



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003119128/02, 27.06.2003

(24) Дата начала действия патента: 27.06.2003

(30) Приоритет: 27.06.2002 (пп.1-23) US 10/187,179

(45) Опубликовано: 20.03.2005 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5304257 A, 19.04.1994. US 5374347 A, 20.12.1994. RU 2107746 C1, 27.03.1998.

Адрес для переписки:

127055, Москва, а/я 11, пат.пов.
Н.К.Попеленскому

(72) Автор(ы):

БХАТИА Промила (US)

(73) Патентообладатель(ли):

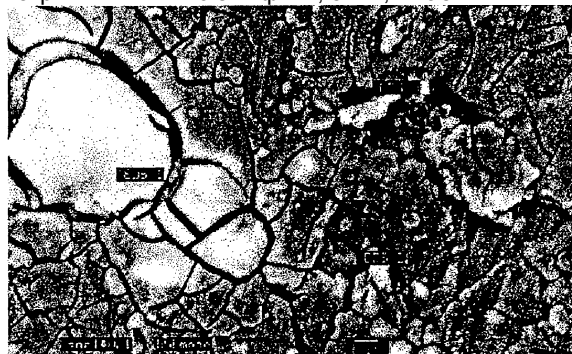
Юнайтид Текнолоджиз Копэрейшн (US)

(54) РАСТВОР ДЛЯ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ И ИЗДЕЛИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ПОДЛОЖКУ С ПОКРЫТИЕМ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанесению покрытий на металлические изделия, в частности к нанесению коррозионностойких конверсионных покрытий для защиты конструкционных сплавов, предпочтительно алюминия и алюминиевых сплавов, посредством их обработки в кислотном водном растворе, содержащем водорастворимые соединения трехвалентного хрома, фторида и добавку для улучшения коррозионной стойкости. Подходящей добавкой является нитрилотрис(метилентри)фосфоновая кислота (НТМФ). Способ включает обработку металлических подложек кислотным водным раствором, свободным от шестивалентного хрома и содержащим водорастворимые соединения трехвалентного хрома, фторида и добавку для улучшения коррозионной стойкости. Изделие содержит металлическую подложку с покрытием, полученным способом, приведенным выше. Изделие может содержать алюминиевую подложку с анодированным покрытием и уплотненным покрытием на анодированном покрытии, причем

уплотненное покрытие содержит трехвалентный хром и фосфор. Технический результат: разработка конверсионного покрытия на основе трехвалентного хрома с аналогичными коррозионностойкими свойствами по сравнению с конверсионным покрытием на основе шестивалентного хрома и разработка эффективного устойчивого раствора для нанесения покрытия. 4 н. и 19 з.п. ф-лы, 8 ил., 2 табл.



Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003119128/02, 27.06.2003**

(24) Effective date for property rights: **27.06.2003**

(30) Priority: **27.06.2002 (cl.1-23) US 10/187,179**

(45) Date of publication: **20.03.2005 Bull. 8**

Mail address:

**127055, Moskva, a/ja 11, pat.pov.
N.K.Popelenskomu**

(72) Inventor(s):

BKhATIA Promila (US)

(73) Proprietor(s):

Junajtid Teknolodzhiz Kopehrejshn (US)

(54) SOLUTION FOR METAL ARTICLE TREATMENT, METHOD FOR PRODUCTION OF CORROSION-RESISTANT CHROMIUM(III)-BASED COATING ON METAL SUBSTRATE AND ARTICLE CONTAINING COATED METAL SUBSTRATE (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: coating of metal articles, in particular corrosion-resistant chemical conversion coatings.

SUBSTANCE: coating of structural alloys, preferably aluminum and aluminum-based alloys is carried out by treatment in acid aqueous solution containing water soluble chromium(III) compounds, fluoride, and corrosion strength improving additive (preferably nitrotris(methylene)triphosphonic acid. Claimed method includes treatment of metal substrate with said solution free from hexavalent chromium. Article contains metal substrate, coated as described above. Article may also contain anodized aluminum substrate with sealed coat comprising trivalent chromium and phosphorus applied on anodized coat.

EFFECT: trivalent chromium-based chemical

conversion coating free from hexavalent chromium; effective stable coating solution.

23 cl, 8 dwg, 2 tbl, 1 ex



Фиг.1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения коррозионностойкого конверсионного покрытия на основе трехвалентного фосфоната хрома для защиты от коррозии конструкционных сплавов, предпочтительно алюминия и алюминиевых сплавов для авиационной промышленности и других металлов, а именно железо/сталь, цинк или оцинкованная сталь и т.п. Другие области применения таких покрытий включают также уплотненные покрытия на анодированном алюминии и покрытия для повышения срока службы склеенных алюминиевых конструкций.

Уровень техники

Конверсионные покрытия широко используются при обработке металлических поверхностей для повышения эффективности ингибирования коррозии и приклеивания нанесенного впоследствии слоя краски. При нанесении конверсионных покрытий происходят химические реакции между металлом и раствором в ванне, в процессе которых металлическая поверхность превращается или модифицируется в тонкую пленку с требуемыми эксплуатационными свойствами. Прежде всего, конверсионные покрытия используют при обработке поверхности металлов, таких как сталь, цинк, алюминий и магний. Известно, что конверсионные покрытия на основе хроматов являются самыми эффективными покрытиями для алюминия и магния. Однако использованные ранее конверсионные покрытия на основе хроматов в основном содержали высокотоксичный шестивалентный хром. Использование шестивалентного хрома представляет значительную опасность для производственного персонала, а процесс утилизации отходов является чрезвычайно дорогостоящим.

Для решения проблем, связанных с применением конверсионных покрытий, содержащих шестивалентный хром, были предприняты попытки использования конверсионных покрытий на основе трехвалентного хрома, которые являются более приемлемыми с точки зрения охраны окружающей среды. В патентах США No 4171231, 5304257 и 5374347 описаны растворы трехвалентного хрома для использования при формировании конверсионных покрытий на металлической поверхности. Защита от коррозии, которая обеспечивается с помощью покрытий на основе трехвалентного хрома, разработанных или описанных в указанных патентах, в основном происходит за счет превращения трехвалентного хрома в шестивалентный хром, либо при добавлении окислительного агента в раствор для покрытия, помещенный в ванну, либо при последующей обработке образующегося конверсионного покрытия окислительным агентом, либо при добавлении ингибиторов коррозии в раствор для покрытия, помещенный в ванну. Другими словами, недостатком таких способов получения покрытия на основе трехвалентного хрома является более низкая эффективность защиты от коррозии по сравнению с покрытиями на основе шестивалентного хрома, а также тот факт, что защита в основном обеспечивается за счет окисления трехвалентного хрома до шестивалентного хрома в составе покрытия или в растворе, помещенном в ванну. Однако согласно настоящему способу, описанному в данном изобретении, более эффективная защита от коррозии обеспечивается за счет адсорбции фосфонатных групп, содержащихся в органических соединениях на основе аминокислотной кислоты с длинноцепными функциональными группами, на поверхности оксида алюминия с образованием ковалентной связи Al-O-P и за счет образования сетки из гидрофобного слоя на всех активных коррозионных участках поверхности. Другим недостатком таких способов с использованием трехвалентного хрома и кислотных водных растворов является образование в ванне для обработки в течение времени осадка, содержащего хром. Образование осадка приводит к потере материала в растворе и влияет на качество покрытия, если концентрация основных компонентов падает ниже необходимого и требуемого уровней.

В связи с этим, основной задачей настоящего изобретения является разработка конверсионного покрытия на основе трехвалентного хрома с аналогичными коррозионностойкими свойствами по сравнению с конверсионным покрытием на основе шестивалентного хрома и разработка эффективного устойчивого раствора для покрытия

изделия, помещенного в ванну, так как указанные органические аминокислоты известны благодаря их способности к образованию хелатных соединений и комплексов с трехвалентными ионами металлов, а именно Cr^{+3} , Al^{+3} и т.п.

Сущность изобретения

5 Указанная выше задача достигается с использованием настоящего изобретения согласно прилагаемой формуле изобретения.

Согласно настоящему изобретению кислотный водный раствор для обработки металлических изделий свободен от шестивалентного хрома и содержит водорастворимое соединение трехвалентного хрома, водорастворимое соединение фторида и добавку для
10 улучшения коррозионной стойкости, которая эффективно повышает защитные свойства от коррозии и снижает осаждение трехвалентного хрома в течение времени. Добавка включает хелатный агент или мультидентатные лиганды, например, включает только группы фосфоновой кислоты или в комбинации с ацетатными группами в качестве лигандов. Предпочтительные добавки для ингибирования коррозии включают производные
15 аминокислот, например соли и сложные эфиры, такие как нитрилотрис(метилентрифосфоновая кислота (НТМФ)), гидроксид-, аминокислотфосфоновые кислоты, этилимидо(метилентрифосфоновые кислоты, диэтиламинометилфосфоновая кислота и т.п., причем указанные соединения могут быть использованы каждое в отдельности или в комбинации друг с другом в качестве производных, обладающих
20 значительной растворимостью в воде.

В изобретении также предлагается способ получения коррозионностойкого покрытия на основе трехвалентного хрома на металлических подложках, в частности, из алюминия и алюминиевого сплава, в котором осуществляют обработку подложек упомянутым кислотным водным раствором, а также изделие, содержащее металлическую подложку с
25 конверсионным покрытием на основе трехвалентного хрома, полученным посредством упомянутого способа, или изделие, содержащее алюминиевую подложку с покрытием, которое имеет анодированное покрытие на алюминиевой подложке и уплотненное покрытие на анодированном покрытии, причем уплотненное покрытие содержит трехвалентный хром и фосфор.

30 Перечень чертежей и иных материалов

На Фиг.1 показана микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе (МСЭМ), покрытия на основе фосфоната трехвалентного хрома, нанесенного на сплав Al 2024, увеличение 5000х.

35 На Фиг.2 представлен энергодисперсионный рентгеновский спектр (ЭДР-спектр) 1 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 2024.

На Фиг.3 представлен ЭДР-спектр 2 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 2024.

На Фиг.4 представлен ЭДР-спектр 3 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 2024.

40 На Фиг.5 показана МСЭМ покрытия на основе фосфоната трехвалентного хрома, нанесенного на Al 6061, увеличение 5000х.

На Фиг.6 представлен ЭДР-спектр 1 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 6061.

45 На Фиг.7 представлен ЭДР-спектр 2 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 6061.

На Фиг.8 представлен ЭДР-спектр 3 для МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15, нанесенного на Al 6061.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

50 Настоящее изобретение относится к способу получения коррозионностойкого покрытия на основе трехвалентного хрома, нанесенного на металл, в частности на алюминий или сплавы алюминия, используемые в авиационной промышленности, а также к получению более эффективного кислотного водного раствора для применения в способе.

Способ получения коррозионностойкого покрытия на основе трехвалентного хрома на

подложках из алюминия и алюминиевого сплава включает обработку подложек кислотным водным раствором, не содержащим шестивалентного хрома и содержащим водорастворимое соединение трехвалентного хрома, водорастворимое соединение фторида и добавку, которая повышает эффективность ингибирования коррозии и может снижать образование осадка соединения трехвалентного хрома. Согласно настоящему изобретению добавка включает хелатный агент или ди- или мультидентатный лиганд. В основном содержание добавки составляет от 5 частей на млн. (ppm) до 100 частей на млн. в расчете на общий состав раствора для покрытия, предпочтительно от 5 частей на млн. до 30 частей на млн. или от 15 частей на млн. до 30 частей на млн. в расчете на общий состав раствора для покрытия. Предпочтительные добавки для ингибирования коррозии включают производные аминотрифосфоновых кислот, например соли и сложные эфиры, такие как нитрилотрис(метилентрифосфоновая кислота (НТМФ)), гидрокси-, аминотрифосфоновые кислоты, этилимидо(метилентрифосфоновые кислоты, диэтиламинотрифосфоновая кислота и т.п., причем указанные соединения могут быть использованы каждое в отдельности или в комбинации друг с другом в качестве производных, обладающих значительной растворимостью в воде. Подходящей добавкой в качестве ингибитора коррозии и устойчивого в растворе соединения, прежде всего, является нитрилотрис(метилентрифосфоновая кислота (НТМФ)).

Разбавленный кислотный водный раствор включает водорастворимое соединение трехвалентного хрома, водорастворимое соединение фторида и соединение аминотрифосфоновой кислоты. Содержание соединения трехвалентного хрома в растворе составляет от 0,2 г/л до 10 г/л (предпочтительно от 0,2 г/л до 8,0 г/л или от 0,5 г/л до 8,0 г/л), содержание соединения фторида составляет от 0,2 г/л до 20,0 г/л (предпочтительно от 0,2 г/л до 18,0 г/л или от 0,5 г/л до 18,0 г/л). Разбавленный раствор трехвалентного хрома для покрытия готовят таким образом, чтобы величина pH составляла от 2,5 до 4,0, предпочтительно от 3,5 до 4,0.

Установлено, что при использовании раствора для покрытия, в котором содержание трехвалентного хрома составляет от 100 частей на млн. до 300 частей на млн., содержание соединения фторида от 200 частей на млн. до 400 частей на млн. и содержание соединения аминотрифосфоновой кислоты в качестве ингибитора коррозии составляет от 10 частей на млн. до 30 частей на млн., наблюдается чрезвычайно высокая защита от коррозии и снижение осаждения трехвалентного хрома в течение времени по сравнению с раствором для покрытия, не содержащего аминотрифосфоновую кислоту. Указанный вывод подтверждается следующим примером.

Пример

Готовят три основных исходных раствора:

Раствор А: 8,0 г/л соли хрома (III) в деионизированной воде (ДВ),

раствор Б: 18,0 г/л соли, содержащей фторид, в ДВ,

раствор НТМФ: 1000 частей на млн. НТМФ в ДВ.

Эти растворы готовят по приведенной ниже методике:

Раствор А: исходный раствор сульфата хрома (III) готовят растворением 8,0 г сульфата трехвалентного хрома, полученного на фирме Fluka, г.Милуоки (Milwaukee), штат Висконсин, США, в 1 л ДВ. Перед использованием раствор уравнивают. Раствор Б: исходный раствор фторидцирконата калия готовят растворением 18,0 г указанного соединения, полученного на фирме Aldrich, г.Милуоки, штат Висконсин, США в 1 л ДВ. Раствор готовят до полного растворения и стабилизации. Раствор НТМФ готовят растворением 0,1 мл 50 мас.-%-ного водного раствора НТМФ, полученного на фирме Sigma-Aldrich, г.Сент-Луис (St.Louis), штат Миссури, США, в 100 мл ДВ. Различные разбавленные растворы для покрытия, помещенные в ванну для покрытия, готовят в соответствии с композициями, указанными в таблице I. Один из растворов для покрытия готовят в отсутствие НТМФ и используют его в качестве контрольного раствора для покрытия для оценки действия НТМФ на характеристики коррозии. Значение pH всех указанных растворов, помещенных в ванну для покрытия, составляет диапазон от 3,5 до

4,0.

5

10

Таблица 1. Композиции растворов для покрытия, помещенных в ванну для покрытия				
Маркировка раствора	Раствор А (мл)	Раствор Б (мл)	ДВ (мл)	НТМФ (мл)
Контроль, в отсутствие НТМФ	100	100	1800	
НТМФ-5	100	100	1800	10
НТМФ-10	100	100	1800	20
НТМФ-15	100	100	1800	30
НТМФ-20	100	100	1800	40
НТМФ-25	100	100	1800	50
НТМФ-30	100	100	1800	60

Все растворы готовят непосредственно перед обработкой образцов. На образцы сплавов Al 2024-T3 и Al 6061-T6 размером 3"×3" (7,62 см×7,62 см) наносят покрытия в двух параллельных экспериментах. Покрытия формируют по описанной ниже методике:

1) Все образцы для испытания механически обрабатывают с обеих сторон с использованием абразива scotch brite и затем очищают с помощью мягкого протирания салфетками Kimwipes в потоке водопроводной воды. Перед погружением в ванну с раствором для нанесения покрытия образцы промывают ДВ и высушивают бумажным полотенцем.

2) Образцы для испытания погружают в ванны с растворами для нанесения покрытия и выдерживают их в течение 10 мин при комнатной температуре.

3) Затем образцы с нанесенным покрытием промывают ДВ и высушивают на воздухе в течение по крайней мере 24 ч.

На поверхности сплавов Al 2024 и Al 6061 формируются конверсионные покрытия голубого-розового-фиолетового цвета, содержащие смешанные оксиды хрома и фосфора. Для полученных покрытий определяют массу покрытия и характеристики коррозии. В случае покрытия, включающего НТМФ-15, определяют морфологические характеристики с помощью методов СЭМ/рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Показано, что масса всех сформированных покрытий составляет от 0,15 мг/кв.дюйм до 0,5 мг/кв.дюйм (от 0,023 мг/см² до 0,077 мг/см²).

Коррозионностойкие свойства определяют при выдерживании образцов в условиях испытания в солевом тумане согласно стандарту ASTM B 117. Результаты испытаний приведены в таблице II.

35

Таблица II. Результаты испытаний в солевом тумане

40

45

Маркировка покрытия	Часы	Наблюдения	
		Al 2024	Al 6061
Контроль в отсутствие НТМФ	240	Коррозионные пятна, 15-20% общей поверхности	Коррозионные пятна, 10-15% общей поверхности

50

Маркировка покрытия	Часы	Наблюдения	
		Al 2024	Al 6061
5 НТМФ-5	400	Отсутствие коррозионных пятен, окрашивание на некоторых участках	Отсутствие коррозии
10 НТМФ-10	400	Отсутствие коррозионных пятен, окрашивание на некоторых участках	Отсутствие коррозии
15 НТМФ-15	400	Отсутствие коррозии, окрашивание на некоторых участках	Отсутствие коррозии
20 НТМФ-20	400	Отсутствие коррозии	Отсутствие коррозии
25 НТМФ-25	336	Редкие коррозионные язвы на некоторых участках,	Отсутствие коррозии за исключением 2 язв,
30		сконцентрированные на краях образца, тип коррозии с окрашиванием черного цвета	обнаруженных на краях образца
35 НТМФ-30	336	Редкие коррозионные язвы на некоторых участках,	Отсутствие коррозии
40		сконцентрированные на краях образца, тип коррозии с окрашиванием черного цвета	
45			

50 Морфологические характеристики покрытий: покрытие на основе трехвалентного хрома и НТМФ-15, сформированное на образцах Al 2024 и Al 6061, исследуют с помощью методов СЭМ/ЭДРС. МСЭМ покрытия на образце Al 2024 показана на фиг.1, а ЭДР-спектры указанного покрытия на образце Al 2024 приведены на фиг.2-4. Аналогичным образом МСЭМ покрытия на основе НТМФ-15 на образце Al 6061 показана на фиг.5, а ЭДР-спектры приведены на фиг.6-8. Данные МСЭМ и ЭДРС свидетельствуют о присутствии в

конверсионном покрытии атомов фосфора наряду с атомами хрома. Можно предположить, что группы аминокислотной кислоты адсорбируются на поверхности оксида алюминия и образуют химические связи Al-O-P.

Настоящее изобретение может иметь и прочие воплощения, либо может быть реализовано иным образом без отклонения от идеи или сущности изобретения. Поэтому, описанное пример осуществления изобретения может рассматриваться во всех отношениях как иллюстрация, а не как ограничение, причем объем притязаний определяется прилагаемой формулой и предполагается, что ей охватываются все возможные изменения в пределах эквивалентности понятий.

Формула изобретения

1. Кислотный водный раствор для обработки металлических изделий, отличающийся тем, что он свободен от шестивалентного хрома и содержит водорастворимое соединение трехвалентного хрома, водорастворимое соединение фторида и добавку для улучшения коррозионной стойкости.

2. Кислотный водный раствор по п.1, отличающийся тем, что добавкой является нитрилотрис(метилентрифосфоновая кислота (НТМФ)).

3. Кислотный водный раствор по п.1, отличающийся тем, что содержание добавки составляет от 5 частей на млн. до 100 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

4. Кислотный водный раствор по п.2, отличающийся тем, что содержание добавки составляет от 5 частей на млн. до 100 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

5. Кислотный водный раствор по п.1, отличающийся тем, что содержание добавки составляет от 5 частей на млн. до 30 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

6. Кислотный водный раствор по п.2, отличающийся тем, что содержание добавки составляет от 5 частей на млн. до 30 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

7. Кислотный водный раствор по п.3, отличающийся тем, что содержание соединения трехвалентного хрома в растворе составляет от 0,2 г/л до 8,0 г/л, содержание соединения фторида составляет от 0,2 г/л до 18,0 г/л, а значение pH раствора составляет от 3,5 до 4,0.

8. Кислотный водный раствор по п.4, отличающийся тем, что содержание соединения трехвалентного хрома в растворе составляет от 0,5 г/л до 8,0 г/л, содержание соединения фторида составляет от 0,5 г/л до 18,0 г/л, а значение pH раствора составляет от 3,5 до 4,0.

9. Кислотный водный раствор по п.5, отличающийся тем, что содержание соединения трехвалентного хрома в растворе составляет от 0,2 г/л до 10,0 г/л, содержание соединения фторида составляет от 0,2 г/л до 20,0 г/л, а значение pH раствора составляет от 2,5 до 4,0.

10. Кислотный водный раствор по п.6, отличающийся тем, что содержание соединения трехвалентного хрома в растворе составляет от 0,5 г/л до 8,0 г/л, содержание соединения фторида составляет от 0,5 г/л до 18,0 г/л, а значение pH раствора составляет от 3,5 до 4,0.

11. Кислотный водный раствор по п.1, отличающийся тем, что добавкой является хелатный агент или мультидентатный лиганд.

12. Способ получения коррозионно-стойкого покрытия на основе трехвалентного хрома на металлических подложках, в частности, из алюминия и алюминиевого сплава, отличающийся тем, что осуществляют обработку подложек кислотным водным раствором, свободным от шестивалентного хрома и содержащим водорастворимое соединение трехвалентного хрома, водорастворимое соединение фторида и добавку для улучшения свойств коррозионной стойкости.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве добавки используют хелатный агент или мультидентатный лиганд.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве добавки используют НТМФ.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что хелатный агент или мультидентатный лиганд

выбирают из группы, включающей аминокислоты, аминометилен, алкиленфосфоновую кислоту, этилимидо(метилен)фосфоновую кислоту, диэтиламинометилфосфоновую кислоту, диэтилентриаминпентауксусную кислоту, N,N'-ди(2-гидроксibenзил)этилендиамин-N,N'-диуксусную кислоту и их смеси.

5 16. Способ по п.12, отличающийся тем, что используют раствор с содержанием хелатной добавки от 5 частей на млн. до 100 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

17. Способ по п.12, отличающийся тем, что используют раствор с содержанием хелатной добавки от 5 частей на млн. до 30 частей на млн. в расчете на общий состав кислотного водного раствора.

18. Способ по п.12, отличающийся тем, что используют раствор с содержанием соединения трехвалентного хрома в растворе от 0,2 г/л до 10,0 г/л, соединения фторида от 0,2 г/л до 20,0 г/л и значением pH раствора от 2,5 до 4,0.

15 19. Способ по п.14, отличающийся тем, что используют раствор с содержанием соединения трехвалентного хрома в растворе от 0,5 г/л до 8,0 г/л, соединения фторида от 0,5 г/л до 18,0 г/л и значением pH раствора от 3,5 до 4,0.

20. Изделие, содержащее металлическую подложку с покрытием, отличающееся тем, что покрытие представляет собой конверсионное покрытие на основе трехвалентного хрома, полученное посредством способа по п.12.

20 21. Изделие по п.20, отличающееся тем, что металлической подложкой является алюминий.

22. Изделие по п.20, отличающееся тем, что металлической подложкой является анодированный алюминий.

25 23. Изделие, содержащее алюминиевую подложку с покрытием, отличающееся тем, что оно имеет анодированное покрытие на алюминиевой подложке и уплотненное покрытие на анодированном покрытии, причем уплотненное покрытие содержит трехвалентный хром и фосфор.

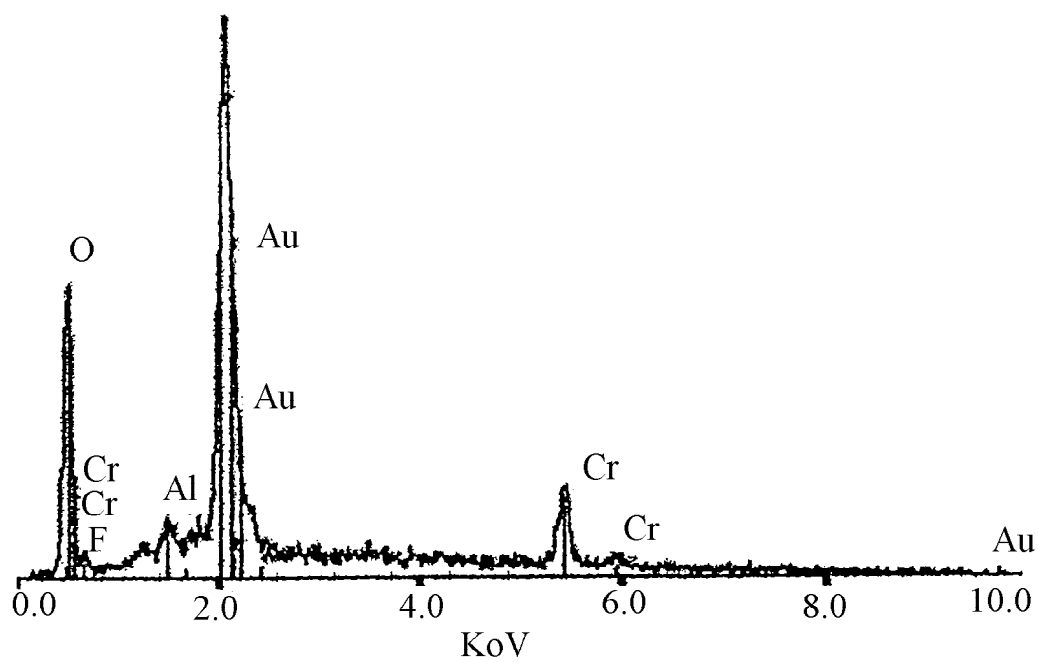
30

35

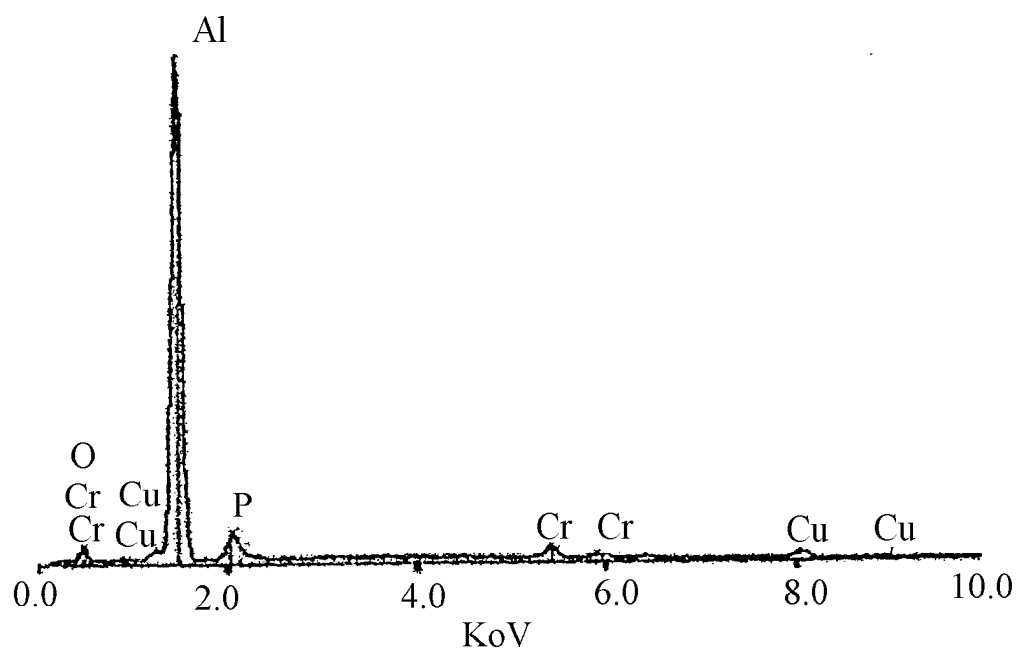
40

45

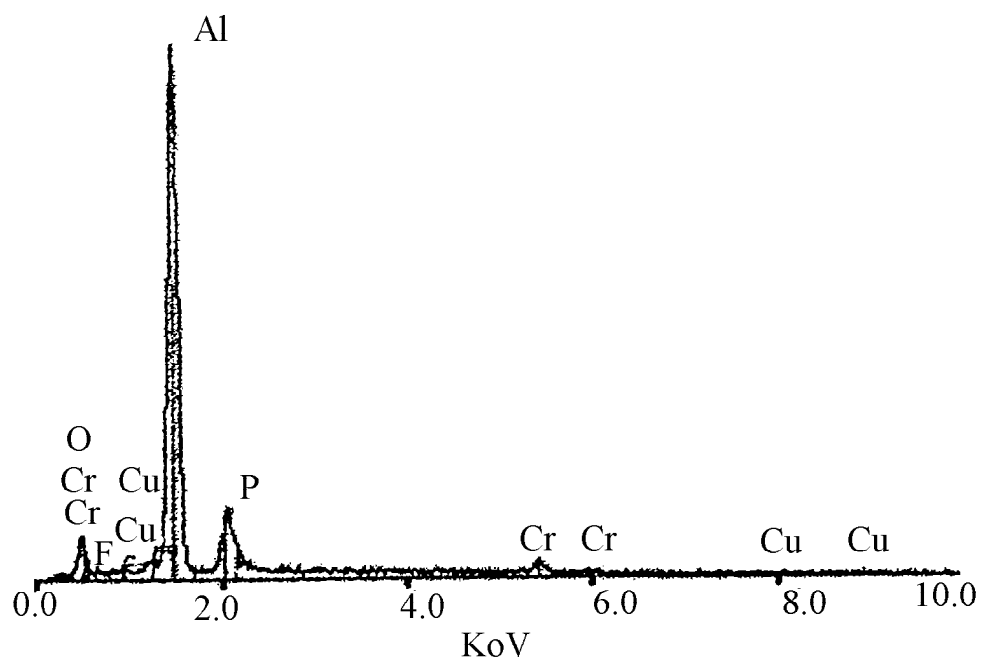
50



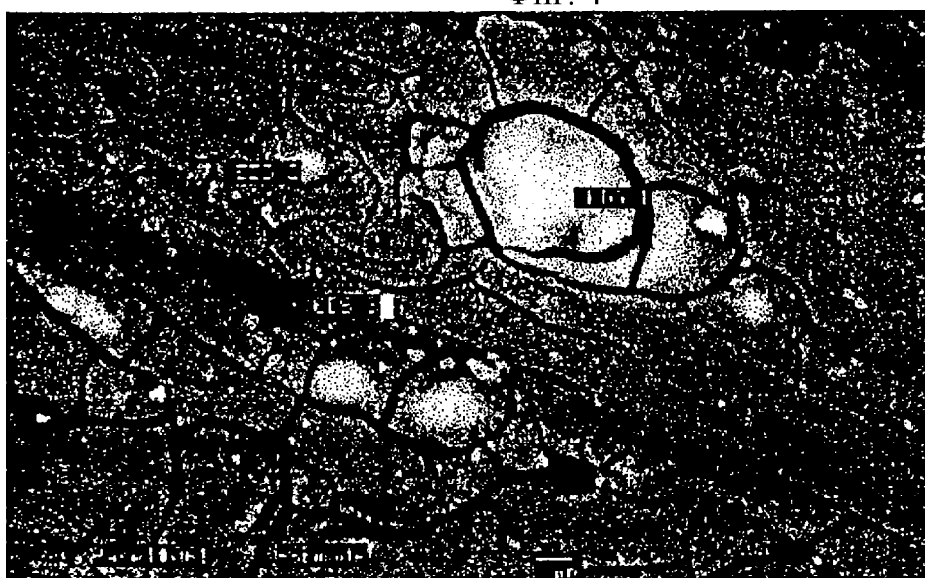
Фиг. 2



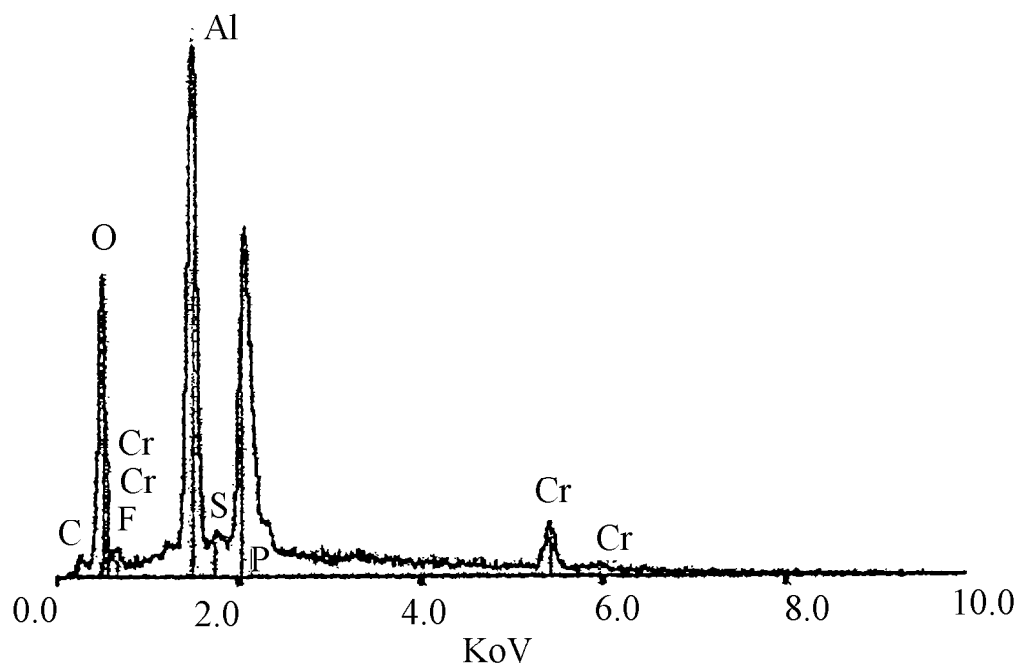
Фиг. 3



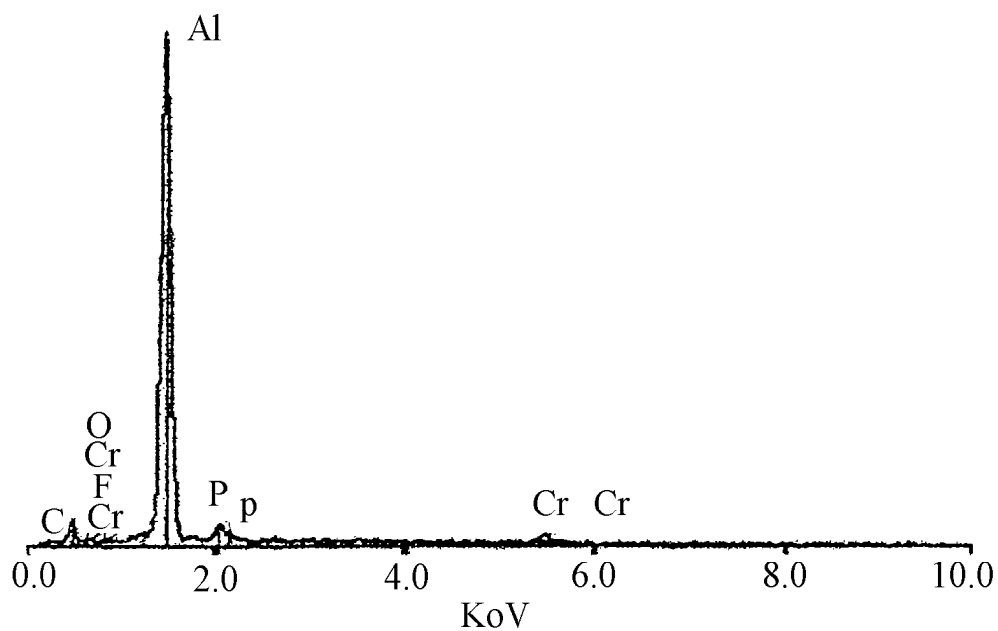
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

