву, наприклад, з алюмінієвого сплаву 6061, який містить 1,0 ваг.% магнію, 0,25 ваг.% міді, 0,6 ваг.% кремнію, 0,25 ваг.% хрому, алюміній і неминучі домішки - інше, способом занурення. Було встановлено, що вага покриття, яку досягають у способі за цим винаходом, є зіставлюваною з тією, що одержують у способі нанесення хроматного конверсійного покриття. Вага покриття знаходиться в діапазоні приблизно 400-800 мг/кв. фут (4,3-8,6 г/м^2).

Перед нанесенням покриття за цим винаходом поверхню чи поверхні деталі з алюмінієвого сплаву, який слід покрити, шліфують, використовуючи наждачний папір із зернистістю 200 -400. Після шліфування поверхню (і), яку слід покрити, миють у м'якому миючому засобі і промивають послідовно водопровідною водою, деіонізованою водою й етиловим спиртом.

Після того як деталь очистили абразивним очищенням, вимили й промили, її спочатку занурюють у розчин, що містить складові анодного інгібітору при кімнатній температурі без якого-небудь перемішування. Складові анодного інгібітору можуть бути обрані з групи, що містить вольфрамати, перманганати, ванадати, молібдати і їхні суміші. Придатним розчином, який можна використовувати, є розчин, що містить від приблизно 10 г/л до приблизно 20 г/л вольфрамової кислоти в гідроокисі амонію і який має pH у діапазоні від приблизно 11 до приблизно 12. Наприклад, придатним розчином є такий, що містить 10 г/л вольфрамової кислоти в гідроокисі амонію і має pH 11,82. Деталь з алюмінієвого сплаву переважно занурюють у розчин, що містить анодний інгібітор, на час від приблизно 3 хвилин до 15 хвилин. Іншими придатними розчинами можуть бути розчини, що містять вихідні речовини анодного інгібітору в кількості від приблизно 1,0 г/л до приблизно 100 г/л.

Після занурення в розчин, що містить складові анодного інгібітору, деталь з алюмінієвого сплаву занурюють у розчин, що містить складові катодного інгібітору корозії. Тут знову деталь занурюють у розчин при кімнатній температурі без якого-небудь перемішування. Придатні розчини, які можна використовувати, містять кобальт, церій, інші лантаноїдні елементи, такі як празеодим, і їхньої суміші. Можна використовувати розчини, що містять від приблизно 10 г/л до приблизно 50 г/л, переважно від приблизно 10 г/л до приблизно 30 г/л, азотнокислого церію (III) у деіонізованій воді, що має pH у діапазоні від приблизно 3,5 до приблизно 3,6. Деталь з алюмінієвого сплаву занурюють у розчин катодного інгібітору на час від приблизно 3 хвилин до приблизно 15 хвилин. Інші розчини, з іншими складовими катодного інгібітору корозії, також можуть містити від приблизно 10 г/л до приблизно 50 г/л складових катодного інгібітору корозії, і час занурення при їхньому використанні буде той ж, що зазначено вище.

Було встановлено, що деталі з алюмінієвого сплаву 6061, оброблені відповідно до даного винаходу, показали 10-ти кратне підвищення захисних властивостей і зниження швидкості спонтанної корозії у порівнянні з необробленим алюмінієвим сплавом 6061.

Щоб продемонструвати спосіб за цим винаходом, буз здійснений наступний приклад.

Приклад.

Конверсійні покриття наносили на пробні зразки з алюмінієвого сплаву 6061, використовуюча три наступних розчини:

Розчин №1: 10 г/л азотнокислого церію (III) У деіонізованій воді, pH=3,60;

Розчин №2: 30 г/л азотнокислого церію (III) у деіонізозаній воді, pH=3,5; і

Розчин №3: 10 г/л вольфрамової кислоти в гідроокисі амонію, pH=11,82.

Пробні зразки шліфували, використовуючи наждачний папір із зернистістю 220 і 400, мили м'яким миючим засобом і промивали водопровідною водою, деіонізованою водою й етиловим спиртом. Усі зразки занурювали при кімнатній температурі без перемішування трьома різними способами. Способи описані в наступній таблиці.

Спосіб	№1 1-е занурення: Розчин №3 (3 хв.) 2-е занурення: Розчин №1 (3 хв.)	№2 1-е занурення: Розчин №3 (15 хв.) 2-е занурення: Розчин №1 (15 хв.)	№3 1-е занурення: Розчин №2 (3 хв.) 2-е занурення: Розчин №3 (3 хв.)
Висота піка Ce	103 імпульсу	82 імпульсу	137 імпульсів
Ступінь покриття Ce	2 мг/фут^2 (0,99 г/м^2)	3 мг/фут^2 (0,78 г/м^3)	22мг/фут^2 (1,31 г/м^2)
Висота піка W	192 імпульсу	174 імпульсу	262 імпульсу
Ступінь покриття W	232 мг/фут^2 (2,49 г/м^2)	211 мг/фуг^2 (2,27 г/м^2)	317 мг/фут^2 (3,41 г/м^2)
Товщина $Ce_2(WO_4)_3$	1,12 мкм	0, 96 мкм	1,5 1 мкм

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр використовували для аналізу деталі з алюмінієвого сплаву й оцінки ваги покриття. Характерні дані покриття, визначені цим методом, вказані вище.

Якість конверсійних покрить була оцінена з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу. Спектри імпедансу для показаних вище покрить підтверджують, що покриття забезпечують захист від корозії і що кращі результати виходять при обробці спочатку складовими анодного інгібітору (вольфрамат), а потім - складовими катодного інгібітору (церій). Однак, при бажанні, деталь з алюмінієвого сплаву можна спочатку занурити в розчин, що містить складові катодного інгібітору, а потім -у розчин, що містить складові анодного інгібітору.

Покриття, виконані відповідно до одного з утілень даного винаходу, містять $Ce_2(WO_4)_3$ і мають товщину від приблизно 0,96 мкм до приблизно 1,51 мкм.

Очевидно, що за цим винаходом запропоноване безхромисте конверсійне компаунд - покриття для алюмінієвих сплавів, яке цілком вирішує сформульовані вище задачі і забезпечує сформульовані вище переваги. У той час як винахід був описаний вище з посиланнями на його конкретні втілення, для фахівця в даній області після прочитання вищенаведеного опису може стати очевидною велика кількість його можливих змін, модифікацій і варіацій. Відповідно, передбачається, що винахід охоплює всі ті зміни, модифікації й варіації, що попадають у рамки доданої формули винаходу.