



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315569**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 23 C 22/48, 22/83

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19965256	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.06.09, PCT/AU95/00340
(22) Inng. dag	1996.12.09	(85) Videreføringsdag	1996.12.09
(24) Løpedag	1995.06.09	(30) Prioritet	1994.06.10, AU, 6211/94
(41) Alm. tilg.	1997.02.07		
(45) Meddelt dato	2003.09.22		

(71) Patenthaver	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Limestone Avenue, Campbell, ACT 2601, AU
(72) Oppfinner	Karen Joy Hammon Nelson, Clayton, Vic 3168, AU Russell James Taylor, Balwyn, VIC 3103, AU Anthony Ewart Hughes, Olinda, VIC 3788, AU Bruce Roy William Hinton, Frankston, VIC 3199, AU Mark Julian Henderson, Glenhuntly, VIC 3163, AU Lance Wilson, East Bentleigh, VIC 3165, AU Sally Ann Nugent, Surrey Hills, VIC 3127, AU
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for dannelse av et kromat- og fosfatfritt konversjonsbelegg på overflaten av et metall**

(56) Anførte publikasjoner NO A 961014, US 5192374, US 5194138, US 5221371

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for dannelse av et konversjonsbelegg på overflaten av et metall, som innbefatter at metallet bringes i kontakt med en sur løsning inneholdende et oksydasjonsmiddel, for igangsetting av vekst av en metalloksyd-cellestruktur på metalloverflaten; metallet bringes i kontakt med vann i et tidsrom som er tilstrekkelig til fortykning av oksydet og dannelse av et metalloksydholdig lag med ønsket tykkelse; og metallet behandles med ett eller flere sjeldne jordartelementer for imprenering og hovedsakelig forsegling av metalloksydet.

Denne oppfinnelse angår et konversjonsbelegg for metalloverflater, samt en fremgangsmåte og en løsning for dannelse av et konversjonsbelegg på metalloverflater. Oppfinnelsen angår spesielt et konversjonsbelegg på aluminium eller aluminiumlegering samt en fremgangsmåte og en løsning for dannelse av et konversjonsbelegg på aluminium eller aluminiumlegering.

Betegnelsen «konversjonsbelegg» er en velkjent betegnelse på området og angir erstatning av naturlig oksyd på overflaten av et metall ved regulert kjemisk dannelse av en film. Oksyder eller fosfater er vanlige konversjonsbelegg. Konversjonsbelegg anvendes på metaller så som aluminium, stål, sink, kadmium eller magnesium og deres legeringer, og gir en nøkkel for malings-adhesjon og/eller korrosjonsbeskyttelse av underlagsmetallet. Konversjonsbelegg finner følgelig anvendelse på slike områder som luftfarts-, motor-, arkitektur-, hermetikk-, instrument- og bygningsindustrien.

Kjente fremgangsmåter for påføring av konversjonsbelegg på metalloverflater innbefatter behandling med kromat- eller fosfatløsninger, eller blandinger av disse. I de senere år er man imidlertid blitt klar over at det heksavalente krom-ion, Cr^{6+} , er en alvorlig miljø- og helsefare. Likeledes er fosfat-ioner en alvorlig risiko, spesielt når de finner veien til naturlige vannveier og forårsaker algeoppblomstring. Det er følgelig blitt innført strenge restriksjoner når det gjelder mengden av disse ionetyper som anvendes ved en rekke industrielle prosesser, og det er blitt innført begrensninger når det gjelder frigjøring av dem til omgivelsene. Dette fører til kostbar avløpsbearbeidelse.

Ved leting etter alternativer, mindre toksiske konversjonsbelegg, er det blitt utført forskning med hensyn til konversjonsbelegg basert på sjeldne jordartforbindelser. Det er imidlertid et betydelig rom for forbedring når det gjelder adhesjons- og korrosjonsbeskyttelses-egenskapene hos konversjonsbelegg basert på sjeldne jordart-elementer ifølge teknikkens stand, og når det gjelder den tid som er nødvendig for avsetting av disse belegg.

US-A-5192374 angår en vandig blanding inneholdende ceriumnitrat, -klorid eller -sulfat. I henhold til eksempel 1 ble prøvestykker av aluminium rengjort, skyl-

let og deoksydert ved 30-35°C i 20 min. i en blanding av 10% salpetersyre og 3% natriumbromat, skyllet i avionisert vann, anbragt i avionisert vann ved 97-100°C i 5 min., og anbragt i en oppløsning av 0,1% ceriumklorid, 1% litiumnitrat og 1% aluminiumnitrat ved en pH på 4 ved 97-100°C i 5 min., og eventuelt kan et kaliumsilikatetningsmiddel påføres.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for dannelse av et kromat- og fosfatfritt konversjonsbelegg på overflaten av et metall, som innbefatter følgende trinn:

(a) metalloverflaten bringes i kontakt med en deoksyderende løsning for å fjerne smuss fra overflaten;

(b) metallet bringes i kontakt med en sur løsning inneholdende et oksydasjonsmiddel valgt fra gruppen bestående av metallhalogenat, metallpersulfat, nitrat, H_2O_2 eller $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ og med en pH på mindre enn 1, for igangsetting av vekst av en metalloksyd-cellestruktur på metalloverflaten, idet den sure, oksydasjonsmiddelholdige løsning har en annen sammensetning enn den deoksyderende løsning;

(c) metalloverflaten bringes i kontakt med vann som har en temperatur mellom 70°C og kokspunktet, i et tidsrom som er tilstrekkelig til å fortykke oksydstrukturen og å danne et metalloksyd-holdig lag med ønsket tykkelse; og

(d) metalloverflaten bringes i kontakt med en vandig løsning inneholdende ett eller flere sjeldne jordart-elementer, for å impregnere og i det vesentlige forsegle det metalloksydholdige lag.

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet under spesiell henvisning til anvendelsen av den for aluminium eller aluminium-holdige legeringer. En fagperson på området vil imidlertid forstå at oppfinnelsen ikke er begrenset til denne anvendelse og kan anvendes i forbindelse med andre metaller, så som sink.

Det kan være hensiktsmessig at det forut for den foreliggende oppfinnelse foretas avfetting og/eller rensing av metalloverflaten.

Avfettingstrinnet, hvis tilstede, omfatter behandling av metalloverflaten med hvilken som helst egnet avfettingsløsning under fjerning av eventuelle oljer eller fett (så som lanolin) eller plastbelegg som finnes på metalloverflaten.

Avfettingstrinnet, hvis tilstede, omfatter fortrinnsvis behandling av metalloverflaten med et damp-avfettingsmiddel så som trikloretan, eller en vandig avfettingsløsning som fås under handelsnavnet BRULIN. Det kan være nødvendig med et avfettingstrinn, for eksempel hvor metallet på forhånd er blitt belagt med lanolin eller andre oljer eller fett, eller med et plastbelegg.

Etter avfettingstrinnet gjennomgår metalloverflaten fortrinnsvis et rensetrinn for oppløsning av forurensninger og urenheter så som oksyder fra metallens overflate. Rensetrinnet omfatter fortrinnsvis behandling med en alkalibasert løsning.

Den alkaliske løsning er fortrinnsvis en «ikke-ets»-løsning, det vil si en løsning ved hvilken hastigheten av etsing av materiale fra metalloverflaten er lav. En egnet alkalisk renseløsning er den som er kommersielt tilgjengelig under handelsnavnet RIDOLINE 53.

Behandlingen med en alkalisk renseløsning utføres fortrinnsvis ved forhøyet temperatur, så som opp til 80°C, fortrinnsvis opp til 70°C.

Behandling med en alkalisk løsning gir ofte et «smuss» på metallens overflate. Anvendt i det foreliggende skal «smuss» innbefatte forurensninger, oksyder og eventuelle løst bundne intermetall-partikler som, som resultat av alkalibehandlingen, ikke lenger inngår i aluminiumlegeringens matriks. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter behandling av metalloverflaten med en «smussfjernings»- eller «deoksyderings»-løsning for å fjerne smusset fra metalloverflaten. (I hele denne beskrivelse anvendes betegnelsene «smussfjerning» og «deoksydering» om hverandre). Fjerning av smuss utføres normalt ved behandling med en smussfjernings- (deoksyderende) løsning som omfatter en sur løsning med effektive mengder av hensiktsmessige additiver. Smussfjerningsløsningen oppløser fortrinnsvis også naturlig oksyd fra metallens overflate, hvorved det blir tilbake et homogent tinnoksyd på metalloverflaten. Smussfjerningsløsningen kan være kromat-basert, som på grunn av tilstedeværelse av Cr⁶⁺-ioner representerer en miljø- og helserisiko.

Alternativt kan smussfjerningsløsningen være en løsning som inneholder sjeldne jordart-elementer, så som smussfjerningsløsningen beskrevet i samtidig ver-
serende PCT patentsøknad nr. WO 95/08008. Behandling med smussfjerningsløs-
ninger som inneholder sjeldne jordarter, nedsetter miljø- og helserisikoen og resultere-
5 rer i forbedring i beleggingstid og korrosjonsegenskaper hos senere påførte konver-
sjonsbelegg. Det sjeldne jordart-element i smussfjerningsløsningen bør fortrinnsvis
ha mer enn én høyere valenstilstand. Med «høyere valenstilstand» menes en valens-
tilstand med valens høyere enn null. Uten at man ønsker å være begrenset til én spe-
siell mekanisme når det gjelder smussfjerning, antas det at de multiple valenstilstan-
10 der hos det sjeldne jordart-element gir en redoks-funksjon som setter det sjeldne
jordart-element i stand til å oksydere overflate-urenheter, og resulterer i fjerning av
dem som ioner i løsning. Slike sjeldne jordart-elementer innbefatter cerium, praseo-
dym, neodym, samarium, europium, terbium og ytterbium. De foretrukkede sjeldne
jordart-elementer er cerium og/eller praseodym og/eller en blanding av sjeldne jor-
15 dart-elementer. Forbindelsen inneholdende den sjeldne jordart er fortrinnsvis ceri-
um(IV)hydroksyd, cerium(IV)sulfat eller ammoniumcerium(IV)sulfat. Mineralsyren
er fortrinnsvis en blanding av svovelsyre og salpetersyre med F⁻-ioner.

pH i smussfjerningsløsningen som inneholder den (de) sjeldne jordart(er) er
fortrinnsvis lavere enn 1.

20 Skjønt aluminiumoksyd-laget impregnert med sjeldne jordarter, som dannes
ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har gode korrosjonsegenskaper
og gir god basis for eventuelle senere påførte belegg, så som maling, er det fore-
trukket at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen innbefatter et ytterligere trinn som
omfatter at overflaten impregnert med sjeldne jordarter behandles med en forseglings-
25 lingsløsning. Belegget som er impregnert med sjeldne jordarter, kan forsegles ved
behandling med én av mange forskjellige vandige eller ikke-vandige uorganiske,
organiske eller blandet organiske/uorganiske forseglingsløsninger. Forseglingsløs-
ningen trenger i begynnelsen gjennom den halvporøse struktur og danner deretter et
overflatelag på belegget som inneholder sjeldne jordarter, og kan videre forøke kor-
30 rosjonsbestandigheten hos belegget inneholdende sjeldne jordarter. Belegget forsegl-

les fortrinnsvis ved hjelp av en alkalimetallsilikatløsning så som en kaliumsilikat-
løsning. Eksempler på kaliumsilikatløsninger som kan anvendes, er slike som er
kommersielt tilgjengelige under handelsnavnene «PQ Kasil nr. 2236» og PQ Kasil
nr.1». Alternativt kan alkalimetall-forseglingsløsningen være natriumbasert, så som
5 et natriumsilikat eller et natriumortofosfat, eller en blanding av disse.

Fortrinnsvis følges hvert trinn ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen av et
vannskylletrinn.

Oppfinnelsen vil bli klarere ut fra følgende eksempelbeskrivelse i forbindelse
med de medfølgende tegninger og eksempler.

10 Fig. 1 er et mikroskopi-foto av aluminiumoksyd-belegget impregnert med
sjeldne jordarter etter fullførelse av trinn 6 ifølge eksempel 3.

Fig. 2 er et annet mikroskopifoto av aluminiumoksydbelegget impregnert
med sjeldne jordarter etter fullførelse av trinn 6 ifølge eksempel 3.

15 Fig. 3 er en røntgenfotoelektron-spektroskopi-dybdeprofil av det silikatforseg-
lede belegg ifølge eksempel 3, etter fullførelse av trinn 7.

Fig. 4 og 5 er mikroskopifoto av det silikatforseglede belegg ifølge eksempel
3, etter fullførelse av trinn 7.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse innbefatter det trinn at
det på overflaten av aluminiumet eller aluminiumlegeringen settes i gang vekst av et
20 aluminiumoksyd, eller hydratisert aluminiumoksyd. Betegnelsen «aluminiumoksyd»
vil i det foreliggende bli anvendt i betydningen forbindelsene aluminiumoksyd, hyd-
ratisert aluminiumoksyd eller aluminiumhydroksyd, enten enkeltvis eller i hvilken
som helst kombinasjon av disse.

25 Metallets overflate behandles med en egnet løsning for igangsetting av vekst
av aluminiumoksyd og dannelse av et tynt oksydlag på metalloverflaten. Det tynne
oksydlag kan ha en tykkelse på opp til 10 nanometer.

Oksydvekst settes i gang ved at metallet nedsenkes i en sur løsning som inne-
holder en effektiv mengde av et oksydasjonsmiddel. Den sure løsning kan velges
blant én eller flere av salpetersyre, fosforsyre og svovelsyre. Syren er fortrinnsvis

salpetersyre. Hvis tilstede, har salpetersyren fortrinnsvis en konsentrasjon på opp til 1,6 M.

Egnede oksydasjonsmidler innbefatter (metall)perklorater, (metall)bromater, (metall)persulfater, nitrater, hydrogenperoksyd og ammoniumcerium(IV)nitrat. Oksydasjonsmidlet er fortrinnsvis NaBrO_3 .

Løsningen kan derfor inneholde salpetersyre pluss en annen syre. Salpetersyre har både syre- og oksydasjonsmiddel-funksjon..

Den foretrukkede sure oksydasjonsmiddel-holdige løsning inneholder salpetersyre og NaBrO_3 .

Uten at man ønsker å begrense oppfinnelsen til en spesiell oksydasjonsmekanisme, antas det at en del av den sure, oksydasjonsmiddel-holdige løsnings rolle er å reagere med og fjerne intermetall-partikler fra metalloverflaten.

Hvis et halogen er til stede i oksydasjonsmidlet (så som i NaBrO_3), kan det hjelpe på fjerning av oksydet på metalloverflaten.

Oksydasjonsmidlet kan være tilstede i løsning opp til sin løselighetsgrense. For de fleste anvendelser er imidlertid oksydasjonsmidlet til stede i lavere konsentrasjoner. En egnet maksimumskonsentrasjon er 10 vekt%. Den nedre grense for oksydasjonsmiddel-konsentrasjonen kan være 0,01 vekt%.

pH i den sure, oksydasjonsmiddel-holdige løsning vil variere i henhold til beskaffenheten av oksydasjonsmidlet og de andre materialer som tilsettes til løsningen. pH i den sure løsning er lavere enn 1,0. Ved en foretrukket utførelsesform inneholder den sure løsning HNO_3 .

En pH på under 0,5 er foretrukket når løsningen inneholder oksydasjonsmidlet NaBrO_3 og HNO_3 . Den lave pH fremkommer ved anvendelse av HNO_3 i NaBrO_3 -løsningen. Andre nitrater kan imidlertid delvis eller helt erstatte HNO_3 , noe som resulterer i variasjon av løsningens pH.

Det antas at det kan fordres en lav pH for oppløsning av oksyd dannet av oksydasjonsmidlet og derved innstilling av en likevekt hvorved det bare dannes et tynt oksydlag. Den nøyaktige grunn for behovet for dannelse av et tynt oksydlag er imidlertid ikke kjent.

Temperaturen i den sure, oksydasjonsmiddel-holdige løsning kan være hvilken som helst verdi opp til løsningens kokepunkt. Den nedre grense for løsnings-temperaturen kan være omgivelsestemperatur, så som fra 10 til 30°C. Ved en del utførelsesformer av oppfinnelsen er temperaturen i den sure løsning 20°C. Andre 5 utførelsesformer av fremgangsmåten utføres ved en temperatur på over 20°C, så som opp til 50°C. Alternativt kan løsningstemperaturen være 25°C eller høyere, og ved en del utførelsesformer kan den være så høy som 40°C.

Metalloverflaten behandles med den sure, oksydasjonsmiddel-holdige løsning i et tidsrom som er tilstrekkelig til igangsetting av vekst av aluminiumoksyd på metalloverflaten i den ønskede grad. Behandlingstiden kan være opp til 1 time. Den er 10 imidlertid med fordel 30 minutter eller mindre, så som opp til 20 minutter. Ved en del utførelsesformer utføres behandlingen med den sure løsning i opp til 15 minutter, og den kan være 10 minutter eller mindre. Ved foretrukkede utførelsesformer er behandlingstiden opp til 7 minutter.

15 Ved én foretrukket utførelsesform omfatter den sure, oksydasjonsmiddel-holdige løsning en 3% (0,2 molar) metallbromatløsning inneholdende 7% (1,1 molar) salpetersyre med en pH på under 0,5. Behandling med den sure løsning utføres ved 25-40°C i 7 minutter. Den følges av en skylling i vann.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse innbefatter videre for- 20 tykking av aluminiumoksydlaget ved behandling med vann. Det dannes et kontinuerlig lag som omfatter en porøs cellestruktur, typisk en søylestruktur. Behandlingsvannet er fortrinnsvis destillert og/eller avionisert. Det kan imidlertid med fordel innbefatte spesielle additiver. Vannet har fortrinnsvis lavt Si-innhold, så som mindre enn 0,05 ppm, eller det er Si-fritt, på grunn av at et høyt Si-innhold er blitt funnet å 25 påvirke oksyd-fortykningen på en uheldig måte. Det er foretrukket at pH i behandlingsvannet er omkring nøytral, så som fra 4 til 7, siden oppløsningshastigheten for oksydlaget er minimal i dette område. Det er også foretrukket at vannet har lave halogenid-konsentrasjoner eller er halogenidfritt. Likeledes er en lav sulfatkonsentrasjon, eller en sulfatkonsentrasjon på 0, foretrukket. Et overflateaktivt middel kan 30 innarbeides i vannet i en effektiv mengde for senking av løsningens overflatespen-

ning. Ved nedsetting av løsnings overflatespenning i porene i aluminiumoksydlaget etter hvert som det dannes, kan mengden sprekkdannelse i laget minimaliseres. Det overflateaktive middel kan være kationisk, anionisk eller ikke-ionisk. Innarbeidelse av et overflateaktivt middel er videre fordelaktig ved at det ved reduisering av beleggingsløsningens overflatespenning derved minimaliserer «utdraging» fra løsningen. «Utdraging» er en overskytende del av beleggingsløsning som henger fast til metallet og fjernes fra løsningen med metallet og deretter tapes. Det blir følgelig mindre avfall, og omkostningene minimaliseres ved tilsetting av overflateaktivt middel til beleggingsløsningen.

Det overflateaktive middel kan være tilstede i løsning i en konsentrasjon på opp til 0,02 vekt%, så som opp til 0,015 vekt%. Konsentrasjonen er fortrinnsvis omkring 0,01 vekt% eller lavere. Den nedre grense for konsentrasjonen av overflateaktivt middel kan være omkring 0,001 vekt%. Ved en del utførelsesformer er imidlertid den nedre konsentrasjonsgrense 0,005 vekt%, mens den ved andre er høyere, så som 0,0075 vekt%.

Et eksempel på et egnet overflateaktivt middel er det som leveres under handelsnavnet FLUORAD «FC-135», som er et kationisk fluorkjemisk overflateaktivt middel. En vannbehandlingsløsning inneholdende FC-135 har en pH på omkring 5,5.

Andre substanser som med fordel kan tilsettes til vannet som anvendes for oksydfortykning, innbefatter nitratforbindelser så som kaliumnitrat (KNO_3), cerium(III)sulfat-oktahydrat ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), løsninger av ammoniakk og dens salter, så som NH_4OAc , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH og natriumkarbonat (Na_2CO_3).

Temperaturen i vannet som anvendes for fortykking, kan være opp til kokepunktet for behandlingsløsningen (det vil si 100°C for rent vann), så som opp til 95°C . Behandlingstemperaturen er fortrinnsvis opp til 90°C . Den nedre grense for vanntemperaturen er 70°C . Ved en del utførelsesformer av oppfinnelsen er temperaturen ved vannbehandlingstrinnet mellom 85 og 90°C . Skjønt temperaturen i vannbehandlingsløsningen kan være under 85°C , er aluminiumoksyd-veksten mer langsom, og enda mer langsom ved under 70°C .

Metalloverflaten kan behandles med vannet i opp til 60 minutter, så som opp til 35 minutter. Ved en del utførelsesformer er den maksimale behandlingstid 20 minutter. Den minimale behandlingstid kan være så lav som 2.1/2 minutter. Ved en del utførelsesformer er imidlertid behandlingstiden lengre enn 3 minutter. Behandlingstiden kan alternativt være 5 minutter eller lenger.

Den foreliggende oppfinnelse innbefatter også det trinn å bringe metallet i kontakt med sjeldne jordart-elementer for impregnering og hovedsakelig forsegle det oksydholdige lag. Det sjeldne jordart-element tilveiebringes vanligvis i form av ioner i en vandig løsning. Det sjeldne jordart-ion kan ha mer enn én høyere valens-tilstand. Med «høyere valensstilstand» menes en valensstilstand på over 0. Hvis det sjeldne jordart-ion har mer enn én høyere valensstilstand, tilsettes det sjeldne jordart-ion til løsningen i lavere valensstilstand. Slike sjeldne jordart-elementer innbefatter cerium, praseodym, neodym, samarium, europium, terbium, thulium, lutetium og ytterbium. Det sjeldne jordart-element er fortrinnsvis cerium og/eller praseodym og/eller en blanding av sjeldne jordart-elementer.

Den nøyaktige mekanisme for forsegling av oksydlaget ved behandling med sjeldne jordart-elementer er ikke kjent. Skjønt man ikke har til hensikt å være begrenset til en spesiell forseglingsmekanisme, antas det imidlertid at det sjeldne jordart-kation funksjonerer som et substitusjons-kation for Al^{3+} i aluminiumoksydlaget. Når således det sjeldne jordart-element er cerium, tilsettes det fortrinnsvis som Ce^{3+} , som antas å kunne erstatte Al^{3+} i oksydlaget.

Det kan lages en løsning av sjeldne jordarter ved oppløsning av et salt av en sjelden jordart i vann. Eksempler på egnede sjeldne jordart-salter innbefatter $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ og $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Det sjeldne jordart-salt er fortrinnsvis cerium(III)nitrat-heksahydrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

En løsning inneholdende sjeldne jordarter kan inneholde opp til 100 gram pr. liter (0,23 molar) oppløst sjelden jordart-salt (uttrykt som ekvivalente gram av $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ pr. liter løsning) så som opp til 50 gram pr. liter (0,12 molar). Ved en del utførelsesformer er maksimumskonsentrasjonen av sjelden jordart-salt 40 gram/liter (0,092 molar). Ved andre utførelsesformer er maksimumskonsentrasjonen

20 gram/liter (ca. 0,05 molar). Alternativt kan maksimumskonsentrasjonen av sjelden jordart-salt være 10 gram/liter (0,023 molar). Minimumsmengden av sjelden jordart-salt pr. liter løsning kan være 0,1 gram ($2,3 \times 10^{-4}$ molar). Ved en del utførelsesformer er imidlertid konsentrasjonen 0,5 g/l og mer, så som over 1,0 g/l. Ved
5 enda ytterligere utførelsesformer er minimumskonsentrasjonen 5,0 gram/liter. Disse verdier for molaritet av oppløst sjelden jordart-salt svarer til molaritetene for det sjeldne jordart-kation.

En løsning inneholdende sjeldne jordarter kan videre innbefatte andre additiver. Ett slikt additiv er overskudd av nitrat-ioner, som kan forøke oksydasjonen av aluminium ved grenseflaten mellom metall- og aluminiumoksyd-fasen. Overskuddet
10 av nitrat-ion kan tilsettes i forskjellige former, innbefattende KNO_3 , LiNO_3 eller NH_4NO_3 eller som kombinasjoner av disse. Konsentrasjonen av overskudd av nitrat-ion kan være så høy som metningsgrensen for det tilsvarende nitratsalt. Lavere konsentrasjoner av nitrat er imidlertid også effektivt, så som opp til 2,0 M. En egnet
15 konsentrasjon kan være opp til 1,0 M.

Fluorid-ioner kan også tilsettes til løsningen inneholdende sjeldne jordarter. De kan tilsettes som MgF_2 eller NaF . Hvis F^- -ioner er tilstede, kan de være tilstede i en konsentrasjon på opp til 0,01 M, så som opp til 0,005 M. Fluorid-ionene er fortrinnsvis tilstede i en konsentrasjon på opp til 0,001 M. Skjønt den nøyaktige rolle
20 F^- -ionet spiller, er ukjent, antas det at F^- angriper aluminium i aluminiumoksydlaget under dannelse av et løselig Al^{3+} -kompleks. Al i oksydlaget kan så erstattes med de sjeldne jordart-elementer fra løsningen. Det sjeldne jordart-element kan så være tilstede i oksydlaget som et oksyd eller et fluorid eller som en blanding av disse.

Temperaturen for behandling med løsningen inneholdende sjeldne jordarter
25 ifølge fremgangsmåten kan være så høy som kokepunktet for løsningen, så som opp til 95°C . Maksimumstemperaturen er fortrinnsvis 90°C . Den nedre temperaturgrense kan være 60°C . Ved en del utførelsesformer er imidlertid temperaturen for behandling med løsningen 70°C og høyere. Temperaturen er fortrinnsvis 85°C og høyere.

Løsningen som inneholder sjeldne jordarter, er fortrinnsvis fra sur til nøytral.
30 Den kan ha en pH på opp til 7, så som under 5,5. Ved en del utførelsesformer av

fremgangsmåten er løsnings pH under 5. pH kan med fordel være over 4, så som 4,1 og høyere. For disse utførelsesformer av oppfinnelsen er følgelig det foretrukke-
de pH-område fra 4 til 5. Ved ytterligere utførelsesformer av oppfinnelsen er pH i
løsnings 2 og høyere, så som høyere enn 3.

5 Når $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er det sjeldne jordart-salt som anvendes i løsningen in-
neholdende sjeldne jordarter, er det blitt observert at pH i løsningen reduseres litt
med økende konsentrasjon av $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Den oksydelagte metalloverflate behandles med løsningen inneholdende
sjeldne jordarter i et tidsrom som er tilstrekkelig til å muliggjøre effektiv impregne-
10 ring av det søyleformede aluminiumoksyd-lag med de sjeldne jordart-ioner i løs-
ning. Behandlingstiden kan være opp til 60 minutter. Normalt skjer imidlertid be-
handlingen i opp til 40 minutter. Behandlingen utføres fortrinnsvis i et tidsrom på
opp til 30 minutter. Ved en del utførelsesformer er effektiv impregnering mulig etter
behandling i 10 minutter eller mer, så som i minst 20 minutter.

15 Når trinnene med vannbehandling og behandling med sjeldne jordarter finner
sted sekvensielt, dannes hovedandelen av tykkelsen av det søyleformede aluminiu-
moksyd-lag i løpet av vannbehandlingstrinnet. Det kan imidlertid skje ytterligere
fortykking av dette lag i løpet av trinnet for behandling med sjeldne jordart-
elementer.

20 Etter fullførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har det impregnerte
oksydbelegg på metalloverflaten fortrinnsvis en porøs, sprukket oksydstruktur. En
utførelsesform av en slik struktur er vist på fig. 1, i forbindelse med eksempel 3.
Fig. 2 viser at dette belegg har en tykkelse på ca. 1,5 μm og har søylestruktur.

Forseglingsstrinnet, hvis tilstede, kan omfatte behandling av belegget som er
25 impregnert med sjeldne jordarter, med en vandig eller ikke-vandig uorganisk, orga-
nisk eller blandet uorganisk/organisk forseglingsløsning. En foretrukket forseglings-
løsning er en uorganisk forseglingsløsning. Forseglingsløsningen inneholder fort-
rinnsvis ett eller flere oksydasjonsmidler. Ved én foretrukket utførelsesform omfat-
ter forseglingsløsningen en silikatløsning så som en alkalimetall-silikatløsning.

I tillegg til at forseglingsløsningen danner et overflatelag på oksydlaget som er impregnert med sjeldne jordarter, trenger den inn i og fyller porene i den sprukne oksydstruktur.

En røntgenfotoelektron-spektroskopi-dybdeprofil av det forseglede oksydbelegg impregnert med sjeldne jordarter ifølge eksempel 3 er oppført på fig. 3. Ved utførelsesformen var beleggets tykkelse etter forsegling med en silikatløsning mindre, og beleggets struktur var forandret fra en sprukken oksydstruktur til et belegg med glatt overflate og med en tykkelse på under 1 μm . Fig. 4 og 5 illustrerer disse trekk. Forseglingsbelegget har videre en laglagt struktur som omfatter et homogent, glatt ytre lag anbrakt på det impregnerte aluminiumoksyds søylestruktur. Dybdeprofilen for denne utførelsesform vist på fig. 3 tyder på at det ytre lag hovedsakelig omfatter en silikatfase, og det indre søyleformede lag omfatter hovedsakelig en aluminiumsilikatfase.

Konsentrasjonen av alkalimetallsilikatet kan være under 20%, så som under 15%. En foretrukket øvre grense for alkalimetallsilikat-konsentrasjon er 3,6% [10%] (ca. 0,012 M K_2O og 0,04 M SiO_2). Den nedre konsentrasjonsgrense for alkalimetallsilikatet kan være 0,001%, så som 0,01%. En foretrukket nedre konsentrasjonsgrense er 0,018% (ca. $2,1 \times 10^{-5}$ M K_2O / $7,4 \times 10^{-5}$ M SiO_2).

Forseglingsløsningens temperatur kan være så høy som 100°C, så som opp til 95°C. Temperaturen er fortrinnsvis opp til 90°C, og er mer foretrukket under 85°C. En egnet temperatur er opp til 70°C. Den nedre temperaturgrense er fortrinnsvis omgivelsestemperatur, så som fra 10°C til 30°C.

Aluminiumoksyd-belegget behandles med forseglingsløsningen i et tidsrom som er tilstrekkelig til frembringelse av den ønskede forseglingsgrad. Et egnet tidsrom kan være opp til 30 minutter, så som opp til 15 minutter. Behandlingen varer fortrinnsvis i opp til 10 minutter. Minimums-tidsrommet kan være 2 minutter.

EKSEMPLER

Følgende eksempler illustrerer detaljert utførelsesformer av oppfinnelsen. I alle eksemplene var det anvendte metallunderlag en plate av aluminiumlegering av

typen 2024 med dimensjonene 7,6 x 2,5 cm, med unntak av eksempler 1, 2 og 58-61, hvor platene hadde dimensjonene 7,6 x 10,2 cm. Aluminiumlegeringen av typen 2024 er en del av legeringene i 2000-serien, som er én av de vanskeligste å beskytte mot korrosjon, spesielt i et kloridione-holdig miljø. Slike miljøer finnes for eksempel i sjøvann eller ved utsettelse for sjøsprut og rundt flyplass-rullebaner og veier, hvor salt kan påføres.

I eksemplene måles korrosjonsbestandigheten ved den tid det tar for at metallet skal utvikle gropkorrosjon i nøytral saltsprut (NSS), i henhold til saltsprut-testene ifølge amerikansk standard, beskrevet i American Society for Testing of Materials (ASTM) Standard B-117. Tid før gropkorrosjon på 20 timer representerer en betydelig forbedring når det gjelder korrosjonsbestandighet for legering av typen 2024, og kan anses som en akseptabel indikator for en del anvendelser. Ved andre anvendelser er det normalt nødvendig med 48 timer i nøytral saltsprut, mens det for luftfartsanvendelser normalt fordres 168 timer.

Korrosjonsbestandigheten måles også ved «TAFEL»-verdier. TAFEL-forsøket er en elektrokjemisk metode for måling av korrosjonshastigheten for et belagt eller ikke-belagt metall. Det belagte metall anbringes i en celle som inneholder 0,5 M NaCl sammen med en mettet KCl-kalomel-referanseelektrode og en platina-motelektrode. Den belagte overflates potensial reguleres i forhold til referanse-elektroden ved hjelp av en potensiostat som også måler strømmen. Korrosjonshastigheten beregnes ut fra avbruddene av de lineære deler av et diagram over potensialet mot \log_{10} (strøm) (et «Tafel»-diagram) ved korrosjonspotensialet. Ved måling av Tafel-diagrammer i løpet av et forlenget eksponeringstidsrom kan det oppnås en indikasjon på variasjonen i korrosjonshastighet med tiden. TAFEL-dataene for hvert eksempel innbefatter tiden i timer («h») etter tillaging av belegget når i_{korr} ble målt.

En ulempe ved en del konversjonsbeleggingsprosesser ifølge teknikkens stand, som angitt tidligere, er de lange beleggingstider som er nødvendig for nedlegging av belegget. I noen tilfeller er det nødvendig med et tidsrom på mellom flere timer og flere dager. Én fordel ved den foreliggende fremgangsmåte er forholdsvis korte beleggingstider, så som under 1 time ved de fleste utførelsesformer.

Alle konversjonsbelegg beskrevet i eksemplene ble funnet å ha gode malingsadhesjonsegenskaper ved senere testing ifølge ASTM D-2794. Malingsadhesjonsegenskapene var like, eller bedre enn, egenskapene hos legeringer belagt med kromat-konversjonsbelegg. Videre passerte i det minste de foretrukkede utførelses-

5 former av konversjonsbeleggene adhesjonstester så som risse-testen beskrevet i ASTM D-3330 og Boeing Specification Support Standard (BSS) 7225. Videre utfylte («out performed») konversjonsbeleggene ifølge oppfinnelsen ofte kromat-belegg ifølge teknikkens stand i «Impact Resistance Testing», som beskrevet i Boeing Material Specification (BMS) 10-11R.

10 I følgende eksempler er det referert til kaliumsilikat-forsegling-løsning PQ Kasil nr. 1 og PQ Kasil nr. 2236. PQ Kasil nr. 2236 ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3,49$) er litt mer alkalisk enn PQ Kasil nr.1 ($\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3,92$) og har lavere $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ -forhold.

EKSEMPLER 1-5

15 En prøve av aluminiumlegering 2024 ble gnidd med aceton og deretter konversjonsbelagt i henhold til følgende fremgangsmåte:

Trinn 1: En innledende avfetting i BRULIN i 10 minutter ved en temperatur på 60-70°C.

20 Trinn 2: (Bare eksempler 1 og 2) Alkalisk vasking i RIDOLINE 53 ved 60-70°C i 5 minutter.

Trinn 3: Deoksydering av og smussfjerning fra metalloverflaten under anvendelse av deoksyderingsløsningene og betingelsene oppført i tabell I.

Trinn 4: Nedsenking av rensset metall i en 0,2 M NaBrO_3 -løsning i nærvær av 1,1 M HNO_3 med en pH på under 0,5 i 7 minutter ved 20°C for igang-

25 setting av vekst av aluminiumoksyd på metalloverflate.

Trinn 5: Nedsenking i avionisert vann i 5 minutter ved en temperatur på 85-90°C under dannelse av et fortykket, porøst oksydlag med sprukket struktur. (I eksempler 3, 4 og 5 innbefatter vannet 0,01 vekt% overflateaktivt middel FC-135).

Trinn 6: Nedsenking av platen i en ceriumløsning inneholdende 10 g/liter (0,023 M) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med en pH på mellom 4 og 5, i 30 minutter ved en temperatur på 85-90°C for impregnering av det porøse oksyd- lag med Ce-ioner.

5 Trinn 7: Når det gjelder eksempler 1, 2 og 4, nedsenking av belagt prøve i en kaliumsilikat-forsegling-løsning omfattende PQ Kasil nr. 1 ved en konsentrasjon på 2,91 vekt% (0,19 M) med en pH på mellom 10,5 og 11 ved 20°C i 2 minutter. Når det gjelder eksempel 3, nedsenking av belagt plate i en løsning av PQ Kasil nr. 2236 med en konsentrasjon på 10 1,8% (0,006 M K_2O /0,02 M SiO_2) ved 20°C i 4 minutter, og la det tør- ke før den endelige skylling.

Dette trinn resulterer i en reduksjon i den totale tykkelse av belegget og et belegg med glatt overflate.

15 Det ble foretatt en 5 minutters skylling i vann mellom alle de ovennevnte trinn.

Den endelige belagte metall-legering hadde et tolags-belegg omfattende et ytre, forholdsvis glatt homogent lag og et indre lag med søylestruktur.

20 Tabell I viser den deoksyderende løsning anvendt i trinn 3 når det gjelder eksempler 1-4, og den resulterende ytelse i nøytral saltsprut, uttrykt som «NSS» - som er tiden før gropkorrosjon av den belagte legering i nøytral saltsprut. Det skal bemerkes at trinn 5 i eksempler 3, 4 og 5 er forskjellig fra de andre eksempler ved at vannet inneholder 0,01 vekt% av det overflateaktive middel FC-135.

TABELL I: DEOKSYDERENDE LØSNINGER

Eks.	Deoksyderende løsning anvendt i trinn 3	T(°C) (og tid) ved trinn 3	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	Amchem nr. 4 (Kromat- basert deoksyderende løsning)	RT* (10 min)	50	
2	Turco WO nr. 1 (fosfat- basert deoksyderende løsning)	RT* (5 min)	25	
3	0,03 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ og 0,8 molar H_2SO_4 (tillaget av cerium(IV)- hydroksyd)	RT* (5 min)	168	20 t 0,09 140 t 0,05
4	0,02 molar $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ og 0,7 molar H_2SO_4 (tillaget av praseodym- oksyd)	RT* (5 min)	70	1 t 0,06 50 t 0,02
5	35 gram/liter (0,06 molar ammoniumcerium(IV) sulfat i 5,5 vekt% (0,5 molar) H_2SO_4 -løsning	RT* (5 min)	70	20 t 0,01 90 t 0,03

*RT = romtemperatur (20-25°C)

5 Korrosjonsbestandigheten ifølge eksempel 3 overgikk således i høy grad korrosjonsbestandigheten for de andre eksempler. Det viser seg følgelig at en ceriumbasert deoksyderingsløsning som anvendes i trinn 3, resulterer i høy korrosjonsbestandighet hos det senere påførte konversjonsbelegg.

10 Fig. 1 og 2 illustrerer det impregnerte oksydbelegg ifølge eksempel 3 før behandling med silikatforsegling-løsningen. Fig. 3-5 gjelder eksempel 3 etter silikatforseglingstrinnet.

Den belagte legering ifølge eksempel 3 besto dessuten adhesjonstestene beskrevet i ASTM D-3330 og Boeing Specification Support Standard 7225 samt forover- og reversert slagseighetstest ved Boeing Material Specification 10-11R.

EKSEMPLER 6 og 7

Variasjoner i temperaturen ved behandling med deoksyderingsløsningen er vist i tabell II. Alle trinnene er de samme som for eksempel 3, bortsett fra at behandlingstemperaturen i deoksyderingsløsningen inneholdende de sjeldne jordarter, ifølge trinn 3, varieres.

TABELL II: TEMPERATUR I DEOKSYDERINGSLØSNING

Eksempel	T(°C)	NSS (timer)	TAFEL i_{kor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
6	20	168	20 t 0,005 100 t 0,05
7	50	60	0 t 0,02 50 t 0,007

Det fremgår at når det gjelder de spesielle betingelser ifølge eksempler 6 og 7, resulterer en temperaturøkning i $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -deoksyderingsløsningen i trinn 3 i en reduksjon i korrosjonsbestandighet.

Eksempel 6 besto adhesjonstester beskrevet i ASTM D-3330 og Boeing Specification Support Standard (BSS) 7225 og slagseighetstestene beskrevet i Boeing Material Specification (BMS) 10-11R.

EKSEMPLER 8 og 9

Temperaturen ved behandlingen med deoksyderingsløsningen i trinn 3 ifølge eksempel 5 ble variert ifølge tabell III.

TABELL III: TEMPERATUR I DEOKSYDERINGSLØSNING

Eksempel	T(°C)	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
8	20	70	20 t 0,01
9	40	100	90 t 0,03

I motsetning til den tendens som ble observert i eksempler 6 og 7, viser eksempler 8 og 9 at når det gjelder de spesifiserte betingelser, resulterer en økning i temperaturen i ammoniumcerium(IV)sulfat-deoksyderingsløsningen i en økning i korrosjonsbestandigheten.

EKSEMPLER 10 og 11

10 Temperaturen i deoksyderingsløsningen inneholdende sjeldne jordarter ble variert,

Trinn 1: Alkali-rengjøring av platen av legering type 2024 i Brulin ved 60-70°C i 10 minutter.

15 Tinn 2: Deoksydering i en forbehandlingsløsning inneholdende sjeldne jordarter, som inneholder 0,1 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ og 2 M H_2SO_4 . 2024-legeringen nedsenkes i forbehandlingsløsningen inneholdende sjeldne jordarter i 5 minutter ved de temperaturer som er vist i tabell XXII.

Trinn 3: Nedsenking i NaBrO_3 -løsning i 7 minutter ved 20°C.

20 Trinn 4: Nedsenking i H_2O inneholdende 0,01% overflateaktivt middel FC-135 ved 85-90°C i 5 minutter.

Trinn 5: Nedsenking i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i en konsentrasjon på 10 g/l (0,023 molar) ved 85-90°C i 30 minutter.

Trinn 6: Forsegling i en 1,8% kaliumsilikat-løsning (PQ Kasil nr. 2236) ved romtemperatur i 4 minutter.

25 Det foretas en 5 minutters skylling mellom trinnene.

TABELL IV - TEMPERATUR I DEOKSYDERINGSLØSNING

Eksempel	Temp (°C)	NSS (timer)
10	20	100
11	40	100

Eksempler 10 og 11 viser at når det gjelder de betingelser som er spesifisert i disse to eksempler, påvirker ikke variering av temperaturen i deoksyderingsløsningen korrosjonsbestandigheten.

EKSEMPLER 12-15

En plate av aluminiumlegering 2024 ble rensert og deretter konversjonsbelagt i henhold til følgende fremgangsmåte:

- 10 Trinn 1: Damp-avfetting av platen av legering 2024 i trikloretandamp i 15 minutter.
- Trinn 2: Dypping i en 35 vekt% (5,5 molar) HNO₃/0,96 vekt% (0,48 molar) HF-syreløsning ved romtemperatur i 1 minutt.
- Trinn 3: Alkali-rengjøring i 2,5 vekt% (0,6 molar) NaOH-løsning ved 35-40°C.
- 15 Trinn 4: Dypping i en 35 vekt% (5,5 molar) HNO₃/0,96 vekt% (0,48 molar) HF-syreløsning ved romtemperatur i 1 minutt.
- Trinn 5: Behandling med NaBrO₃-løsning, med ytterligere HNO₃, under betingelsene oppført i tabell V i 7 minutter.
- Trinn 6: Nedsenking i vann ved en temperatur på 85-90°C i 5 minutter.
- 20 Trinn 7: Nedsenking i en vandig løsning av Ce(NO₃)₃·6H₂O i en konsentrasjon på 10 gram/liter (0,023 molar) ved en temperatur på 85-90°C i 30 minutter.
- Trinn 8: Forsegling i en kaliumsilikatløsning, PQ Kasil nr. 1, ved en konsentrasjon på 2,91% (0,19 M) ved romtemperatur i 2 minutter.
- 25 Etter alle de ovenstående trinn foretas en 5 minutters skylling i vann.

TABELL V: BETINGELSER FOR BEHANDLING MED NaBrO₃-
LØSNING I TRINN 5

Eks.	T(°C)	HNO ₃ - konsentrasjon	NSS (timer)	TAFEL i _{corr} (µA.cm ⁻²)
12	20	7% (1,1 M)	40	70 t 0,02 140 t 0,03
13	50	7% (1,1 M)	20	0 t 0,20 50 t 0,05
14	20	21% (3,3 M)	100	0 t 0,02 50 t 0,06
15	20	42% (6,7 M)	20	0 t 1,75 50 t 0,50

Eksempler 12-15 illustrerer at det er en viss forbedring i korrosjonsbestandighet ved øking av HNO₃-konsentrasjonen til 21% i oksydvekst-igangsettings-
5 trinnet. I konsentrasjoner av HNO₃ på mellom 21 og 42% er det imidlertid en reduksjon i korrosjonsbestandighet. Videre viser eksempler 12 og 13 at i nærvær av lave HNO₃-konsentrasjoner resulterer en økning i temperaturen i den NaBrO₃-holdige løsning i en reduksjon i korrosjonsbestandigheten.

10

EKSEMPLER 16-17

Trinnene ifølge eksempler 12-15 varieres ved utelatelse av trinn 4 og erstatting av trinn 5 med trinnet for nedsenking av platen i 0,1 M ammoniumceriumnitrat-
15 ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆)-løsning med tilsetting av 1,1% (0,17 molar) HNO₃, i de tidsrom som er oppført i tabell VI.

TABELL VI: TID VED BEHANDLING MED $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ - OG HNO_3 -LØSNING

Eksempel	Tid (min.)	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
16	1	30	0 t 0,20 100 t 0,20 120 t 0,04
17	7	40	90 t 0,04 120 t 0,05

5 Disse eksempler viser at en økning i behandlingstiden med $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ -løsningen resulterer i forbedret korrosjonsbestandighet.

EKSEMPLER 18 og 19

10 Trinn 6 i eksempler 12-15 ble variert i eksempler 18 og 19 ved nedsenking av platen i H_2O ved 85-90°C i de tidsrom som er oppført i tabell VII. Alle andre trinn er de samme som for 12-15, med det unntak at i trinn 5 hadde NaBrO_3 en temperatur på 50°C og inneholdt 7% (1,1 M) HNO_3 .

TABELL VII: TID FOR BEHANDLING MED H_2O

15

Eksempel	Tid (min.)	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
18	2.1/2	40	0 t 0,08 20 t 0,02 50 t 0,02
19	5	40	

En sammenlikning av eksempler 18 og 19 viser at for disse spesielle betingelser resulterer en økning i behandlingstiden med løsningen av vann og overflateaktivt middel, ifølge trinn 5, i liten effekt på korrosjonsbestandigheten.

EKSEMPLER 20-22

Trinn 6 ifølge eksempel 13 ble variert ved at legeringen ble nedsenket i H₂O med kaliumnitrat tilsatt i de konsentrasjoner som er oppført i tabell VIII ved 85-
 5 90°C i 5 minutter. Alle andre trinn er de samme som for eksempel 13.

TABELL VIII: KONSENTRASJON AV KNO₃

Eksempel	KNO ₃ - konsentrasjon (mo- lar)	NSS (timer)	TAFEL i_{kor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
20	0,05	20	20 t 0,01 230 t 1,80
21	0,5	20	20 t 0,50 230 t 0,30
22	1,0	10	0 t 0,40 40 t 0,07

10 Eksempler 20-22 viser at når det gjelder de spesielle betingelsene ifølge disse eksempler, kan KNO₃ tilsettes til vannbehandlingen i trinn 6 uten at det påvirker korrosjonsbestandigheten på en uheldig måte. Eksempel 22 viser imidlertid at ved en konsentrasjon av KNO₃ på over 0,5 molar avtar korrosjonsbestandigheten. Denne verdi er imidlertid forskjellig når andre parametere ved prosessen er blitt variert, for
 15 eksempel når Ce(NO₃)₃·6H₂O-konsentrasjonen i trinn 7 varieres - se eksempler 42-44.

EKSEMPLER 23 OG 24

20 Eksempler 23 og 24 inneholder de samme trinn som eksempler 20-22, med det unntak at det i stedet for KNO₃ tilsettes overflateaktivt middel til vannet i trinn 6. Det overflateaktive middel er et overflateaktivt fluorkjemisk middel som er kommersielt tilgjengelig under handelsnavnet FLUORAD FC135. Konsentrasjonen av FC135 og korrosjonsegenskaps-dataene er vist i tabell IX.

TABELL IX: KONSENTRASJON AV FC-135

Eksempel	FC-135-konsentrasjon (molar)	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
23	0,001%	25	1 t 0,10 20 t 0,08
24	0,02%	30	20 t 0,09 70 t 0,10 160 t 0,20

5 Eksempler 23 og 24 viser at under de spesifikke sett av betingelser for hvert eksempel gir ikke en øking av konsentrasjonen av overflateaktivt middel i vannet i trinn 6 noen forbedring av betydning med hensyn til korrosjonsegenskapene.

EKSEMPEL 25

10 I eksempel 25 tilsettes det, i stedet for KNO_3 , cerium(III)sulfat-oktahydrat ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) til vannet i trinn 6, i en konsentrasjon på 20 gram/liter (0,028 molar) idet alle andre trinn er de samme som for eksempler 20-22.

TABELL X: TILSETTING AV $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

15

Eksempel	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -konsentrasjon	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
25	20 gram/liter (0,028 molar)	20	1 t 0,30 20 t 0,05 70 t 0,60

Under de spesielle betingelser ifølge dette eksempel, sammenliknet med eksempler 20 og 21, var det ingen åpenbar forandring når det gjaldt korrosjonsegenskaper når KNO_3 ble erstattet med $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i trinn 6.

20

EKSEMPLER 26-31

Trinnene ifølge eksempel 3 ble variert ved at vannet i trinn 5 ble erstattet med en løsning i henhold til detaljene ifølge tabell XI. Alle andre trinn er de samme som for eksempel 3, med det unntak at det ikke tilsettes noe overflateaktivt middel i trinn 5, dersom det ikke er spesifisert i tabell XI.

TABELL XI: LØSNINGS-SAMMENSETNING I TRINN 4

Eksempel	Løsning	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
26	0,1% (0,01 M)	10	0 t 0,30
	NH ₄ OAc		80 t 0,03
27	0,1% (0,01 M)	20	0 t 0,40
	NH ₄ OAc		70 t 0,02
	+ 0,01% FC-135		
28	0,001 M NH ₄ OH	168	0 t 0,05
			30 t 0,05
29	0,001 M NH ₄ NO ₃	45	20 t 0,02
			140 t 0,04
30	0,001 M	85	20 t 0,10
	(NH ₄) ₂ CO ₃		140 t 0,02
31	0,001 M Na ₂ CO ₃	40	20 t 0,04
			100 t 0,04

Resultatene viser at erstatning av løsningen av vann og overflateaktivt middel i trinn 5 ifølge eksempel 3 med løsningene definert i eksempler 26, 27, 29, 30 og 31 ikke gir et så godt korrosjonsbestandig belegg som eksempel 3, men gir likevel tydelig bedre bestandighet enn det rene metall, under de spesielle betingelser ifølge disse eksempler. Når det imidlertid anvendes andre konsentrasjoner av disse andre løsninger, kan det fås andre korrosjonsbestandigheter. Eksemple 28 viser liknende kor-

rosjonsbestandighet sammenliknet med eksempel 3, når løsningen av vann og overflateaktivt middel erstattes med en 0,001 M NH_4OH -løsning.

EKSEMPLER 32-38

- 5 Konsentrasjonen av $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i trinn 7 ble variert i henhold til verdiene i tabell XII. Alle andre trinn er de samme som for eksempler 20-22, bortsett fra at det ikke tilsettes noe KNO_3 til vannet i trinn 6.

TABELL XII: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -KONSENTRASJON

Eks.	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
	(g/l)	(molar)			
32	0,1	$2,3 \times 10^{-4}$	5,05	40	20 t 0,008
					90 t 0,10
33	0,5	$1,15 \times 10^{-3}$	4,90	60	0 t 0,03
					90 t 0,08
34	1,0	$2,3 \times 10^{-3}$	4,75	20	0 t 0,03
					90 t 0,20
35	5,0	0,012	4,55	50	0 t 0,07
					20 t 0,03
					120 t 0,10
36	10,0	0,023	4,45	80	0 t 0,06
					20 t 0,04
					100 t 0,04
37	20,0	0,046	4,00	50	0 t 0,50
					20 t 0,10
					120 t 0,40
38	40,0	0,092	3,75	50	0 t 0,40
					120 t 0,03

Eksempler 32-38 viser at med økende $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -konsentrasjon er det en generell økning i korrosjonsbestandigheten for de spesielle betingelser ifølge disse eksempler. Det skal bemerkes at pH varierer fra 5,05 til 3,75. Det viser seg imidlertid at den maksimale kostnadsfordel oppnås når konsentrasjonen av

- 5 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er mellom 10 og 20 g/l. Det kan imidlertid være kostnadsfordelaktig ved høyere konsentrasjon når andre parametere ved fremgangsmåten varieres.

EKSEMPLER 39-41

10 Det ble tilsatt overskudd av nitrat til $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -løsningen i henhold til følgende fremgangsmåte.

- Trinn 1: Damp-avfetting av platen av aluminiumlegering 2024 i trikloretandamp i 15 minutter.
- Trinn 2: Behandling med NaBrO_3 -løsning i 7 minutter ved 50°C .
- Trinn 3: Nedsenking i H_2O ved en temperatur på $85\text{-}90^\circ\text{C}$ i 5 minutter.
- 15 Trinn 4: Nedsenking i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -løsning med en konsentrasjon på 10 gram/liter (0,023 molar) med 0,1 M overskudd av nitrat som oppført detaljert i tabell XIII, ved en temperatur på $85\text{-}90^\circ\text{C}$ i 30 minutter.
- Trinn 5: Forsegling i en kaliumsilikatløsning, PQ Kasil nr. 1, i en konsentrasjon på 2,91% (0,19 M) med tilsatt 0,001% anionisk overflateaktivt fluor-
- 20 kjemikalie-middel FC-99 ved romtemperatur i 2 minutter.

Platen skylles i vann i 5 minutter etter hvert trinn.

TABELL VIII: TILSETTING AV OVERSKUDD AV NITRAT

Eks.	Nitratforbin- delse (1,0 M)	pH	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
39	KNO_3	4,5-5,0	50	0 t 0,04
				50 t 0,01
				70 t 0,01
40	LiNO_3	4,40	40	20 t 0,05
				50 t 0,03
				70 t 0,02
				90 t 0,03
41	NH_4NO_3	3,75	30	20 t 0,02
				40 t 0,02
				70 t 0,01
				140 t 0,02

Eksempler 39-41 illustrerer, for de spesielle betingelser ved disse eksempler,
 5 en total økning i korrosjonsbestandighet når man går fra NH_4NO_3 - til LiNO_3 - til
 KNO_3 -tilsetning til forseglingsløsningen med sjeldne jordarter. Det skal bemerkes at
 det er en tilsvarende økning i pH i forseglingsløsningen med sjeldne jordarter.

EKSEMPLER 42-44

10 Det kan tilsettes overskudd av nitrat til $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -badet i en konsentra-
 sjon av cerium som er lavere enn i eksempler 20-22. Alle trinn i eksempler 42-44 er
 de samme som for eksemplere 20-22, bortsett fra at i trinn 6 inneholder ikke løs-
 ningen KNO_3 , og i trinn 7 inneholder løsningen 1 M KNO_3 og ceriumkonsentrasjo-
 nene som er vist i tabell XIV.

TABELL XIV: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -KONSENTRASJON

Eks.	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
	(g/l)	(molar)			
42	0,1	$2,3 \times 10^{-4}$	5,30	60	0 t 0,02 70 t 0,04
43	0,5	$1,15 \times 10^{-3}$	5,15	60	20 t 0,03 90 t 0,02
44	1,0	$2,3 \times 10^{-3}$	5,05	40	20 t 0,20 90 t 0,05

Eksempler 42-44 viser at ved de spesielle betingelser ifølge eksempler 42-44
 5 begynner korrosjonsegenskapene å forringes ved en konsentrasjon av
 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ på mellom 0,5 og 1,0 g/l.

EKSEMPEL 45

Trinnene i eksempel 45 er de samme som for eksempel 39, bortsett fra at det i
 10 trinn 4 tilsettes kationisk overflateaktivt fluorkjemikalie-middel FC-135 (Fluorad) i
 en konsentrasjon på 0,005 vekt% til $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -løsningen i nærvær av 1 M
 KNO_3 , og i trinn 5 ble silikatløsningen oppvarmet til 50°C med nedsenking i 2 mi-
 nutter. Den omtrentlige pH i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -løsningen var 4,75. Forandringen i
 betingelser mellom eksempel 39 og 45 påvirker ikke korrosjonsegenskapene på
 15 uheldig måte.

Eksempel	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
45	50	0 t 0,70 20 t 0,04 50 t 0,03 70 t 0,04

EKSEMPEL 46

Trinn 7 ifølge eksempel 13 ble modifisert ved at $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ble erstattet med $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i en konsentrasjon på 20 gram/liter (0,029 molar). pH i forsøglingsløsningen inneholdende sjeldne jordarter var 3,15. Alle andre trinn var de samme som for eksempel 13. Forandringen når det gjaldt betingelsene i eksempel 13 i forhold til eksempel 46 resulterer følgelig ikke i noen uheldig forandring i korrosjonsegenskapene.

Eksempel	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
46	20	20 t 0,07 70 t 0,04 170 t 0,07

10

EKSEMPLER 47 og 48

Trinn 7 i eksempel 13 ble igjen modifisert ved tilsetning av fluorid-ioner til $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -badet i de konsentrasjoner som er oppført i tabell XV, og nedsenking av platen i badet i bare 15 minutter. Alle andre trinn var de samme som for eksempel 13.

15

TABELL XV: FLUORIDTILSETTING TIL $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -LØSNING

Eks.	Fluorid-forbindelse	pH	Konsentrasjon (molar)	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
47	MgF_2	4,10	0,001	5	0 t 0,10 100 t 0,02 120 t 0,06
48	NaF	4,25	0,002	15	

Ved disse spesifikke betingelser ser det ut til at tilsetning av fluorid-ionene til forseglingsløsningen inneholdende sjeldne jordarter påvirker korrosjonsbestandigheten på en ugunstig måte.

5 EKSEMPLER 49 og 50

I trinn 6 i eksempel 3 ble $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erstattet med $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i en konsentrasjon på 10 gram/liter (0,02 molar). Alle andre trinn var de samme som for eksempel 3, bortsett fra at trinn 3 i eksempel 50 omfattet for-behandling med en praseodymholdig løsning som ved trinn 3 i eksempel 4.

10

TABELL XVI: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ERSTATTET MED $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ I TRINN 6

Eks.	Forbehandlingsløsning	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -konsentrasjon (gram/-liter)	(molar)	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
49	Cerium	10	0,02	60	0 t 0,05 120 t 0,06
50	Praseodym	10	0,02	30	2 t 0,07 90 t 0,04

Disse eksempler viser at ved de spesifiserte betingelser resulterte for-behandling med en ceriumholdig deoksyderingsløsning i bedre korrosjonsegenskaper enn for-behandling med en praseodymholdig deoksyderingsløsning. Videre viser sammenlikning mellom eksempel 49 og eksempel 3 at det fås bedre korrosjonsegenskaper når den ceriumholdige løsning anvendes i trinn 6 enn når det anvendes en praseodymholdig løsning. Det kan imidlertid oppnås andre resultater når andre parametere ved fremgangsmåten varieres.

20

EKSEMPLER 51-53

Eksempler 51-53 illustrerer varierende konsentrasjon av silikat i kaliumsilikat-forseglingsløsningen.

Trinn 1-6 er de samme som for de tilsvarende trinn i eksempel 1, med det unntak at i trinn 3 er deoksyderingsløsningen en forbehandlingsløsning inneholdende sjeldne jordarter, som beskrevet i trinn 3 i eksempel 3, og i trinn 5 innbefatter vannbadet 0,01% av det overflateaktive middel FC-135.

Trinn 7 omfatter forsegling med en kaliumsilikatløsning, PQ Kasil nr. 2236, ved romtemperatur i 4 minutter og i de konsentrasjoner som er angitt i tabell XVII.

TABELL XVII: SILIKAT-KONSENTRASJONER

Eks.	Silikat-konsentrasjon Vekt%	pH	NSS (timer)	TAFEL i_{korr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
51	1,8	10,9	220	0 t 0,04 110 t 0,08
52	3,6	11	200	20 t 0,02 110 t 0,01
53	5,4	11	60	20 t 0,006 110 t 0,01

Eksempler 51-53 illustrerer tydelig forbedret korrosjonsbestandighet ved silikat-konsentrasjoner på under omkring 3,6 vekt%. Ved de spesifikke betingelser ifølge disse eksempler reduseres korrosjonsbestandigheten merkbart ved mellom 3,6 og 5,4 vekt% silikat i silikatforseglingensløsningen. Dette silikatkonsentrasjonsområde kan derfor være den maksimale kostnadsfordelaktige silikatkonsentrasjon. Det kan imidlertid være kostnadsfordeler ved høyere silikatkonsentrasjon når andre parametere ved prosessen varieres.

EKSEMPLER 54-56

Eksempler 54-56 illustrerer variering av temperaturen i silikatforseglingensløsningen.

Trinn 1: Damp-avfetting av legering av typen 2024 i trikloretan i 15 minutter.

Trinn 2: Behandling med en løsning av 10 g/l (0,023 molar) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 1 M KNO_3 i 30 minutter ved 85-90°C.

Trinn 3: Forsegling i 2,91% kaliumsilikat PQ Kasil nr. 1 i 2 minutter ved temperaturene beskrevet i tabell XVIII.

TABELL XVIII: TEMPERATUR I SILIKATLØSNING

Eksempel	T (°C)	NSS (timer)	TAFEL i_{kor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
54	30	50	0 t 0,40
			20 t 0,10
			100 t 0,06
55	50	50	0 t 0,30
			20 t 0,09
			100 t 0,03
56	75	50	0 t 0,40
			20 t 0,08
			100 t 0,04

5

Eksempler 54-56 viser at ved de spesielle betingelser ifølge disse eksempler ble ikke korrosjonsegenskapene påvirket av variering av temperaturen i silikatforseglingensløsningen.

10 EKSEMPEL 57

I stedet for kaliumsilikat kan forseglingensløsningen innbefatte natriumsilikat.

Trinn 1-4 er de samme som for eksempel 39.

Trinn 5 omfatter forsegling i natriumsilikatløsning ved en konsentrasjon på 36 gram/liter (0,3 molar) ved 50°C med en pH på ca. 11 i 10 minutter. Det ble foretatt en 5 minutters skylling i vann mellom alle trinn.

15

Sammenlikning mellom eksempel 57 og eksempel 39 viser at ved de spesielle betingelser ifølge disse eksempler resulterte erstatning av kaliumsilikatløsning med

natriumsilikatløsning i en liten reduksjon i korrosjonsbestandigheten. Resultatet kan imidlertid være forskjellig når andre variabler varieres.

TABELL XIX: NATRIUMSILIKAT-FORSEGLINGSLØSNING

5

Eksempel	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
57	40	20 t 0,04
		40 t 0,02
		70 t 0,01
		140 t 0,02
		160 t 0,008

EKSEMPLER 58-61

Andre typer forseglingsløsninger er eksemplifisert ved eksempler 58-61.

- Trinn 1: Avfetting i vann av legering av typen 2024 i Brulin ved 60-70°C i 10 minutter.
- Trinn 2: Nedsenking i 35 vekt% (7,9 molar) HNO₃/0,96 vekt% (0,48 molar) HF-syreløsning i ett minutt ved omgivelsestemperatur.
- Trinn 3: Alkali-rengjøring i 2,5% (0,6 molar) NaOH-løsning ved romtemperatur.
- Trinn 4: Behandling i NaBrO₃-løsning i 7 minutter ved romtemperatur.
- Trinn 5: Nedsenking i H₂O ved 85-90°C i 5 minutter.
- Trinn 6: Nedsenking i Ce(NO₃)₃·6H₂O-løsning med en konsentrasjon på 10 gram/liter (0,023 molar) ved en temperatur på 85-90°C i 30 minutter.
- Trinn 7: Behandling med forseglingsløsningene beskrevet i tabell XX.

20

Det foretas en 5 minutters skylling etter hvert trinn.

TABELL XX: FORSEGLINGSLØSNINGER

Forseglings-løsning	pH	NSS (timer)	TAFEL $i_{\text{kor}}\text{ (}\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$
58 (CH ₃ COO) ₂ Ni.4H ₂ O (24 g/l; 0,10 molar), MnSO ₄ (12 g/l; 0,08 molar), NH ₄ NO ₃ (30 g/l; 0,38 molar)	5,55	30	0 t 0,01 30 t 0,07
59 H ₃ BO ₃ (13,2 g/l; 0,21 molar), CeSO ₄ .7H ₂ O (6,6 g/l; 0,02 molar), CH ₃ COONH ₄ (6,6 g/l; 0,09 mo- lar)	6,15	30	0 t 0,02 30 t 0,40
60 CeSO ₄ .7H ₂ O (6,6 g/l; 0,02 molar), NH ₄ VO ₃ (1,3 g/l; 0,01 molar), H ₃ BO ₃ (13,2 g/l; 0,21 molar)	5,55	80	0 t 0,01 30 t 0,01
61 H ₃ BO ₃ (7,9 g/l; 0,13 molar), Na ₂ B ₄ O ₇ (7,9 g/l; 0,02 molar), NaNO ₂ (7,9 g/l; 0,11 molar), NH ₄ VO ₃ (1,3 g/l; 0,01 molar)	ca. 8	30	0 t 0,02 20 t 0,03

Alle forseglingsløsninger ga akseptabel korrosjonsbestandighet. Under de spesifikke betingelser ifølge eksempler 58-61 ga imidlertid forseglingsløsningen definert i eksempel 60 den beste korrosjonsbestandighet.

EKSEMPLER 62-64

Variering av oksydasjonsmiddeltypen som ble anvendt til igangsetting av aluminiumoksydvekst, er illustrert ved følgende eksempler.

- Trinn 1: Alkali-rengjøring av legeringen av type 2024 i Brulin ved 60-70°C i 10 minutter.
- Trinn 2: Deoksydering i en forbehandlingsløsning inneholdende sjeldne jordarter, tillaget av cerium(IV)hydroksyd, og som inneholder 0,03 molar $Ce(SO_4)_2$ og 0,8 molar H_2SO_4 . 2024-legeringen nedsenkes i forbehandlingsløsningen inneholdende sjeldne jordarter i 5 minutter ved 20°C.
- Trinn 3: Nedsenking i løsning inneholdende oksydasjonsmiddel i nærvær av 7% (1,1 M) HNO_3 oppregnet i tabell XXI nedenfor i 7 minutter ved 20°C.
- Trinn 4: Nedsenking i H_2O inneholdende 0,01% overflateaktivt middel FC-135 ved 85-90°C i 5 minutter.
- Trinn 5: Nedsenking i $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ i en konsentrasjon på 10 g/l (0,023 molar) ved 85-90°C i 30 minutter.
- Trinn 6: Forsegling i en 1,8% kaliumsilikat-løsning (PQ Kasil nr. 2236) ved romtemperatur i 4 minutter.

Det foretas en 5 minutters skylling mellom trinnene.

TABELL XXI - OKSYDASJONSMIDDELTYPEN

Eksempel	Oksydasjons- middeltype	Konsentrasjon av oksy- dasjons-middel (molar)	pH	NSS (timer) (ca.)
----------	----------------------------	--	----	----------------------

62	$NaBrO_3$	0,2	<1	100
63	$KBrO_3$	0,2	<1	90
64	$KClO_3$	0,15	<1	90

Eksempler 62-64 viser at, i det minste når det gjelder de spesifikke betingelser ifølge disse eksempler, resulterer anvendelse av $NaBrO_3$ til igangsetting av ok-

sydvekst i bedret korrosjonsbestandighet enn anvendelse av KBrO_3 eller KClO_3 . Det vil imidlertid kunne oppnås et annet resultat når andre variabler varieres.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for dannelse av et kromat- og fosfatfritt konversjonsbelegg på overflaten av et metall,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter de trinn at

(b) metalloverflaten bringes i kontakt med en deoksyderende løsning for å fjerne smuss fra overflaten;

(b) metallet bringes i kontakt med en sur løsning inneholdende et oksydasjonsmiddel valgt fra gruppen bestående av metallhalogenat, metallpersulfat, nitrat, H_2O_2 eller $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ og med en pH på mindre enn 1, for igangsetting av vekst av en metalloksyd-cellestruktur på metalloverflaten, idet den sure, oksydasjonsmiddelholdige løsning har en annen sammensetning enn den deoksyderende løsning;

(c) metalloverflaten bringes i kontakt med vann som har en temperatur mellom 70°C og kokspunktet, i et tidsrom som er tilstrekkelig til å fortykke oksydstrukturen og å danne et metalloksyd-holdig lag med ønsket tykkelse; og

(d) metalloverflaten bringes i kontakt med en vandig løsning inneholdende ett eller flere sjeldne jordart-elementer, for å impregnere og i det vesentlige forsegle det metalloksydholdige lag.

20

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet er aluminium eller en aluminiumholdig legering.

25 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metallhalogenatet er valgt blant NaBrO_3 , KBrO_3 og KClO_3 .

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallhalogenatet er NaBrO_3 .

30

5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at den sure løsning inneholder HNO_3 , fortrinnsvis i en konsentrasjon på opp til 1,6 molar.
- 5 6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-5, karakterisert ved at konsentrasjonen av oksydasjonsmidlet i den sure løsning er opp til 10 vekt% (0,67 M), fortrinnsvis opp til 0,2 M.
7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, 10 karakterisert ved at pH i den sure løsning i trinn (b) er under 1, fortrinnsvis under 0,5.
8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-7, karakterisert ved at temperaturen i den sure løsning er 50°C eller lavere, 15 fortrinnsvis omgivelsestemperatur, så som fra 10 til 30°C .
9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-8, karakterisert ved at den videre innbefatter det trinn å behandle metalloverflaten med en deoksyderende løsning som fortrinnsvis inneholder ett eller flere 20 sjeldne jordart-ioner.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, karakterisert ved at den deoksyderende løsning omfatter cerium(IV)hydroksyd, cerium(IV)sulfat eller ammoniumcerium(IV)sulfat oppløst i en 25 mineralsyreløsning, og fortrinnsvis omfatter cerium(IV)sulfat oppløst i en svovelsyre- og salpetersyreløsning.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 9 eller 10, karakterisert ved at trinnet for behandling med en deoksyderende løsning 30 går forut for det trinn å bringe metallet i kontakt med den sure løsning.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-11, karakterisert ved at hvert trinn følges av vannskylning.

13. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-12, karakterisert ved at trinnet hvor metallet bringes i kontakt med vann omfatter kontakt med avionisert og/eller destillert vann, som fortrinnsvis har en temperatur på fra 85 til 90°C.

14. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-13, karakterisert ved at vannet innbefatter et overflateaktivt middel og fortrinnsvis videre innbefatter ett eller flere additiver valgt blant nitratforbindelser, så som kaliumnitrat, cerium(III)sulfat-oktahydrat, løsninger av ammoniakk og dens salter, så som NH_4OAc , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ og NH_4OH , samt natriumkarbonat.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, karakterisert ved at additivet, eller additivene, innbefatter NH_4OH .

16. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-15, karakterisert ved at det sjeldne jordart-element tilveiebringes ved en vandig løsning inneholdende ioner av sjeldne jordarter, omfattende et sjeldent jordart-salt valgt blant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oppløst i vann, fortrinnsvis med en konsentrasjon av det sjeldne jordart-salt på opp til 50 gram/liter (0,12 molar), mer foretrukket fra 0,1 gram/liter til 40 gram/liter (fra $2,3 \times 10^{-4}$ til 0,09 molar).

17. Fremgangsmåte ifølge krav 16, karakterisert ved at oksydfortykkingsstrinnet og trinnet for impregnering med sjeldne jordartelementer i det vesentlige skjer samtidig, ved at metallet behandles med en vandig løsning inneholdende sjeldne jordart-ioner hvor den vandige

komponent tilveiebringer vannet som er nødvendig for fortykning av metalloksydet, og de sjeldne jordart-ioner impregnerer metalloksydet.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 16 eller 17,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det sjeldne jordart-salt omfatter $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

19. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 16-18,

k a r a k t e r i s e r t v e d at pH i den vandige løsning inneholdende sjeldne jordart-ioner er fra sur til nøytral, fortrinnsvis fra 3 til 5,5, mer foretrukket fra 4 til 5.

10

20. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 16-19,

k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i den vandige løsning som inneholder sjeldne jordart-ioner, er mellom 70 og 100°C, fortrinnsvis mellom 85 og 100°C, mer foretrukket mellom 85 og 90°C.

15

21. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 16-20,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige løsning inneholdende sjeldne jordart-ioner videre innbefatter én eller flere komponenter valgt blant nitrat-ioner, fluorid-ioner og overflateaktive midler.

20

22. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 16-20,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige løsning inneholdende sjeldne jordart-elementer innbefatter ytterligere nitrat-ioner tilsatt som KNO_3 , $LiNO_3$ eller NH_4NO_3 eller som en kombinasjon av disse.

25

23. Fremgangsmåte ifølge krav 21 eller 22,

k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av nitrat-ioner er 2,0 molar eller lavere.

30

24. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-23,
karakterisert ved at den videre innbefatter det trinn at metallet bringes i
kontakt med en forseglingsløsning under dannelse av et overflatelag på oksydlaget
som er impregnert med sjeldne jordarter, idet forseglingsløsningen fortrinnsvis om-
5 fatter en uorganisk forseglingsløsning.
25. Fremgangsmåte ifølge krav 24,
karakterisert ved at forseglingsløsningen innbefatter et oksydasjonsmiddel.
- 10 26. Fremgangsmåte ifølge 24 eller 25,
karakterisert ved at forseglingsløsningen er en alkalimetall-basert løsning,
fortrinnsvis en kaliumsilikatløsning.

1/3

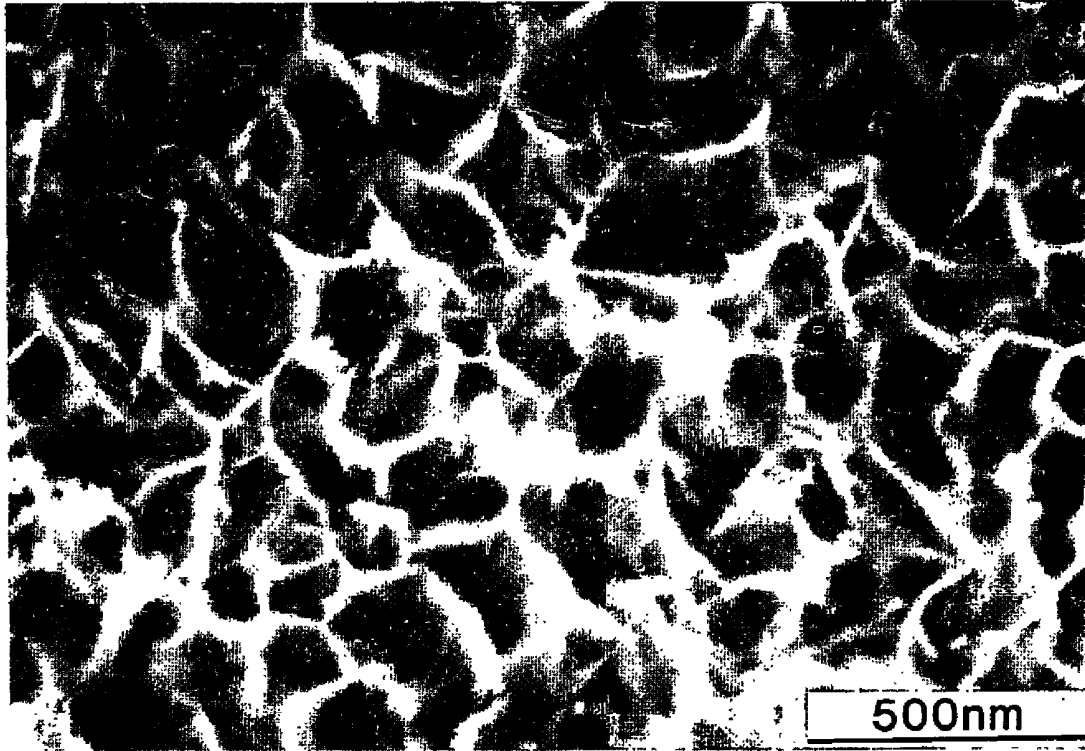


FIG 1



FIG 4

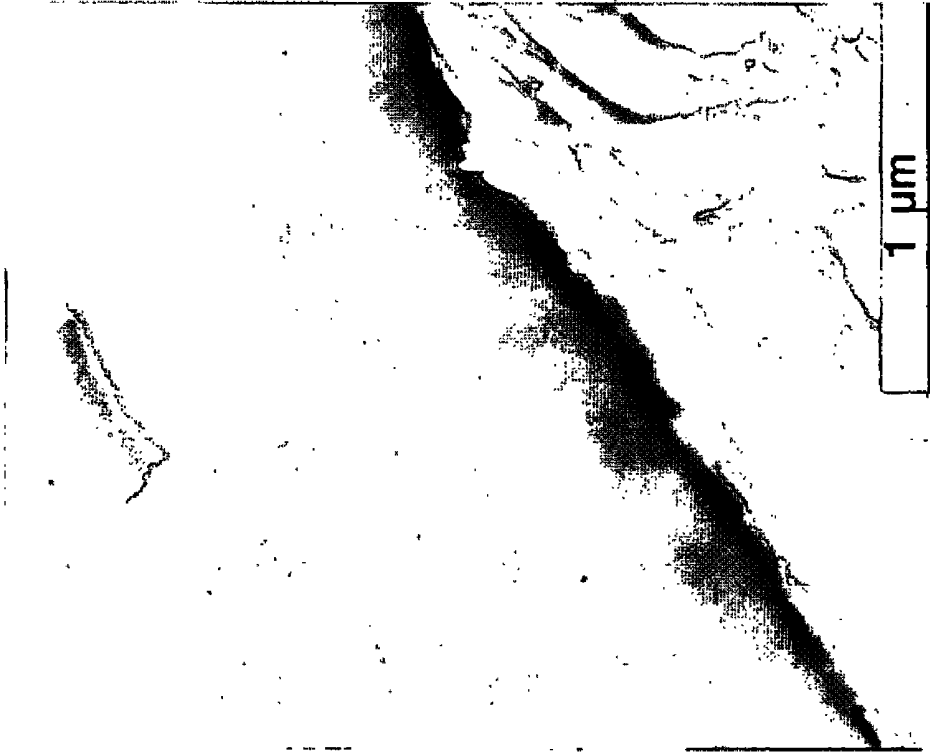


FIG 5



FIG 2

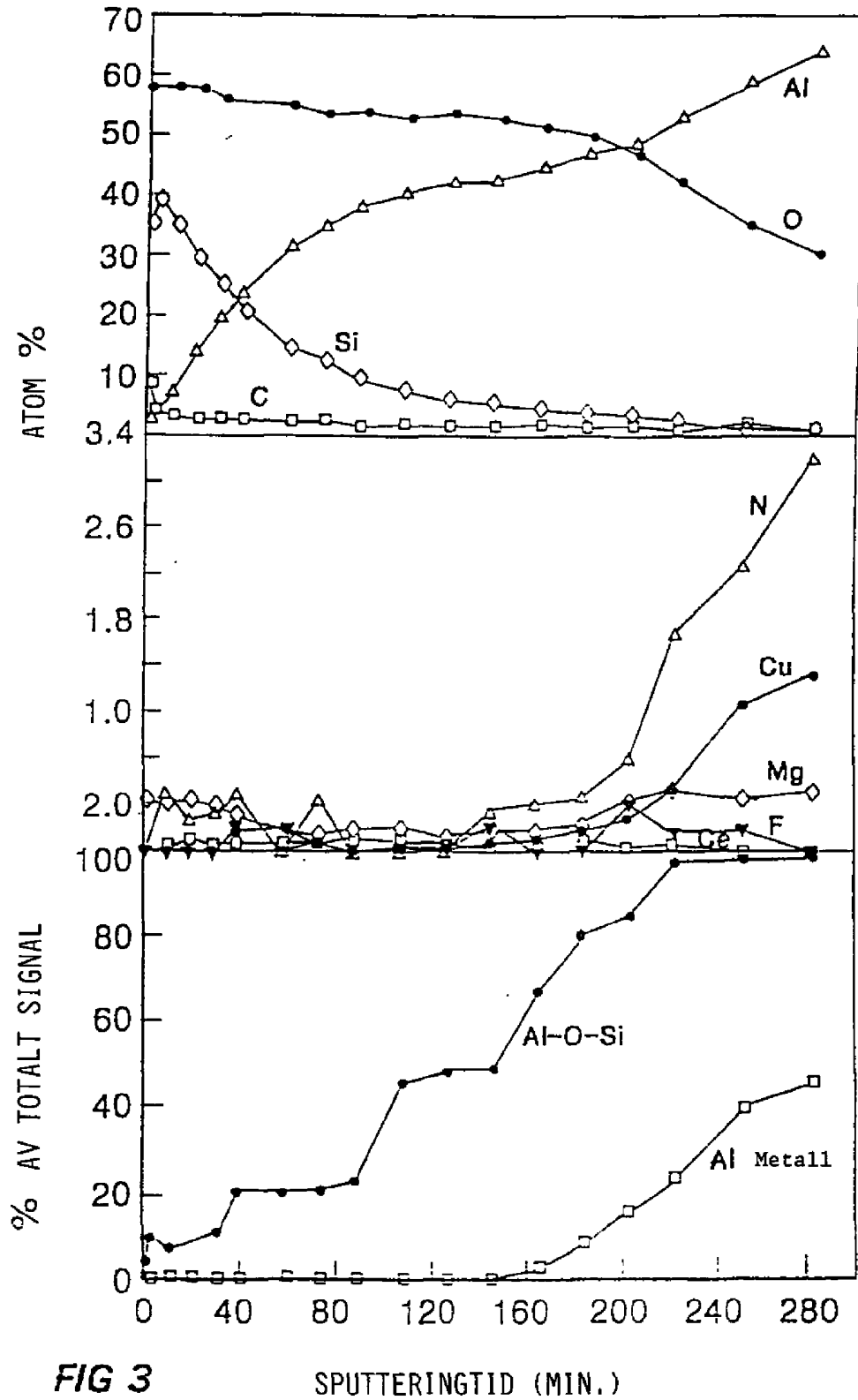


FIG 3

SPUTTERINGTID (MIN.)