

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **037385**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.03.23**

(21) Номер заявки  
**201791723**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.10.08**

(51) Int. Cl. **C25D 11/18** (2006.01)  
**C25D 11/24** (2006.01)  
**C25D 11/16** (2006.01)

**(54) ОБРАБОТКА АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ**(31) **14194333.2**(32) **2014.11.21**(33) **EP**(43) **2017.12.29**(86) **PCT/EP2015/073271**(87) **WO 2016/078826 2016.05.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АСИТ АУТОМОТИВ С.Р.Л. (IT)**

(72) Изобретатель:  
**Мангано Антонио (IT)**

(74) Представитель:  
**Квашнин В.П. (RU)**

(56) **WO-A1-2009068168**  
**EP-A1-1873278**

LERNER I. ET AL.: "AN ELECTROCHEMICALLY SEALED AL2O3 PASSIVATION LAYER FOR ALUMINUM ALLOYS", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 129, no. 9, 15 January 1982 (1982-01-15), pages 1865-1868, XP009012208, ISSN: 0013-4651, abstract, page 1865, paragraph Experimental Procedure, page 1866, right-hand column, paragraph Result and Discussion

GAGGIANO R. ET AL.: "Mechanism of formation of silicate thin films on porous anodic alumina", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 205, no. 21, 27 May 2011 (2011-05-27), pages 5210-5217, XP028231085, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.05.029 [retrieved on 2011-05-27] abstract, page 5211, paragraph 2.1.

**US-A-3935349**

WHELAN M. ET AL.: "Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised alumi", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 235, 13 June 2013 (2013-06-13), pages 86-96, XP028749518, ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.07.018, abstract, page 87, paragraph 2.1. - paragraph 2.4.

IVANOU D.K. ET AL.: "Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating", CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 73, 17 April 2013 (2013-04-17), pages 300-308, XP028554688, ISSN: 0010-938X, DOI: 10.1016/J.CORSCI.2013.04.019, abstract, paragraph [2.1.] - paragraph [2.3.]

(57) Настоящее изобретение относится к химической обработке, применяемой к продуктам, изготовленным из алюминия или алюминиевых сплавов, которые были сначала подвергнуты анодному окислению и герметизации пор согласно известным ранее способам, причем настоящее изобретение содержит две дополнительные стадии: обработка раствором силиката щелочного металла; обработка растворами силанов. Продукты согласно настоящему изобретению показывают повышенную стойкость к кислотам и щелочам в испытаниях на коррозию.

**B1****037385****037385 B1**

Анодированный алюминий имеет низкую стойкость к действию щелочей и кислот. В областях, таких как автомобилестроение и строительство, существует насущная потребность в анодированных изделиях, поверхность которых при сохранении их характерного внешнего вида может выдерживать контакт с сильными щелочными растворами, а также, вероятно, с сильными кислыми растворами.

В настоящей заявке, когда говорят об алюминии, это также охватывает обычно сплавы алюминия.

В автомобильной промышленности в последнее время вводились для анодированных алюминиевых деталей, используемых в автомобилях, испытания на стойкость к щелочам, которые на практике не могут быть выдержаны алюминием, который был анодирован, даже если "герметизируется" обычным образом. Анодированные детали, как известно, имеют пористые поверхности. Эти поры делают поверхность легче разрушаемой, а именно щелочными или кислыми растворами. Обычно эти пористые поверхности герметизируют для повышения их стойкости.

Обработки для повышения этой стойкости, в частности, являются объектом стандартов, например, Европейской ассоциации специалистов по анодированию алюминия, они называются стандартами "Qualanod". Но продукты, обработанные согласно этим стандартам, главным образом направлены на материалы для строительства, не прошедшие испытания для автомобильной промышленности. Эти испытания, которые еще не унифицированы, имеют в общем одну и ту же цель, а именно успешно сопротивляться после первого контакта с кислотой раствору сильной щелочи, pH которого составляет до 13,5.

Среди испытаний, предусмотренных в автомобильной промышленности, можно упомянуть следующие:

производственный стандарт компании FIAT 9.57448;

"Неорганический защитный слой. Требования к защите поверхности алюминиевого профиля" TL 182 компании Volkswagen AG;

"Анодно-оксидное покрытие на алюминии" компании General Motors GMW 14665 (General Motors Material Specification Finish-Worldwide Engineering Standards, январь 2009 г.);

TR 31804674 компании Volvo.

Пример содержания такого стандарта находится в документации компании FIAT. Детали подвергаются циклу испытаний, содержащему:

погружение на 10 мин в кислый раствор с pH 1 (0,1 мольный раствор HCl);

промывку проточной водой и сушку сжатым воздухом;

выдерживание в печи в течение  $1 \pm 5$  мин при  $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ;

погружение на 10 мин в щелочной раствор с pH 13,5 (водный раствор 12,7 г/л NaOH+4,64 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ );

промывку проточной водой и сушку сжатым воздухом.

В конце испытания не должно быть никакого видимого изменения относительно материала, который не подвергался воздействию.

О нескольких попытках сообщалось в уровне техники в отношении удовлетворения требований автомобильной промышленности. Они все попадают в один или более критериев, а именно относящихся к внешнему виду продукции. Это случай, где используют электрофоретическое нанесение покрытий. Это может обеспечивать прохождение испытаний на стойкость, но покрытие является видимым, и требуемое эстетическое качество полностью не удовлетворяется. При использовании золь-геля, включающего силаны, другим способом для попытки достижения надлежащей стойкости, полученная полимерная пленка не является бесцветной, и прозрачность может изменяться.

Если принять во внимание недостатки уровня техники, все еще существует необходимость в улучшенных анодированных алюминиевых продуктах, которые обеспечивают соответствие очень специфичным требованиям, указанным выше. Настоящее изобретение стремится решить эту проблему. Если на первом месте рассматривают продукты для автомобильной промышленности, настоящее изобретение также относится к любому типу анодированного продукта, включая предназначенные для строительства или предметов домашнего обихода.

Неожиданно авторы настоящего изобретения показали, что такая цель может достигаться согласно настоящему изобретению посредством специальных обработок этих анодированных продуктов, причем часть этих обработок относится к уровню техники. Более конкретно, согласно настоящему изобретению обработку анодированных алюминиевых продуктов проводят, как указано в первом пункте приложенной формулы изобретения.

Сперва обработанный анодированный алюминиевый продукт представляет собой полученный продукт, который не имеет никаких предварительных дефектов, для этого анодирование должно происходить посредством наилучших известных способов.

Обычно анодирование проводят в растворе электролита, который содержит неорганическую кислоту. Из этих кислот наиболее часто встречающейся является серная кислота. Другие кислоты также представляют интерес, а именно те, которые менее способны к растворению полученной анодной оксидной пленки. Условия анодирования, такие как напряжение, температура, хорошо известны из уровня техники, которые дают продукты без каких-либо дефектов, но требуют тщательного контроля, особенно при использовании раствора серной кислоты. Например, низкой температуре соответствует медленная ско-

рость образования оксидного слоя, но если температура слишком высока, скорость растворения повышается. Температура обычно составляет не выше 24°C.

В конце стадии анодирования анодный раствор сразу же удаляют и продукт промывают, чтобы избежать дальнейшего растворения оксидной пленки.

Обычная выбираемая толщина должна быть достаточной, чтобы обеспечивать необходимую стойкость, химическую и механическую. Она обычно составляет свыше 5 мкм и предпочтительно свыше 10 мкм. Толщина предпочтительно составляет не более 50 мкм для предотвращения возможного образования дефекта, такого как трещины.

Анодирование дает оксидный слой, структуру, дающую пористую систему, которая имеет плохую стойкость, в частности к растворам кислот или щелочей. Общепринято предотвращать проникание этих коррозионных химических веществ в пористую структуру путем герметизации пор. Обычная герметизация обеспечивается гидратацией оксида алюминия, который набухает и закупоривает поры. Гидратацию можно осуществлять при помощи горячей воды или пара ("горячая герметизация"). Ее проводят при температуре свыше 95°C. Другая возможность, называемая "холодной герметизацией", начинается со стадии пропитки, которая включает контакт с первым раствором, например фторида никеля, используемым из-за его свойств получения нерастворимых комплексов с алюминием и закупорки пор, что дает хорошую герметизацию. Другие соли металлов, в частности хрома, могут замещать соли никеля. При этой холодной пропитке температура составляет не выше 30°C. За пропиткой следует состаривание при помощи обработки горячей водой. Пропитку следует также тщательно контролировать, а именно соответствующие концентрации никеля и фторида.

Что бы ни предпринимали для герметизации пор оксидного слоя, коррозионная стойкость к растворам сильной кислоты и щелочи недостаточна, чтобы соответствовать уровням, требуемым в автомобильной промышленности. Необходимы дополнительные обработки, которые являются объектом настоящего изобретения.

Согласно настоящему изобретению первая дополнительная обработка представляет собой использование раствора силикатов, при которой продукты погружают при условиях, которые дают дополнительную герметизацию или покрытие "силикатными полимерами". Вторая обработка следует далее, которая включает использование специальных растворов силанов, которые добавляют другое покрытие.

Обработка силикатами предлагалась в уровне техники, и обработанные продукты, как предполагалось, по меньшей мере, имеют повышенную стойкость к коррозии без необходимости в чем-либо еще. Обработка этого типа показана, например, в документе EP 1873278, который содержит ограничивающее условие касательно отношения  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Но эта обработка не предполагает получения продуктов, которые могут выдерживать раствор, pH которого выше 12,5. При наличии этой единственной дополнительной обработки, даже если продукты имеют лучшую стойкость к высокому pH, они не обеспечивают одновременной стойкости к раствору сильной кислоты, что необходимо для прохождения испытаний, предусмотренных в автомобильной промышленности.

Согласно настоящему изобретению этот тип обработки при помощи силиката все еще следует улучшать. В зависимых пунктах формулы настоящее изобретение обеспечивает условия проведения этой стадии, что делает как более эффективным контроль, так и предотвращает возможные дефекты.

Изначально перед началом контакта с раствором силиката обработанные продукты не должны содержать никакого порошкообразного осадка на поверхности материала, что может изменять конечный внешний вид.

Продукты, таким образом, погружают в раствор силикатов. Используемый раствор силиката предпочтительно представляет собой раствор силиката щелочного металла, натрия, калия или лития или их смесь. Они, а именно натрий и калий, легко доступны на рынке и широко используются во многих областях промышленности, а именно в качестве загустителя. Растворы содержат такое количество силиката, которое зависит от стабильности. При повышении концентрации существует предел, выше которого раствор превращается в гель. Концентрация, которая обеспечивает постоянную стабильность в течение длительного периода времени, также зависит от природы силиката, включая мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M обозначает Na, K или Li). Чем выше это отношение, тем ниже возможное количество силиката при попытке предотвратить гелеобразование.

Согласно настоящему изобретению наличие относительно высокого отношения  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  предпочтительно, поскольку оно дает продукт, который имеет лучшую стойкость. Отношение составляет по меньшей мере 2,5, предпочтительно по меньшей мере 3.

Раствор силиката имеет pH предпочтительно выше 5 и предпочтительно выше 6.

Для достаточно быстрого получения покрытия концентрация раствора настолько высока, насколько позволяет растворимость. Эта концентрация для силиката натрия составляет предпочтительно более 1 г/л и предпочтительно от 10 до 30 г/л.

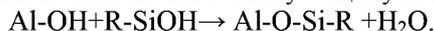
Покрытие также зависит от температуры раствора. Более быстрое осаждение силикатов происходит при наивысшей температуре. Для простоты контроля процесса температура составляет предпочтительно свыше 40°C, но не превышает 95°C. Наилучший диапазон температуры согласно настоящему изобрете-

нию составляет от 60 до 80°C.

Время обработки зависит от предыдущих параметров и наиболее часто составляет от 5 до 50 мин.

Между каждыми стадиями способа изделия тщательно промывают и сушат так, чтобы не нарушать состав следующих ванн. Следующая стадия согласно настоящему изобретению представляет собой обработку раствором одного или более силанов или силанолов, которые получают при гидролизе этих силанов.

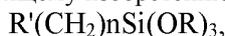
Силаны, используемые согласно настоящему изобретению, представляют собой алкоксисиланы, которые можно гидролизовать с получением силанолов, которые могут реагировать с гидроксильными группами, что дает ковалентные связи согласно известному общему механизму:



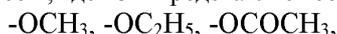
Присутствие оксидов алюминия, частично гидратированных в процессе герметизации, частично образующих комплексы при реакции с раствором силикатов, делает поверхность очень подверженной реакции с силаноллами.

Силанолы редко доступны сами по себе по той причине, что для того, чтобы быть стабильными, они должны быть в виде сильно разбавленных растворов. По этой причине чаще всего необходимо иметь силанолы, получаемые при необходимости.

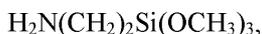
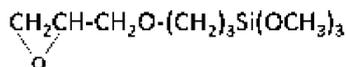
Силаны, используемые согласно настоящему изобретению, предпочтительно имеют общую формулу:



причем n равняется самое большее 4, где -OR представляет собой одно из:



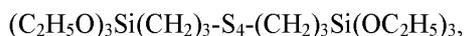
а R' представляет собой радикал из винила, эпокси, метакрилата, первичного амина, диамина, меркапто. Среди этих силанов наиболее предпочтительны силаны со следующими формулами:



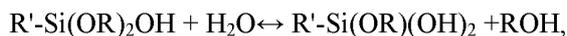
Силаны, которые используют, могут также быть бис-силанами общей формулы:



причем R, R' и n имеют такое же значение, как указано выше. Среди бис-силанов предпочтительными являются:



Как указано выше, для обеспечения реакции с гидроксильными группами подложки силаны сначала следует гидролизовать в силанолы, следуя типичным реакциям:



Эти реакции обратимы, и, таким образом, равновесие следует смещать вправо. Реакция с гидроксильными группами подложки конкурирует с самоконденсацией силанолов, дающей олигомерные силоксанолы. Для предотвращения чрезмерного проявления этой возможной реакции растворы силанов необходимо разбавлять.

Предпочтительно концентрация силанов составляет менее 8 мас.% раствора и наиболее предпочтительно менее 5 мас.%. При этих концентрациях гидролиз, как правило, завершается. Для ограничения времени обработки концентрация предпочтительно составляет не менее 0,1 мас.%.

Большинство органосиланов, которые пригодны, имеют сами по себе ограниченную растворимость в воде. Использование смеси воды и спирта повышает растворимость до необходимой концентрации. Присутствие спирта может также контролировать гидролиз силанов и, вероятно, делать проще окончательную сушку. В зависимости от силанов содержание спирта может составлять до 15 мас.% смеси.

Гидролиз силанов требует времени и зависит от различных факторов, а именно типа органосиланов, среды реакции и pH. Гидролиз в воде происходит быстрее, чем в смеси воды и органического растворителя, такого как этанол, и стремится завершаться. Изменение pH может катализировать гидролиз и ускорять его.

Гидролиз быстрее с наименьшей алкоксигруппой силанов, например гидролиз метоксисиланов в 6-10 раз быстрее, чем этоксисиланов такой же структуры.

Обработку можно начинать, когда концентрация силанолов достаточна, это соответствует раствору, становящемуся прозрачным, показывая истинный раствор там, где перед этим была главным образом суспензия.

Нанесение на поверхность может, например, происходить при помощи погружения или распыления. Необходимое время контакта зависит, в частности, от температуры. Например, при температуре 15-35°C этот контакт может составлять 0,5-5 мин.

Силанолы реагируют с гидроксильными группами, связанными с металлом, но могут также вызывать реакции конденсации самих силанолов с получением силановых пленок. Предыдущее повышает адгезию к подложке, когда конденсаты силанолов вызывают образование пленки, толщина которой зависит от концентрации растворов силанов. Обычная толщина может составлять до 400 нм. Структура пленки является, вероятно, сшитой в зависимости от конкретных используемых силанов (или смеси силанов). Сшивание обычно сильное с бис-силанами, и получается лучшая защита.

Когда заканчивается необходимый контакт, алюминиевое изделие сушат при температуре, которая может быть от температуры окружающей среды до 120°C, предпочтительно от 40 до 120°C. Вышеуказанные реакции происходят во время стадии сушки.

Анодированный алюминий и алюминиевые сплавы согласно настоящему изобретению имеют определенную стойкость к коррозионному действию, что является объектом испытаний, установленных в автомобильной промышленности. Они, в частности, имеют потерю массы самое большее 10 мг/дм<sup>2</sup> поверхности, предпочтительно самое большее 5 мг/дм<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно самое большее 1 мг/дм<sup>2</sup> при воздействии кислоты, за которым следует испытание на действие щелочи согласно требованиям испытания на коррозию 9.57448 от компании Fiatgroup. Эта потеря массы, в частности, получается при испытании на коррозию, в котором кислота имеет pH 1, а щелочной раствор имеет pH 13,5.

Поверхность продукта согласно настоящему изобретению была отполирована так, что перед воздействием этих испытаний на коррозию, указанных выше, она имела сильный блеск, измеренный "измерителем блеска". Потеря ею блеска после этих испытаний составляет менее 10% и предпочтительно менее 5%.

Настоящее изобретение описано далее более подробно в следующих примерах.

Образцы алюминиевого профиля получали перед анодированием путем очистки деталей и полировки до шероховатости поверхности R<sub>a</sub> 0,6 мкм.

Химическое протравливание или электрохимическая обработка поверхности может быть предпочтительна для получения другого внешнего вида, а именно протравленного внешнего вида, для других образцов.

Перед анодной обработкой детали тщательно промывали проточной водой.

Ванна для анодирования содержала 200±10 г/л серной кислоты. Этот раствор поддерживали при температуре приблизительно 15°C. Плотность тока составляла приблизительно 1,8 А/дм<sup>2</sup>.

Анодирование проводили, пока оксидный слой не составил 20 мкм. При указанной плотности тока это требовало приблизительно 45 мин. Анодированное изделие тщательно промывали деионизированной водой для удаления какого-либо прилипшего раствора.

Процесс герметизации затем проводили для закрытия пор в оксидном слое. Герметизация была "герметизацией холодного типа", включающей пропитку ионами никеля.

Пример проводили с Ni<sup>2+</sup> при 1,2 г/л и ионами фторида при 0,250 г/л.

Выбранная температура составляла 28°C, и обработка продолжалась в течение 20 мин.

Для предотвращения возможного осаждения порошкообразного материала, который изменяет внешний вид поверхности, раствор непрерывно отфильтровывали для удаления любого осадка.

Эта герметизация представляет собой обычные обработки, предложенные стандартом "QUALANOD", опубликованным Европейской ассоциацией специалистов по анодированию, стандартом, которого придерживаются для деталей, которые предназначены для использования в менее коррозионных условиях, например такие, которые преобладают для строительства. Они недостаточны для прохождения успешно испытаний, требуемых в автомобильной промышленности, независимо от отношения герметизации пор.

Когда герметизация завершалась и образцы были тщательно промыты и высушены, они готовы для обработки силикатами.

Согласно этой обработке анодированные образцы погружали в водный раствор силиката натрия. Раствор получали разбавлением до 1 л 10 мл раствора силиката натрия, содержащего по массе:

Na<sub>2</sub>O 9%,

SiO<sub>2</sub> 29%.

Мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, таким образом, составляет 3,2, pH составлял 8,0.

Обработка образцов происходила погружением при температуре 70°C. Время погружения составляло 10 мин.

Различные параметры выбирали так, чтобы не происходило никакого осаждения при обработке. Кроме того, проводили непрерывное фильтрование раствора.

Образцы промывали проточной водой, затем деминерализованной водой и сушили.

Тщательную проверку продукта проводили для контроля того, что никаких дефектов, таких как пятна или порошкообразный внешний вид поверхности, нельзя обнаружить.

Условия, указанные в табл. 1 для анодирования, герметизации и обработки силикатами, представляют другие возможные примеры замен для условий, указанных выше.

Табл. 1 содержит различные условия, относящиеся к стадиям анодирования, герметизации и обработки силикатами.

Таблица 1

	Предварительная обработка	Параметры анодирования	Цвет	Герметизация	Дополнительная обработка	Применение
A	Химическое полирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 г/л Растворившийся Al 7 г/л 20±1°C 1,5 А/дм <sup>2</sup> 45 минут	Органическая краска «Black MLW» <sup>1</sup> 10 г/л 45°C 10 минут	Герметизация пропиткой Ni <sup>2+</sup> 1,2 г/л F <sup>-</sup> 0,250 г/л 28°C 20 минут	Раствор силиката натрия (растворимое стекло) 10 мл/л 70°C 20 минут	Автомобилестроение
B	Химическое полирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 г/л Растворившийся Al 7 г/л 20±1°C 1,5 А/дм <sup>2</sup> 45 минут	Нет	Среднетемпературная герметизация Промышленное специальное изделие <sup>2</sup>	Раствор силиката натрия (растворимое стекло) 10 мл/л 70°C 20 минут	Автомобилестроение
C		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 г/л Растворившийся Al 7 г/л 20±1°C 1,5 А/дм <sup>2</sup> 45 минут	Нет	Горячая герметизация Промышленное специальное изделие <sup>3</sup>	Раствор силиката натрия (растворимое стекло) 10 мл/л 70°C 20 минут	Строительство
D		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 г/л Растворившийся Al 7 г/л 20±1°C 1,5 А/дм <sup>2</sup> 45 минут	Электрохимическое окрашивание SnSO <sub>4</sub> 16 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 г/л Добавки <sup>4</sup> 10 г/л 10 минут	Горячая герметизация Промышленное специальное изделие <sup>3</sup>	Раствор силиката натрия (растворимое стекло) 10 мл/л 70°C 20 минут	Строительство
E	Химическое полирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 г/л Растворившийся Al 7 г/л 15±1°C 2,5 А/дм <sup>2</sup> 20 минут	Органическая «Black MLW» 10 г/л 45°C 20 минут	Ni <sup>2+</sup> 1,2 г/л F <sup>-</sup> 0,250 г/л 28°C 20 минут	Раствор силиката натрия (растворимое стекло) 10 мл/л 70°C 20 минут	Автомобилестроение

<sup>1</sup> - Black MLW от компании Clariant

<sup>2</sup> - химические специализированные вещества для среднетемпературной герметизации, доступные на рынке, основаны на растворе приблизительно 10 г/л ацетата никеля и 0,2-0,5 г/л поверхностно-активного вещества, выступающего в качестве "ингибитора выцветания" (т.е. он предотвращает образование порошка на поверхности анодного слоя); температура 85-90°C, время погружения 1 мин/мкм (т.е. 20 мин)

<sup>3</sup> - химические специализированные вещества для горячей герметизации, доступные на рынке, содержат главным образом смесь поверхностно-активного вещества, использованного в концентрации 1-2 мл/л, выступающего в качестве "ингибитора выцветания" (т.е. он предотвращает образование порошка на поверхности анодного слоя); температура >95°C, время погружения 2 мин/мкм (т.е. 40 мин).

<sup>4</sup> - добавки, известные для стабилизации раствора ионов олова, затрудняющие его окисление и/или осаждение

Для продолжения работы с образцами, которые были анодированы, герметизированы и обработаны растворами силикатов, их подвергают обработке силанами. В этом случае выбранный состав силанов

представляет собой продаваемый компанией CHEMETAL под наименованием "OXILAN MM 0706". Раствор содержит 3 мас.% этого состава силанов в воде с добавлением этанола (5 мас.%).

Образцы погружали в раствор при комнатной температуре на 2 мин. После этого образцы удаляли из емкости и без промывки непосредственно сушили в потоке горячего воздуха при 60°C в течение 20 мин.

Эти образцы затем испытывали согласно требованиям, указанным выше. В результате обнаружили, что потеря массы, измеренная на каждой стадии получения, составляла:

аноодированные образцы перед другой обработкой	692 мг/дм <sup>2</sup> ,
после герметизации	97,2 мг/дм <sup>2</sup> ,
после обработки силикатами	11,5 мг/дм <sup>2</sup> ,
после обработки силанами	0,7 мг/м <sup>2</sup> .

Продукт, полученный согласно настоящему изобретению, анализировали на каждой стадии получения. Это позволяло подтвердить, что продукт сам по себе может быть объектом идентификации безотносительно способа его получения. Возможное исследование содержит рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS). Этот метод обеспечивает идентификацию элементов, входящих в поверхностный слой продукта. Способ обеспечивает анализ очень тонких слоев (около 20-30Å), предотвращая возможную путаницу с элементами из нижних слоев. Тем не менее, когда рассматриваемые слои имеют среднюю толщину, которая меньше этих цифр, и/или шероховатость поверхности заметна, часть измерений может показывать ограниченное число элементов из нижних слоев.

Результаты указаны в следующей таблице.

	C	N	O	Al	S	Si	Ni	F
1 Анодирование	52,5	5,55	33,97	6,44	1,3			
2 Герметизация	49,7	0,57	32,85	6,83	0,98		5,41	3,5
3 Силикат	59,5	0,45	28,26	1,44	0,83	6,13	1,99	0,27
4 Силан	79,9	2,04	13,98			3,77		

Важно, чтобы каждый анализ был отдельным, согласно стадии получения. Это подтверждает, что способ точно обеспечивает анализ каждого верхнего слоя, независимо от слоев, расположенных под ним. Это, в частности, случай силанового верхнего слоя (4), содержащего азот (исходный силан представляет собой аminosилан). Он также содержит количество углерода, которое явно превышает количество в предыдущих слоях, поскольку силан содержит органические части. Анодированная часть (1) содержит углерод и азот, соответствующие части сажевого покрытия. Герметизация на (2) происходит, в частности, посредством присутствия Ni и F. Эти элементы также показаны, но точно в более низкой концентрации в продукте на стадии (3) обработки силикатами, что делает очевидным, что слой силикатов тонкий и, вероятно, находится между для дополнительной герметизации пор. Этот слой также показывает, что содержание Al меньше, чем в подслоях (2).

В следующей табл. 2 различные другие наборы условий предлагаются для обработки силикатами, описанной выше. Они даны только в качестве примеров, многие другие можно использовать согласно настоящему изобретению, а именно посредством различных смесей силанов.

Таблица 2

№		Получение соединения	Рабочие параметры раствора	
1	A	бис[триэтоксисилил]этан (BTSE) добавляли непосредственно и перемешивали	BTSE 30 г/л, этанол 50 мл/л 24°C 4 минуты	
2	A	γ-аминопропилтриметоксисилан (AMPTS) добавленный непосредственно и перемешанный	AMPTS 30 г/л этанол 70 мл/л 24°C 4 минуты	
3	D	бис[триэтоксисилилпропил]-тетрасульфат(бис-сульфосилан) добавляли непосредственно и перемешивали	...бис-сульфосилан 30 г/л этанол 70 мл/л 24°C 4 минуты	
4	E	Состав 4: 3 части γ-аминотриэтоксисилана (в воде) 1 часть винилтриэтоксисилана 24°C перемешивание 1 час	Состав 4 50 г/л этанол 50 мл/л 24°C 4 минуты	
5	B	Состав 5: 5 частей «Dynasytan HS 2776» 1 часть «Dynasytan D-VTEO» 24°C перемешивание 1 час	Состав 5 50 г/л	от Degussa-Evonik
6	C	«Dynasytan HS 2627»	«Dynasytan HS 2627» 30 г/л этанол 50 мл/л 24°C 4 минуты	от Degussa-Evonik
7	A	«Oxsilan MM 0706»	«Oxsilan MM 0706» этанол 50 мл/л 24°C 4 минуты	от Chemetall

Силаны из 4-7 выше продаются предварительно гидролизованнными и, таким образом, сразу растворимыми в воде.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ химической обработки продуктов, изготовленных из алюминия или алюминиевых сплавов, которые были сначала подвергнуты анодному оксидированию и герметизации пор, содержащий две дополнительные стадии:

обработка раствором силиката щелочного металла;  
обработка растворами силанов.

2. Способ по п.1, при котором толщина анодного оксидного слоя составляет не менее 5 мкм.

3. Способ по п.1, при котором обработка в щелочном растворе проводится в стабильном водном растворе, содержащем один или более силикатов натрия, калия или лития или их смеси.

4. Способ по п.3, при котором мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  такое, что раствор имеет pH выше 6, предпочтительно выше 8, M обозначает Na, K или Li.

5. Способ по п.4, при котором силикат щелочного металла представляет собой силикат натрия, причем мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  составляет по меньшей мере 3.

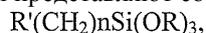
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где раствор содержит от 1,0 г/л до предела растворимости, предпочтительно от 10 до 30 г/л силиката щелочного металла.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором обработка силикатом щелочного металла проводится при температуре от 40 до 95°C, предпочтительно от 60 до 80°C.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором продукт выдерживают в растворе силиката щелочного металла от 5 до 50 мин.

9. Способ по п.1, при котором продукт обрабатывается в водном или водно-спиртовом растворе силана или смеси силанов.

10. Способ по п.9, при котором силаны представляют собой моносиланы общей формулы:



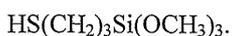
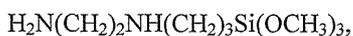
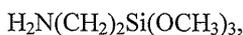
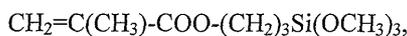
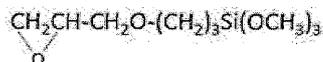
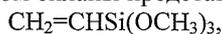
причем n не более 4,

где -OR представляет собой одно из:

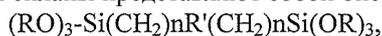


а R' представляет собой радикал, выбранный из винила, эпокси, метакрилата, первичного амина, диамина, меркапто.

11. Способ по п.10, при котором силаны представляют собой один или более из:

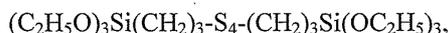
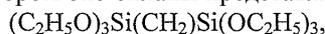


12. Способ по п.9, при котором силаны представляют собой бис-силаны общей формулы:



причем R, R' и n имеют такое же значение, как в п.10.

13. Способ по п.12, при котором бис-силаны представляют собой один из:



14. Способ по любому из пп.9-13, при котором раствор содержит от 0,1 до 5 мас.% силанов.

15. Способ по любому из пп.9-14, при котором раствор содержит от 0,1 до 15 мас.% алифатического спирта.

16. Способ по любому из пп.9-15, при котором время контакта с раствором составляет от 0,5 до 5 мин, а температура составляет от 15 до 35°C.

17. Способ по любому из пп.9-16, при котором продукт сушится при температуре от температуры окружающей среды до 120°C.

18. Продукт из анодированного алюминия или алюминиевого сплава, поверхность которого была герметизирована и дополнительно обработана способом по пп.1-17, характеризующийся потерей массы не более 10 мг/дм<sup>2</sup> поверхности при воздействии кислоты с последующим щелочным испытанием.

19. Продукт по п.18, в котором потеря массы поверхности предпочтительно не более 5 мг/дм<sup>2</sup> при воздействии кислоты с последующим щелочным испытанием.

20. Продукт по п.18, в котором кислота имеет pH 1, а щелочной раствор имеет pH 13,5.

21. Продукт по пп.18 или 19, где его поверхность отполирована перед полной обработкой, включающей анодное оксидирование, таким образом, что потеря ее блеска составляла менее 10% и предпочтительно менее 5%.

