

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 487 381**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 16267**

(54) Solution acide aqueuse, son utilisation et pour le traitement des surfaces de métaux à base d'aluminium, et concentré pour la préparer.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 23 F 9/00; C 22 C 21/00.

(22) Date de dépôt..... 23 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 29-1-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE FRANÇAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS,  
résidant en France.

(72) Invention de : Joseph Schapira, Victor Ken et Jean-Loup-Dauptain.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,  
34, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Solution acide aqueuse, son utilisation pour le traitement des surfaces de métaux à base d'aluminium, et concentré pour la préparer.

L'invention a pour objet une solution aqueuse acide pour le traitement en une seule étape active des surfaces d'aluminium ou d'alliages d'aluminium permettant de générer sur lesdites surfaces une couche protectrice qui améliore d'une part la cohésion entre le métal et tout revêtement organique appliqué ultérieurement, et d'autre part la résistance desdites surfaces à la corrosion.

Dans l'industrie, actuellement, pour améliorer la résistance à la corrosion des surfaces d'aluminium ou d'alliages d'aluminium et l'adhérence des revêtements organiques appliqués ultérieurement, on a recours à des procédés de chromatisation ou de phospho-chromatisation qui présentent des inconvénients bien connus, notamment en raison de la toxicité des produits renfermant du chrome hexavalent mis en oeuvre, et des problèmes de pollution de l'environnement dûs au rejet des eaux de rinçage et des boues résultant de ces procédés.

On a certes déjà proposé des procédés de traitement des surfaces d'aluminium utilisant des solutions ne renfermant pas de composés du chrome hexavalent. Cependant, il faut noter qu'en général, ces procédés sont complexes : ils prévoient l'application du revêtement anti-corrosion en deux étapes, en utilisant deux solutions de traitement différentes, plus ou moins complexes, avec des étapes intermédiaires de lavage à l'eau par exemple. Jusqu'à présent, aucun de ces procédés, peut-être en raison de leur complexité, n'a donné lieu à des développements industriels.

L'invention a donc pour but, surtout, de mettre au point une solution pour le traitement des surfaces d'aluminium ou d'alliages d'aluminium, ne présentant pas les inconvénients des solutions qui renferment du chrome hexavalent et apte à générer, en une seule étape de traitement actif, sur lesdites surfaces, une couche protectrice

qui améliore la cohésion entre le métal et tout revêtement organique appliqué ultérieurement, tout en conférant à ces surfaces une résistance marquée à la corrosion.

Pour ce faire, conformément à l'invention, on a recours à une solution acide aqueuse de pH inférieur à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend, outre une quantité efficace d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les acides, les bases et les sels comprenant du titane ou du zirconium ou ces deux éléments simultanément, ainsi qu'éventuellement au moins un agent complexant de ces composés et au moins un agent complexant de l'aluminium, une quantité inférieure à 500 ppm, de préférence comprise entre 10 et 250 ppm et mieux encore entre 30 et 100 ppm d'au moins un polyélectrolyte dispersant soluble dans l'eau, ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000, de préférence de 500 à 10.000, en une proportion de 1 à 100 g par atome-gramme de zirconium, de titane ou de l'ensemble de ces deux éléments.

Plus particulièrement, cette solution acide aqueuse de pH inférieur à 6 est caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement :

a) au moins un composé choisi parmi les acides, les bases et les sels comprenant du titane et du zirconium ou ces deux éléments simultanément en une proportion telle que la concentration totale en cations correspondants soit comprise entre  $4.10^{-5}$  et  $2.10^{-2}$  atome-gramme par litre ;

b) dans la mesure où des composés insolubles de titane ou de zirconium sont utilisés ou sont susceptibles de se former, au moins un agent complexant de ces composés en une proportion permettant de les solubiliser complètement ;

c) au moins un agent complexant des ions aluminium susceptibles d'apparaître au sein de la solution lors du traitement ;

d) de 10 à 500 ppm, de préférence de 10 à 250 ppm et mieux encore entre 30 et 100 ppm d'au moins un polyélectrolyte dispersant, soluble dans l'eau, ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000, de préférence de 500 à 10.000, en une proportion de 1 à 100 g par atome-gramme de

zirconium, de titane ou de l'ensemble de ces deux éléments;  
et

e) éventuellement un agent régulateur de pH susceptible de fixer le pH à une valeur inférieure à 6.

5 Parmi les acides, bases et sels de titane et de zirconium que l'on peut utiliser pour préparer la solution acide aqueuse selon l'invention, on peut citer tout particulièrement :

10 En ce qui concerne le titane :  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ; et

En ce qui concerne le zirconium :  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{ZrOSO}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , l'acétate de zirconium, le carbonate de zirconium et d'ammonium.

15 Le titane et/ou le zirconium sont apportés de préférence sous la forme de composés solubles, par exemple sous forme d'acide fluotitanique ou fluozirconique ou sous forme de fluotitanates ou fluozirconates d'ammonium ou d'un métal alcalin tel que le lithium, le sodium ou le potassium.

20 Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus lorsque la concentration totale en titane et/ou zirconium de la solution au moment de l'emploi est de l'ordre de  $4.10^{-3}$  atome-gramme par litre ; cette concentration est donc préférée selon l'invention.

25 Lorsque les composés du titane et/ou du zirconium utilisés dans la préparation de la solution selon l'invention sont insolubles dans l'eau ou lorsque de tels composés se forment au sein de la solution, la couche protectrice obtenue est de qualité médiocre, voire nettement mauvaise. Il convient en conséquence d'éviter la  
30 précipitation de composés insolubles au sein de la solution de traitement. Pour ce faire, on a recours à des agents complexants, c'est-à-dire à des composés aptes à complexer les ions titane et/ou zirconium afin de les solubiliser totalement. Parmi les composés pouvant jouer ce  
35 rôle, on peut citer l'acide fluorhydrique, les fluorures, les acides phosphoriques condensés et les phosphates condensés, l'eau oxygénée, les acides gluconique, citrique,

lactique et leurs sels, l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et ses sels.

La quantité d'agent complexant ayant pour rôle de solubiliser les sels de titane et/ou de zirconium insolubles introduits dans la solution ou susceptibles de s'y former doit être telle qu'on obtienne une solubilisation parfaite.

Au cours du traitement d'une surface d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium par une solution acide aqueuse, des ions aluminium sont susceptibles d'apparaître et de s'accumuler dans la solution. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute préventivement à la solution au moins un agent complexant des ions aluminium, empêchant ainsi la précipitation de composés d'aluminium au sein de la solution. Un tel agent peut être choisi notamment parmi les acides fluorhydrique, gluconique, heptagluconique, éthylènediaminetétracétique et les sels de ces acides. L'acide fluorhydrique et les fluorures d'ammonium et de métaux alcalins sont préférés.

La concentration en ions "fluorures libres" ainsi ajoutés dépend du rapport surface d'aluminium ou alliage d'aluminium traitée/volume du bain. Toutefois, on admet qu'une concentration en ions "fluorures libres" comprise entre 0,2 g/l et 1 g/l est nécessaire pour assurer une bonne stabilité du bain vis-à-vis de l'accumulation éventuelle d'ions aluminium. Dans la mesure où l'on voudrait également complexer des ions titane et/ou zirconium au moyen d'ions "fluorures libres", il va de soi que la proportion de ces ions devrait être augmentée en conséquence.

Les polyélectrolytes convenant selon l'invention peuvent appartenir à des catégories très différentes. On a notamment constaté qu'on pouvait obtenir de bons résultats avec des polyélectrolytes à caractère fonctionnel tant cationique que non ionique ou anionique.

Ces polyélectrolytes sont choisis en général parmi les polymères et copolymères dérivés de l'acide acrylique, des polyamines, des polyimines, des polyvi-

nyles, des polyméthacrylates et les copolymères de l'anhydride maléique.

De très bons résultats sont obtenus avec des produits du type polymères de l'acide acrylique tels que  
5 ceux commercialisés par exemple sous les marques CYANAMER P 35 (polyacrylamide de la société American Cyanamid, de PM moyen 8000), CYANAMER P 35 X (autre polyacrylamide de la société American Cyanamid), GOODRITE K 732 (acide polyacrylique de la société Goodrich, de PM moyen 5000)  
10 et GOODRITE K 739 (autre acide polyacrylique de la société Goodrich).

La solution selon l'invention doit en tout état de cause avoir un pH inférieur à 6 et de préférence compris entre 3,5 et 5. Pour ajuster le pH à la valeur désirée, on peut avoir recours, selon la composition de la  
15 solution, à un acide ou à une base. Tout acide ou toute base non susceptible d'interférer avec l'opération de revêtement peut convenir à cet effet. Toutefois, on a de préférence recours à l'utilisation de l'acide nitrique lorsque la solution comprenant les composants a), b)  
20 et c) et l'eau a un pH trop élevé, notamment supérieur à 6, ou au contraire à l'ammoniaque lorsque le pH de cette solution est trop acide, notamment lorsqu'il est inférieur à 3,5.

25 L'invention fournit en outre un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion et la réceptivité aux apprêts organiques d'une surface d'aluminium ou d'alliage d'aluminium, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement d'une telle surface par la solution acide  
30 aqueuse selon l'invention.

Plus particulièrement, ce procédé consiste à soumettre ladite surface aux traitements successifs qui consistent à :

- 1°) dégraisser avec une lessive alcaline ;
- 35 2°) rincer à l'eau ;

3°) traiter par la solution acide aqueuse selon l'invention ;

4°) rincer à l'eau ;

5°) rincer à l'eau déminéralisée.

5 La solution acide aqueuse selon l'invention peut être appliquée sur la surface à traiter par tout procédé conventionnel tel que notamment la pulvérisation, l'immersion et l'enduction. Toutefois, l'application de la solution par pulvérisation s'est révélée comme particulièrement appropriée. Dans ce cas, on peut par exemple  
10 opérer en respectant les séquences suivantes :

1°) dégraissage de la surface à traiter par une lessive alcaline légèrement dérochante pendant 10 à 20 secondes, à une température de 30 à 55°C ;

15 2°) rinçage à l'eau du robinet ;

3°) traitement par pulvérisation avec la solution selon l'invention pendant 5 à 30 secondes, à une température de 3 à 55°C ;

4°) rinçage à l'eau du robinet ; et

20 5°) rinçage à l'eau déminéralisée.

Comme lessive alcaline, on peut utiliser un produit à base de soude et d'agents tensio-actifs adapté au traitement de l'aluminium, par exemple le produit commercialisé par la demanderesse sous la marque RIDOLINE 72.

25 Bien que les surfaces traitées par le procédé général décrit plus haut, et plus encore selon le procédé particulier décrit ci-dessus, présentent déjà une bonne résistance à la corrosion et une bonne réceptivité vis-à-vis des apprêts organiques, on peut encore améliorer leurs performances en les soumettant à un traitement  
30 de post-rinçage appliqué par exemple après l'étape n° 4 ci-dessus avec une solution acide aqueuse renfermant les mêmes composés actifs, dans les mêmes proportions que la solution de traitement selon l'invention, mais cependant  
35 à une concentration moindre, par exemple de l'ordre de 10 fois plus diluée.

La solution de post-traitement peut ou bien correspondre, en ce qui concerne sa composition en composés

actifs, à la solution utilisée sous 3°) ci-dessus, ou bien à toute autre solution selon l'invention. Cette étape de post-traitement peut être suivie d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

5 L'invention vise en outre un concentré aqueux conduisant, par dilution avec de l'eau et éventuellement adjonction d'un agent régulateur de pH, à la solution selon l'invention.

Elle vise de plus, dans le cadre de leur application à la mise en oeuvre de l'invention, les divers constituants du susdit concentré pris seuls ou en mélanges partiels, dans les proportions imposées pour la préparation dudit concentré.

Pour remédier à l'épuisement du bain en ses constituants actifs, on lui ajoute, lorsque cela est nécessaire, une quantité de concentré suffisante pour rétablir les proportions désirées en constituants actifs.

Les exemples non limitatifs suivants servent à illustrer l'invention.

20 Dans ces exemples, on procède selon le mode opératoire général suivant :

On utilise des plaques d'aluminium de nuance AM1 (commercialisées par la société Pechiney-Ugine-Kuhlmann et comprenant plus de 95 % d'aluminium, 1,2 % de manganèse et de faibles quantités de silicium, de fer et de cuivre) et de format 20 x 10 cm.

Les plaques sont nettoyées par pulvérisation sous une pression de 1 bar d'une lessive légèrement alcaline, par exemple celle identifiée plus haut, pendant 40 secondes, à 55°C. Elles sont ensuite rincées à l'eau courante pendant 10 secondes, puis traitées par la solution de conversion étudiée. Pour ce faire, la solution concernée est pulvérisée, sous 1 bar, sur la plaque à traiter pendant 20 secondes, à une température qui dépend de sa composition particulière.

Puis, la plaque est rincée à l'eau courante pendant 10 secondes, puis à l'eau désionisée pendant 10 secondes et enfin séchée à l'étuve à 80°C pendant 5 mi-

notes.

Les différentes plaques traitées sont peintes, dans les mêmes conditions, sous une épaisseur de 20  $\mu$ , avec deux types de peintures, à savoir d'une part :

- 5       - une peinture à base de polyesters, par exemple la peinture beige commercialisée par la société ASTRAL sous la référence 574, et d'autre part :
- 10       - une peinture acrylique, par exemple la peinture bleue commercialisée par la société ASTRAL sous la référence 365.

Sur chacune des plaques traitées, puis peintes, on effectue trois tests différents, à savoir :

- un test d'adhérence physique tel que l'un de ceux connus sous les dénominations de : test de quadrillage, de mandrin cône et d'Erichsen ;
- 15       - le test de corrosion accélérée au cuivre-acide acétique ou "cass-test", pratiqué selon la norme ASTM B368 (sur une plaque présentant une blessure en croix) ; et
- 20       - le test de "brouillard salin" pratiqué selon la norme ASTM B117 (également sur une plaque présentant une blessure en croix).

#### Exemple comparatif 1.

On utilise comme solution de traitement de l'aluminium une solution aqueuse de phosphatation classique disponible dans le commerce. Cette solution présente la composition suivante :

- phosphate monosodique : 8,1 g/l
- molybdate de sodium : 0,2 g/l
- acide oxalique : 0,4 g/l
- 30   - bifluorure de sodium : 0,4 g/l
- agent tensio-actif non ionique : 0,6 g/l  
(CEMULSOL NP 10, commercialisé par la société Rhône-Poulenc)
- agent tensio-actif anionique : 0,3 g/l

35       Le pH de cette solution est ajusté à 5,5 par la soude et sa température d'utilisation est comprise entre 45 et 50°C.

Exemple comparatif 2.

On utilise comme solution de traitement de l'aluminium une solution aqueuse de phospho-chromatation classique disponible dans le commerce et qui représente l'une  
5 des solutions connues actuellement comme étant les plus efficaces.

Cette solution présente la composition suivante :

- acide phosphorique à 75 % : 12,77 g/l
- acide chromique : 3,5 g/l
- 10 - acide fluorhydrique à 70 % : 1,8 g/l
- eau oxygénée à 30 % : 0,32 g/l

La température de cette solution est de 30°C.

Exemple 1.

On utilise comme solution de traitement de l'aluminium une solution acide aqueuse selon l'invention destinée à réaliser, à la surface de l'aluminium, un film  
15 organique contenant du titane.

Cette solution présente la composition suivante :

- acide fluotitanique à 60 % : 2,0 g/l
- 20 - ammoniacque à 26° Be : 8,1 g/l
- GOODRITE K 732 : 0,09g/l

Le pH de cette solution est de 4,2 et sa température d'utilisation est comprise entre 45 et 50°C.

Exemple 2.

On utilise comme solution de traitement de l'aluminium une solution acide aqueuse selon l'invention destinée à réaliser, à la surface de l'aluminium, un film  
25 organique contenant du zirconium.

Cette solution présente la composition suivante :

- 30 - hexafluozirconate d'ammonium : 1,0 g/l
- cyanamer P 35 : 0,2 g/l
- acide fluorhydrique à 70 % : 0,3 g/l

Le pH de cette solution est ajusté à 5 avec de l'ammoniacque et sa température d'utilisation est comprise  
35 entre 45 et 50°C.

Les résultats obtenus dans les différents exemples ci-dessus pour des séries de 5 plaques pour chaque couleur de peinture et chaque exemple sont rassemblés dans

les tableaux I et II suivants.

TABLEAU I : Résultats des tests effectués sur les plaques d'aluminium revêtues de peinture beige à base de polyesters.

5

|    | tests<br>d'adhérence<br>physique | "cass-test"<br>72 h | brouillard salin<br>1000 h |
|----|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 10 | exemple comparatif 1             | 7                   | 1                          |
|    | exemple comparatif 2             | 9                   | 10                         |
|    | exemple 1                        | 8                   | 8                          |
|    | exemple 2                        | 9                   | 10                         |

15 TABLEAU II : Résultats des tests effectués sur les plaques d'aluminium revêtues de peinture bleue acrylique.

|    | tests<br>d'adhérence<br>physique | "cass-test"<br>72 h | brouillard salin<br>1000 h |
|----|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 20 | exemple comparatif 1             | 8                   | 1                          |
|    | exemple comparatif 2             | 9                   | 9                          |
|    | exemple 1                        | 9                   | 6                          |
| 25 | exemple 2                        | 10                  | 10                         |

Les notes exprimées dans ces tableaux sont des notes arbitraires fixées entre 0 et 10 en tenant compte des résultats obtenus pour les paramètres suivants :

- 30 - aspect du revêtement au niveau de la blessure et en pleine plaque ;  
 - arrachement au niveau de la blessure ;  
 - claquage.

35 L'examen comparatif de ces tableaux montre que la solution selon l'invention a une efficacité équivalente, voire meilleure, que la solution de phospho-chromatation de l'exemple comparatif 2 connue comme étant l'une des plus efficaces actuellement sur le marché, sans en pré-

senter les inconvénients liés notamment à la présence de chrome hexavalent.

Comme il va de soi, et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement  
5 à ceux de ses modes de réalisation et d'application qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1.- Solution acide aqueuse de pH inférieur à 6 pour le traitement d'une surface d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium afin d'améliorer sa résistance à la corrosion et sa réceptivité aux apprêts organiques, caractérisée en ce qu'elle comprend, outre une quantité efficace d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les acides, les bases et les sels comprenant du titane ou du zirconium ou ces deux éléments simultanément, ainsi qu'éventuellement au moins un agent complexant de ces composés et au moins un agent complexant de l'aluminium, une quantité inférieure à 500 ppm, de préférence comprise entre 10 et 250 ppm, et mieux encore entre 30 et 100 ppm d'au moins un polyélectrolyte dispersant soluble dans l'eau, ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000, de préférence de 500 à 10.000, en une proportion de 1 à 100 g par atome-gramme de zirconium, de titane ou de l'ensemble de ces deux éléments.

2.- Solution acide aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement :

a) au moins un composé choisi parmi les acides, les bases et les sels comprenant du titane ou du zirconium ou ces deux éléments simultanément en une proportion telle que la concentration totale en cations correspondants soit comprise entre  $4.10^{-5}$  et  $2.10^{-2}$  atome-gramme par litre ;

b) dans la mesure où des composés insolubles de titane ou de zirconium sont utilisés ou sont susceptibles de se former, au moins un agent complexant de ces composés en une proportion permettant de les solubiliser complètement ;

c) au moins un agent complexant des ions aluminium susceptibles d'apparaître au sein de la solution lors du traitement ;

d) de 10 à 500 ppm, de préférence de 10 à 250 ppm, et mieux encore entre 30 et 100 ppm d'au moins un polyélectrolyte dispersant, soluble dans l'eau, ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000, de préférence de 500 à 10.000, en une proportion de 1 à 100 g par atome-gramme de zirconium, de titane ou de l'ensemble de ces deux éléments ; et

e) éventuellement un agent régulateur de pH suscepti-

ble de fixer le pH à une valeur inférieure à 6.

3.- Solution acide aqueuse selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que son pH est compris entre 3,5 et 5.

4.- Solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le ou les composés selon a) est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par :  
 $H_2TiF_6$ ,  $Na_2TiF_6$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$ ,  
 $Ti(OH)_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $H_2ZrF_6$ ,  $Na_2ZrF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)_2ZrF_6$ ,  
 $ZrOSO_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $Zr(OH)_4$ , l'acétate de zirconium et le carbonate de zirconium et d'ammonium.

5.- Solution acide aqueuse selon la revendication 4, caractérisée en ce que le ou les composés selon a) est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par l'acide fluorotitanique et l'acide fluozirconique ou leurs sels d'ammonium ou de métaux alcalins.

6.- Solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la concentration totale en titane et zirconium est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-3}$  atome-gramme par litre.

7.- Solution acide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ou les agent(s) complexant(s) des ions titane et zirconium est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par l'acide fluorhydrique, les fluorures, les acides phosphoriques condensés et leurs sels, l'eau oxygénée, les acides gluconique, citrique, lactique et éthylènediaminetétracétique et leurs sels.

8.- Solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les agent(s) complexant(s) des ions aluminium est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par les acides fluorhydrique, gluconique, heptagluconique, éthylènediaminetétracétique et leurs sels.

9.- Solution acide aqueuse selon la revendication 8, caractérisée en ce que le ou les agent(s) complexant(s) des ions aluminium est ou sont choisi(s) dans le groupe constitué par l'acide fluorhydrique, le fluorure d'ammonium et les fluorures de métaux alcalins.

10.- Solution aqueuse acide selon la revendication 9,

caractérisée en ce que la concentration en ions "fluorures libres" ajoutés est comprise entre 0,2 et 1,0 g/l.

5 11.- Solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le polyélectrolyte dispersant soluble dans l'eau est un polymère de l'acide acrylique ou de ses dérivés.

12.- Solution selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'agent régulateur de pH est l'acide nitrique ou l'ammoniaque, selon le pH propre de la solution.

10 13.- Procédé pour améliorer la résistance à la corrosion et la réceptivité aux apprêts organiques d'une surface d'aluminium ou d'alliage d'aluminium, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement d'une telle surface par la solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 15 12.

14.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre ladite surface aux traitements successifs qui consistent à :

- 1°) dégraisser avec une lessive alcaline ;  
20 2°) rincer à l'eau ;  
3°) traiter par la solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 12 ;  
4°) rincer à l'eau ;  
5°) rincer à l'eau déminéralisée.

25 15.- Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le traitement par la solution acide aqueuse s'effectue par pulvérisation, immersion ou enduction, de préférence par pulvérisation.

30 16.- Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de post-rinçage au moyen de la solution acide aqueuse utilisée pour le traitement, ou d'une autre solution selon l'une des revendications 1 à 12, légèrement diluée.

35 17.- Concentré aqueux utilisable pour constituer une solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 12 par addition d'eau et éventuellement d'un agent régulateur de pH.

18.- Application à la constitution du concentré selon

la revendication 17 des constituants de celui-ci pris seuls ou en mélanges partiels, dans les proportions imposées pour sa préparation.

19.- Utilisation de la solution acide aqueuse selon l'une des revendications 1 à 12 pour le traitement des surfaces d'aluminium ou d'alliages d'aluminium.