



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 464 733 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
06.10.2004 Bulletin 2004/41

(51) Int Cl.7: **C25D 11/18**

(21) Numéro de dépôt: **02290376.9**

(22) Date de dépôt: **15.02.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **SOCIETE DE GALVANOPLASTIE
INDUSTRIELLE
78370 Plaisir (FR)**

(72) Inventeur: **La désignation de l'inventeur n'a pas
encore été déposée**

(74) Mandataire: **Texier, Christian et al
Cabinet Régimbeau
20, rue de Chazelles
75847 Paris cedex 17 (FR)**

(54) **Utilisation de molybdate dans un procédé de colmatage d'une couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium**

(57) Procédé de colmatage par hydratation de la couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, caractérisé en ce que le bain de colmatage est réalisé dans les conditions suivantes:

- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 1 à 5 g/l d'oxyde de molybdène,
- température du bain: 90-100°C,
- durée d'immersion: 20-60 minutes,

- pH du bain: 6 +/- 1,

le temps et la température étant en relation inverse et ledit procédé permettant un taux d'hydratation compris entre 10 et 30 %, de préférence entre 15 et 25 %.

EP 1 464 733 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de colmatage par hydratation de la couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, dépourvu de chrome hexavalent.

[0002] Les alliages d'aluminium sont, malgré le développement des composites, les matériaux les plus utilisés sur les cellules des avions et des hélicoptères. La protection contre la corrosion et l'assemblage par collage de ces matériaux restent donc les préoccupations principales.

[0003] Les traitements de surface par voie humide tels que l'anodisation sont actuellement les plus répandus pour répondre à ces besoins. Pour améliorer la résistance en corrosion des alliages d'aluminium anodisés, une étape appelée "colmatage" est nécessaire. Cette opération consiste à transformer les cellules d'alumine anhydre en alumine monohydratée de formule $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ par simple immersion dans l'eau pure à 100°C. L'alumine hydratée a alors un volume de 33% supérieur à celui de l'alumine anhydre entraînant un "bouchage" des pores.

[0004] L'ajout de chromates à l'eau de colmatage permet de renforcer la résistance en corrosion du film. En effet, l'ion chromate est un des inhibiteurs de corrosion les plus efficaces pour l'aluminium. L'inhibition est due à la formation à la surface du métal d'un film protecteur formé par la réduction de l'ion chromate.

[0005] Mais il est avancé que l'ion chromate pourrait être à la fois toxique et cancérigène. Compte-tenu de ces risques éventuels vis-à-vis de l'environnement et de la santé, des restrictions quant à l'utilisation de ce composé sont nécessaires.

[0006] Aussi, les inventeurs se sont-ils donnés pour but de trouver un substitut non nocif au chrome hexavalent, tout en maintenant les propriétés de résistance en corrosion du matériau et ses capacités d'adhérence vis-à-vis des systèmes de peinture.

[0007] De nombreuses études ont déjà été réalisées pour tenter de remplacer le chrome hexavalent. Ainsi, l'utilisation des sels de terres rares (Shih H. *et al.*, *ASTM Spec. Tech. Publ.* (1992), **1134**, 180-195) a-t-elle été évoquée, de même que l'utilisation de solutions diluées de vanadate ou la formation d'un oxyde de zirconium à la surface du matériau (Hinton B.R.W., *Metal Finishing* (1991), **9**, 55-61)

[0008] Beaucoup de ces différents composés sont utilisés en présence d'un polymère pour former en surface une résine capable d'avoir de bonnes propriétés protectrices (Hinton B.R.W., *Metal Finishing* (1991), **10**, 15-20).

[0009] Or, les inventeurs ont trouvé, de manière surprenante, que l'oxyde de molybdène pouvait être utilisé comme produit de remplacement du chrome hexavalent dans le procédé de colmatage.

[0010] Aussi, l'invention a-t-elle pour objet un procédé de colmatage par hydratation de la couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, le bain de colmatage étant réalisé dans les conditions suivantes:

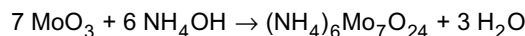
- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 1 à 5 g/l d'oxyde de molybdène,
- température du bain: 90-100 °C,
- durée d'immersion: 20-60 minutes, et
- pH du bain: 6 +/- 1,

le temps et la température étant en relation inverse et ledit procédé permettant un taux d'hydratation compris entre 10 et 30%, de préférence entre 15 et 25%.

[0011] Au sens de la présente invention, le taux d'hydratation représente en masse la quantité d'eau fixée lors du colmatage par rapport à la masse totale du revêtement (alumine + eau).

[0012] Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, l'oxyde de molybdène est présent sous forme de sel, de préférence sous forme de molybdate de sodium, de potassium ou d'ammonium, ou sous forme d'un complexe, de préférence sous forme d'un complexe d'amine et d'acide molybdique.

[0013] Dans un mode encore plus avantageux de réalisation de l'invention, l'oxyde de molybdène est présent sous forme de molybdate d'ammonium. Le molybdate d'ammonium peut être utilisé directement sous forme d'un sel contenant 85% de MoO_3 ou peut être utilisé sous forme d'oxyde de molybdène pur additionné d'ammoniaque selon l'équation suivante:



[0014] De manière particulièrement avantageuse, le procédé de colmatage est réalisé dans les conditions suivantes:

- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 3,6 g/l d'oxyde de molybdène, 0,75 g/l d'ammoniaque et 3 g/l d'acétate d'ammonium,

- température du bain: 97°C, et
- durée d'immersion: 40 minutes.

5 **[0015]** Le pH des bains de colmatage utilisé dans le procédé selon l'invention est stabilisé à 6 +/- 1 par ajout d'un sel tampon tel que par exemple l'acétate d'ammonium.

[0016] Le procédé de colmatage selon l'invention peut être utilisé sur de l'aluminium pur ou des alliages d'aluminium du type 2024 T3, 5086 ou 7075 T73 préalablement anodisé selon une méthode d'anodisation conventionnelle, comme par exemple les méthodes d'anodisation sulfurique, chromique, alcaline ou sulfoborique.

10 **[0017]** Aussi, l'invention a-t-elle pour objet un procédé de fabrication de pièces d'aluminium ou d'alliage d'aluminium anodisé et colmaté caractérisé en ce que le bain de colmatage est réalisé dans les conditions suivantes:

- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (M_oO_3) à raison de 1 à 5 g/l d'oxyde de molybdène,
- température du bain: 90-100 °C,
- 15 - durée d'immersion: 20-60 minutes, et
- pH du bain: 6 +/- 1,

le temps et la température étant en relation inverse et ledit procédé permettant un taux d'hydratation compris entre 10 et 30%, de préférence entre 15 et 25%.

20 **[0018]** Les pièces obtenues après colmatage selon la présente invention présentent une très bonne résistance à la corrosion, comprise entre 500 et 750 heures et les taux d'hydratation correspondent à ceux que l'on observe avec un colmatage classique en présence de chrome hexavalent. Par ailleurs, le système de peinture offre une adhérence parfaite, ainsi qu'une excellente tenue au brouillard salin correspondant à celle que l'on obtient avec l'oxydation chromique suivie d'un colmatage avec du chrome hexavalent.

25 **[0019]** Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

1. Caractéristiques mesurées.

1.1. Résistance à la corrosion.

30 **[0020]** Elle est mesurée par le test du brouillard salin selon la norme ISO 9227 - NSS.

1.2. Taux d'hydratation.

35 **[0021]** La mesure du taux d'hydratation est réalisée par une mesure gravimétrique de l'hydratation du revêtement.

1.3. Tests non destructifs sur l'anodisation chromique.

40 **[0022]** L'épaisseur de la couche est mesurée par un test selon la norme ISO 2360; le colmatage est mesuré par la méthode d'absorption de colorants référencé NF A 91408, et la continuité de la couche est mesurée par le test référentiel ISO 2085.

1.4. Adhérence d'un système de peinture polyuréthane souple.

45 **[0023]** L'adhérence de la peinture a été mesurée suivant la technique décrite par la société PRC-De Soto qui comprend l'application successive d'une couche de primaire d'accrochage P99, à base de butyral phénolique, puis le dépôt d'un primaire anticorrosion PAC 33, puis une couche de finition PU 66 à base de polyuréthane, les désignations ci-dessus étant des marques déposées de la société PRC-De Soto.

50 **[0024]** La première couche a une épaisseur de 4 à 11 μ m, le total des deux premières couches une épaisseur de 14 à 29 μ m, et le total des trois couches une épaisseur de 39 à 64 μ m.

[0025] Un essai d'adhérence "Q + S" selon la norme ISO 2409-1976 est mesuré après 14 jours d'immersion dans l'eau.

1.5. Résistance à la corrosion du système oxydation anodique chromique (OAC) + peinture.

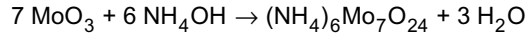
55 **[0026]** On réalise une rayure en croix sur la protection et on laisse la pièce exposée pendant 3 000 heures.

EP 1 464 733 A1

2. Essais.

Premier essai:

5 [0027] On utilise une ligne pilote avec des cuves de 250 l de volume; l'alliage utilisé est de l'alliage 2024 T3 sous
forme d'éprouvette de dimension 120 x 60 x 08 mm, brut de laminage. Après dégraissage-rinçage, les éprouvettes
sont anodisées pendant environ 40 minutes à une heure dans un bain contenant 35 à 60 g/l d'acide chromique sous
une tension comprise entre 5 et 90 volts et une densité du courant électrique de 0,5 à 50 ampères/cm². La pièce
10 anodisée est rincée pendant environ 2 minutes et immergée dans un bain de colmatage contenant soit du molybdate
d'ammonium à 85% en MoO₃ ajouté directement dans le bain, soit du molybdate d'ammonium préparé par ajout d'am-
moniaque sur du MoO₃ selon l'équation



15 [0028] La durée d'immersion dans le bain de colmatage est de 20 minutes et la température du bain est de 97°C.
[0029] Les résultats sont donnés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

[] du bain	Température	Temps de colmatage	% hydratation	Tenue brouillard salin	Epaisseur courant de Foucault	Test d'absorption de colorant
Molybdate d'ammonium 1 g/l	97°C	20 min	29,7	550 h	3,2	0
oxyde de molybdène 1 g/l + ammoniaque	97°C	20 min	30	600 h	3,5	0
Molybdate d'ammonium 1 g/l	97°C	20 min	29,5	600 h	3	0
oxyde de molybdène + ammoniaque 1 g/l	97°C	20 min	28,7	650 h	3,3	0

40 [0030] On observe une bonne tenue à la corrosion prise entre 550 et 650 heures avec les deux types de dérivés d'oxyde de molybdène et une hydratation d'environ 30%. Le test d'absorption de colorant montre que le colmatage est complet.

Deuxième essai:

45 [0031] Les conditions sont les mêmes que pour le premier essai, mais le pH est tamponné à 6 avec de l'acétate d'ammonium. Cet essai a été réalisé comme dans le premier essai en utilisant MoO₃ + NH₄OH avec une concentration en MoO₃ de 1 g/l ou de 3,6 g/l, la température du bain étant de 85 ou 97°C. Les résultats sont exprimés dans le tableau 2 ci-dessous.
50
55

EP 1 464 733 A1

Tableau 2

	[] du bain	Température	Temps de colmatage	% hydratation	Tenue brouillard salin	Epaisseur courant de Foucault	Test d'absorption de colorant
5	1 g/l	85 °C	5	2,5	288	2,8	5
			10	2,5	288	2,9	5
10			15	2,1	288	2,8	5
			20	3,0	288	2,8	5
			30	3,6	288	2,9	5
			40	2,7	288	2,9	5
15	1 g/l	97°C	5	5,1	450	2,9	5
			10	6,7	450	3,0	5
			15	6,7	450	3,0	5
20			20	6,3	450	3,0	5
			30	10,2	450	3,2	2-3
			40	20,6	450	3,0	1-2
25	3,6 g/l	85°C	5	4,8	450	3,0	5
			10	5,2	450	3,0	5
			15	5,8	450	3,0	5
			20	6,1	450	3,0	5
30			30	5,7	450	3,0	5
			40	6,0	450	3,0	5
35	3,6 g/l	97°C	5	5,7	556	3,0	5
			10	5,9	556	3,0	5
			15	10,7	556	3,2	2-3
			20	12,0	556	3,2	2
			30	13,1	700	3,3	2
40			40	19,9	700	3,0	1-2

[0032] On observe une très bonne tenue au brouillard salin comprise entre 500 et 700 heures et des taux d'hydratation supérieurs à 20% qui correspondent à ceux que l'on observe avec les colmatages classiques.

45 Troisième essai:

[0033] Le bain de colmatage comprend 3,6 g/l de MoO₃ auquel on a ajouté NH₄OH ammoniacque et de l'acétate d'ammonium. La température du bain est de 97°C et le temps d'immersion est de 40 minutes. Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes 2024 T3 et 7075 T7.

50 **[0034]** Un système de peinture a été appliqué sur deux séries d'éprouvettes:

P99 + PAC 33 x 2 + PU66 (réf. 5440/2047)

55 **[0035]** Une série d'éprouvettes sert à mesurer l'adhérence de la peinture, l'autre série sert à évaluer la résistance de la corrosion.

[0036] Les résultats sont regroupés dans les deux tableaux 3 et 4 qui suivent:

EP 1 464 733 A1

Tableau 3

Alliages	[] du bain (g/l)	Température	Temps de Colmatage	% hydratation	Tenue Brouillard salin	Epaisseur courant de Foucault	Test d'absorption de colorant
2024 T3	3,6	97°C	40 min	21,1	670 h	4,0	0-1
7075 T7	3,6	97°C	40 min	22,4	540 h	3,1	0-1

Tableau 4

Alliages	Q+S	Q+S+H2O	Tenue brouillard salin
2024 T3	0	0	3 000 heures RAS
7075 T7	0	0	3 000 heures RAS

[0037] On observe une bonne tenue au brouillard salin avec l'alliage 2024 T3 et des performances satisfaisantes avec l'alliage 7075 T7 qui est par nature très sensible à la corrosion.

[0038] Le taux d'hydratation, l'épaisseur de couche, la continuité de couche et les tests d'absorption de colorant sont conformes.

[0039] Le système peinture offre une adhérence parfaite avant et après immersion dans l'eau, ainsi qu'une excellente tenue au brouillard salin.

[0040] Les résultats ci-dessus montrent que le molybdène peut être utilisé comme élément de remplacement du chrome hexavalent dans des bains de colmatage.

[0041] Les pièces traitées par le procédé de l'invention présentent une épaisseur, une continuité de couche, une absorption de colorants identiques à ceux que l'on obtient après anodisation chromique et colmatage avec du chrome hexavalent.

[0042] La résistance à la corrosion mesurée par la tenue du brouillard salin est tout à fait satisfaisante et largement supérieure à 500 heures d'exposition.

[0043] Par ailleurs, le système de peinture offre une adhérence parfaite ainsi qu'une excellente tenue au brouillard salin correspondant également à celle que l'on obtient après oxyanodisation chromique et colmatage avec du chrome hexavalent.

Revendications

1. Procédé de colmatage par hydratation de la couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, **caractérisé en ce que** le bain de colmatage est réalisé dans les conditions suivantes:

- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 1 à 5 g/l d'oxyde de molybdène,
- température du bain: 90-100°C,
- durée d'immersion: 20-60 minutes,
- pH du bain: 6 +/- 1,

le temps et la température étant en relation inverse et ledit procédé permettant un taux d'hydratation compris entre 10 et 30 %, de préférence entre 15 et 25 %.

2. Procédé de colmatage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxyde de molybdène est présent sous forme de sel, de préférence sous forme de molybdate de sodium, de potassium ou d'ammonium ou sous forme d'un complexe, de préférence sous forme d'un complexe d'amine et d'acide molybdique.

3. Procédé de colmatage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxyde de molybdène est présent sous forme de molybdate d'ammonium.

4. Procédé de colmatage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain de colmatage est réalisée dans les conditions suivantes:

EP 1 464 733 A1

- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 3,6 g/l d'oxyde de molybdène, 0,75 g/l d'ammoniaque et 3 g/l d'acétate d'ammonium,
- température du bain: 97°C, et
- durée d'immersion: 40 minutes.

5
5. Procédé de préparation de pièces d'aluminium ou d'alliage d'aluminium anodisées et colmatées, **caractérisé en ce que** le colmatage est réalisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 176 (C-0707), 9 avril 1990 (1990-04-09) -& JP 02 025592 A (FUJITSU LTD), 29 janvier 1990 (1990-01-29) * abrégé *	1-5	C25D11/18
A	US 4 225 398 A (HASEGAWA MUTSUO ET AL) 30 septembre 1980 (1980-09-30) * colonne 5, ligne 63 - colonne 6, ligne 2; revendications *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C25D
A	US 4 515 919 A (BRADLEY ROBERT E ET AL) 7 mai 1985 (1985-05-07) * colonne 6, ligne 65 - colonne 7, ligne 2; revendications; exemple 2 *	1-5	
A	US 5 205 922 A (MOSHIER WILLIAM C ET AL) 27 avril 1993 (1993-04-27) * le document en entier *	1-5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche MUNICH		Date d'achèvement de la recherche 6 juin 2002	Examineur Mauger, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0376

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-06-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 0202592	A	29-01-1990	AUCUN	
US 4225398	A	30-09-1980	JP 1125931 C	14-12-1982
			JP 53119735 A	19-10-1978
			JP 57019197 B	21-04-1982
			JP 1122277 C	12-11-1982
			JP 53119736 A	19-10-1978
			JP 57008197 B	15-02-1982
			JP 1148781 C	26-05-1983
			JP 53119737 A	19-10-1978
			JP 57036998 B	06-08-1982
			AU 504931 A1	01-11-1979
			CA 1123777 A1	18-05-1982
			DE 2812116 A1	12-10-1978
			FR 2385819 A1	27-10-1978
			GB 1583537 A	28-01-1981
			HK 36386 A	30-05-1986
			IT 1111440 B	13-01-1986
			MY 23385 A	31-12-1985
			NL 7803314 A ,B,	03-10-1978
			PH 12842 A	05-09-1979
			SG 84383 G	11-01-1985
US 4515919	A	07-05-1985	AU 568541 B2	07-01-1988
			AU 2654284 A	04-12-1984
			CA 1244577 A1	08-11-1988
			DE 3480656 D1	11-01-1990
			EP 0144329 A1	19-06-1985
			IE 56068 B1	10-04-1991
			IT 1173586 B	24-06-1987
			JP 6034970 B	11-05-1994
			JP 60501246 T	08-08-1985
			WO 8404549 A1	22-11-1984
US 5205922	A	27-04-1993	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82