



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 464 733 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
27.04.2005 Bulletin 2005/17

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

(21) Numéro de dépôt: **02290376.9**

(22) Date de dépôt: **15.02.2002**

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

Verwendung eines Molybdats in einem Verfahren zur Versiegelung von anodischen Oxidschichten auf Aluminium

Use of molybdate in a process for sealing anodic oxide films formed on aluminium

(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

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

(73) Titulaire: **SOCIETE DE GALVANOPLASTIE
INDUSTRIELLE
78370 Plaisir (FR)**

(72) Inventeurs:
• **BRAULT, Claude
91470 Les Molières (FR)**
• **RICHARD, Jean Pierre
75016 Paris (FR)**
• **PAGETTI, Jacques
25000 Besancon (FR)**
• **GIGANDET, Marie Pierre
254 Audincourt (FR)**

• **MOUTARLIER, Virginie
25340 Anteuil (FR)**

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

(56) Documents cités:
**US-A- 4 225 398 US-A- 4 515 919
US-A- 5 205 922**

• **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)**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

EP 1 464 733 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

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] JP-A-02 025592 décrit un procédé de colmatage d'une couche d'oxyde d'aluminium obtenue par anodisation. Le bain de colmatage est une solution aqueuse de molybdate contenant un benzotriazole ou un tolytriazole et le molybdate utilisé peut être du Na_2MoO_4 ou K_2MoO_4 à une concentration comprise de préférence entre 500 et 5 000 ppm, c'est-à-dire 0,5 et 5 g/l. Aucune valeur de pH ni de durée d'immersion ou de taux d'hydratation n'est précisée.

[0010] 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.

[0011] 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:

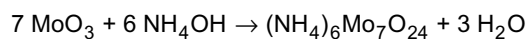
- base du bain: eau déminéralisée contenant un agent anticorrosion à base d'oxyde de molybdène (MoO_3) à raison de 1 à 5 g/l d'oxyde de molybdène,
- température du bain: 90-100 °C,
- durée d'immersion: 20-60 minutes, et
- pH du bain: 6 +/- 1,

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%.

[0012] 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).

[0013] 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.

[0014] 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'ammoniacque selon l'équation suivante:



[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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 (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%.

[0019] 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.

[0020] Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

1. Caractéristiques mesurées.

1.1. Résistance à la corrosion.

[0021] Elle est mesurée par le test du brouillard salin selon la norme ISO 9227 - NSS.

1.2. Taux d'hydratation.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] La première couche a une épaisseur de 4 à 11 μm , le total des deux premières couches une épaisseur de 14 à 29 μm , et le total des trois couches une épaisseur de 39 à 64 μm .

[0026] Un essai d'adhérence "Q + S" selon la norme ISO 2409-1976 est mesuré après 14 jours d'immersion dans l'eau.

EP 1 464 733 B1

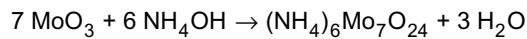
1.5. Résistance à la corrosion du système oxydation anodique chromique (OAC) + peinture.

[0027] On réalise une rayure en croix sur la protection et on laisse la pièce exposée pendant 3 000 heures.

5 2. Essais.

Premier essai:

[0028] 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 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'ammoniaque sur du MoO₃ selon l'équation



[0029] La durée d'immersion dans le bain de colmatage est de 20 minutes et la température du bain est de 97°C.

[0030] 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

[0031] 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:

[0032] 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.

55

EP 1 464 733 B1

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

[0033] 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:

[0034] 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 **[0035]** Un système de peinture a été appliqué sur deux séries d'éprouvettes:

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

55 **[0036]** Une série d'éprouvettes sert à mesurer l'adhérence de la peinture, l'autre série sert à évaluer la résistance de la corrosion.

[0037] Les résultats sont regroupés dans les deux tableaux 3 et 4 qui suivent:

EP 1 464 733 B1

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

[0038] 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.

[0039] Le taux d'hydratation, l'épaisseur de couche, la continuité de couche et les tests d'absorption de colorant sont conformes.

[0040] Le système peinture offre une adhérence parfaite avant et après immersion dans l'eau, ainsi qu'une excellente tenue au brouillard salin.

[0041] Les résultats ci-dessus montrent que le molybdène peut être utilisé comme élément de remplacement du chrome hexavalent dans des bains de colmatage.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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 B1

- 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 Patentansprüche

1. Verfahren zum Abdichten der Mikroporen durch Hydratisierung der Oxidschicht, erhalten durch Eloxierung von Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abdichtungsbad ausgeführt wird unter den folgenden Bedingungen:

- 15
- Basis des Bads: entmineralisiertes Wasser, welches ein Korrosionsschutzmittel auf der Grundlage von Molybdänoxid (MoO_3) in einer Menge von 1 bis 5 g/l Molybdänoxid enthält,
 - Temperatur des Bads: 90-100°C,
 - Eintauchdauer: 20-60 min,
 - pH des Bads: 6 +/- 1,
- 20

wobei die Dauer und die Temperatur in umgekehrter Beziehung zueinander stehen und das Verfahren einen Hydratisierungsgrad zwischen 10 und 30%, vorzugsweise zwischen 15 und 25% ermöglicht.

25 2. Verfahren zum Abdichten der Mikroporen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molybdänoxid in Salzform, vorzugsweise in Form von Natrium-, Kalium- oder Ammoniummolybdat, oder in Form eines Komplexes, vorzugsweise in Form eines Komplexes von einem oder mehreren Amin(en) und von Molybdänsäure vorliegt.

30 3. Verfahren zum Abdichten der Mikroporen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molybdänoxid in Form von Ammoniummolybdat vorliegt.

4. Verfahren zum Abdichten der Mikroporen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abdichtungsbad ausgeführt wird unter den folgenden Bedingungen:

- 35
- Basis des Bads: entmineralisiertes Wasser, welches ein Korrosionsschutzmittel auf der Grundlage von Molybdänoxid (MoO_3) in einer Menge von 3,6 g/l Molybdänoxid, 0,75 g/l Ammoniak und 3 g/l Ammoniumacetat enthält,
 - Temperatur des Bads: 97°C und
 - Eintauchdauer: 40 min.
- 40

5. Verfahren zur Herstellung von Teilen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, die eloxiert und deren Mikroporen abgedichtet sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abdichten der Mikroporen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 ausgeführt wird.

45 Claims

1. Process of sealing by hydrating the oxide layer obtained by anodizing aluminium or an aluminium alloy, **characterized in that** the sealing bath is realized under the following conditions:

- 50
- bath base: demineralized water comprising an anti-corrosion agent based on molybdenum oxide (MoO_3) in a proportion of from 1 to 5 g/l of molybdenum oxide,
 - bath temperature: 90-100°C,
 - immersion time: 20-60 minutes,
 - bath pH: 6 +/- 1,
- 55

the time and the temperature being in inverse relation and the said process allowing a degree of hydration of between 10% and 30%, preferably between 15% and 25%.

EP 1 464 733 B1

2. Process of sealing according to Claim 1, **characterized in that** the molybdenum oxide is present in salt form, preferably in the form of sodium, potassium or ammonium molybdate or in the form of a complex, preferably in the form of a complex of amine and molybdic acid.

5 3. Process of sealing according to Claim 1, **characterized in that** the molybdenum oxide is present in the form of ammonium molybdate.

10 4. Process of sealing according to Claim 1, **characterized in that** the sealing bath is realized under the following conditions:

- bath base: demineralized water comprising an anti-corrosion agent based on molybdenum oxide (MoO_3) in a proportion of from 3.6 g/l of molybdenum oxide, 0.75 g/l of ammonia and 3 g/l of ammonium acetate,
- bath temperature: 97°C, and
- immersion time: 40 minutes.

15 5. Process for producing anodized and sealed aluminium or aluminium-alloy parts, **characterized in that** the sealing is realized according to any one of Claims 1 to 4.

20

25

30

35

40

45

50

55