

(19)



(11)

EP 3 810 833 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

31.07.2024 Bulletin 2024/31

(21) Numéro de dépôt: **19742867.5**

(22) Date de dépôt: **14.06.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C25D 11/24 ^(2006.01) **C25D 11/30** ^(2006.01)
C23C 22/44 ^(2006.01) **C25D 11/02** ^(2006.01)
C25D 11/08 ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C25D 11/246; C23C 22/44; C25D 11/30;
C25D 11/026; C25D 11/08

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2019/051449

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2019/239077 (19.12.2019 Gazette 2019/51)

(54) **PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UNE PIÈCE EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM OU EN MAGNÉSIUM OU ALLIAGE DE MAGNÉSIUM**

VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES TEILS AUS ALUMINIUM ODER EINER ALUMINIUMLEGIERUNG ODER AUS MAGNESIUM ODER EINER MAGNESIUMLEGIERUNG

PROCESS FOR TREATING THE SURFACE OF A PART MADE OF ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOY OR OF MAGNESIUM OR MAGNESIUM ALLOY

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **14.06.2018 FR 1855209**

(43) Date de publication de la demande:

28.04.2021 Bulletin 2021/17

(73) Titulaire: **Liebherr-Aerospace Toulouse SAS**

31200 Toulouse (FR)

(72) Inventeurs:

- **ROSSIGNOL, Claude**
31016 Toulouse Cedex 2 (FR)
- **VIALAS, Nadia**
31016 Toulouse Cedex 2 (FR)

(74) Mandataire: **Bringer IP**

1, Place du Président Thomas Wilson
31000 Toulouse (FR)

(56) Documents cités:

WO-A1-2005/061761 WO-A1-2010/112914
WO-A1-2014/035691 CN-A- 104 294 257

EP 3 810 833 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine du traitement de surface des pièces en alliage d'aluminium ou de magnésium en vue de les protéger contre la corrosion.

[0002] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium mettant en oeuvre une composition aqueuse pour le traitement de surface. L'invention concerne également une pièce en alliage d'aluminium ou en alliage de magnésium obtenue par un tel procédé.

[0003] Les alliages d'aluminium ou de magnésium sont largement utilisés dans le domaine aéronautique pour leur faible densité et leurs bonnes propriétés mécaniques. Cependant, ils doivent être protégés par des traitements de surface pour éviter leur corrosion.

[0004] Un procédé largement utilisé à l'heure actuelle pour la protection des pièces en alliages d'aluminium, et plus généralement en alliages légers, est l'anodisation, également nommée oxydation anodique. Les pièces à traiter sont immergées, avec une contre-électrode appropriée, dans un bain contenant un électrolyte, dans lequel il est appliqué un courant anodique. Il se forme alors sur la surface de la pièce une couche protectrice, appelée couche anodique, qui est composée principalement d'oxydes et hydroxydes issus des éléments du substrat, et dans quelques cas d'éléments provenant de l'électrolyte. Cependant, les couches anodiques ne suffisent pas à elles seules à protéger efficacement les pièces contre la corrosion, car elles sont généralement poreuses, donc sensibles à la corrosion. Elles nécessitent donc d'être peintes ou colmatées. Les traitements de colmatage proposés à cet effet par l'art antérieur, et mis en oeuvre pendant de nombreuses années, utilisent du dichromate de potassium ou de sodium.

[0005] Par ailleurs, dans le cas où une conductivité électrique est requise pour la pièce, la combinaison de l'anodisation et du colmatage est remplacée par un traitement de conversion chimique. Actuellement, ce traitement est le plus généralement réalisé au moyen d'une solution à base de trioxyde de chrome, par exemple par la solution commercialisée sous le nom « Alodine 1200 » par la société Henkel. La protection anticorrosion conférée par la couche conductrice ainsi formée est moindre que celle obtenue par anodisation puis colmatage, mais elle peut aussi servir de base d'accroche pour une peinture.

[0006] Ces procédés, qu'il s'agisse de colmatage post-anodisation ou de conversion chimique, mettent classiquement en oeuvre des substances à base de chrome hexavalent, qui sont classées CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique) et qui sont aujourd'hui soumises à autorisation par la réglementation européenne REACH.

[0007] Afin de remplacer ces procédés, il a été proposé par l'art antérieur diverses solutions ne mettant pas en oeuvre de chrome hexavalent.

[0008] Concernant les procédés de colmatage des couches anodiques formées par anodisation sur la surface des pièces, qui visent à fermer les pores et rendre ainsi la couche anodique chimiquement inerte, le procédé le plus couramment utilisé à l'heure actuelle est le colmatage hydrothermal (HTS), ou colmatage à l'eau chaude (HWS). La pièce anodisée est plongée dans de l'eau bouillante ou proche de son point d'ébullition, généralement à 98 °C. La surface des pores est alors partiellement convertie en hydroxydes d'aluminium, en particulier boehmite (AlOOH) et pseudoboehmite (AlO(OH)), qui bouchent les pores et améliorent ainsi la résistance à la corrosion de la couche anodique. Les principaux inconvénients de cette solution sont une consommation énergétique élevée, ainsi que des contraintes thermiques importantes qui provoquent la formation de fissures dans la couche anodique. Un tel procédé ne permet ainsi pas d'obtenir une protection anticorrosion équivalente à celle obtenue par les solutions à base de chrome hexavalent.

[0009] De nombreux travaux se sont intéressés au développement de solutions de colmatage à base de composés chimiques non toxiques. Les procédés le plus souvent étudiés mettent en oeuvre du chrome trivalent, c'est-à-dire au degré d'oxydation +3. Il existe ainsi à ce jour sur le marché des procédés pour le colmatage ou la conversion chimique des pièces en alliage d'aluminium à base de chrome trivalent, tels que la solution commercialisée sous le nom SurTec® 650 par la société SurTec®, la solution commercialisée sous le nom Lanthane 613.3 par la société Coventya, la solution commercialisée sous le nom Metalast par la société Chemetall, ou encore la solution commercialisée sous le nom Socosurf TCS/PACS par la société Socomore.

[0010] On peut également citer par exemple le procédé de traitement de surface proposé par le document US 6,669,786, qui met en oeuvre plusieurs espèces ioniques métalliques, dont au moins une à l'état trivalent et au moins une à l'état hexavalent.

[0011] WO 2014/035691 décrit des compositions de pré-traitement comprenant un métal du groupe IIIB et/ou du groupe IVB, des fluorures libres et du molybdène.

[0012] WO 2005/061761 décrit un procédé de traitement de pièces métalliques dans lequel une pièce est mise en contact avec une première solution comprenant du titane, du zirconium ou du silicium et des fluorures, puis avec une deuxième solution comprenant du titane, du zirconium ou du silicium, des fluorures et des anions d'oxyacides de molybdène ou de tungstène.

[0013] CN 104 294 257 décrit un procédé de passivation de pièces en aluminium à l'aide d'une composition comprenant notamment du sulfate de zirconium, du fluorosilicate de sodium et du fluoroborate de sodium.

[0014] WO 2010/112914 décrit un procédé comprenant une étape d'oxydation électrolytique par plasma d'une pièce métallique suivie ou précédée d'une immersion dans une solution comprenant du fluorozirconate. et de l'acide hexafluorotitanique (H_2FeTi).

[0015] Cependant, ces procédés ne permettent pas de répondre à toutes les exigences du domaine aéronautique en termes de protection contre la corrosion. De plus, les compositions à base de chrome trivalent sont susceptibles de générer dans la couche formée sur la pièce des traces de chrome hexavalent, en particulier lorsqu'elles subissent un vieillissement en conditions humides, si bien qu'elles sont elles aussi susceptibles de présenter un risque environnemental.

[0016] La présente invention vise à remédier aux inconvénients des solutions proposées par l'art antérieur pour le traitement de surface des pièces en alliage d'aluminium ou de magnésium en vue d'en améliorer la résistance à la corrosion, notamment aux inconvénients exposés ci-avant, en proposant un procédé mettant en oeuvre une composition exempte de chrome et qui permet de se substituer aux solutions utilisant du chrome avec des performances équivalentes en termes de résistance à la corrosion conférée à la pièce traitée.

[0017] Des objectifs supplémentaires de l'invention sont que le procédé soit facile et rapide à réaliser et peu énergivore, et que la composition mise en oeuvre par le procédé soit exempte de toute substance toxique pour les organismes vivants et l'environnement en général.

[0018] L'invention vise également à ce que la capacité de résistance à la corrosion de la pièce traitée soit durable dans le temps, et que cette pièce traitée présente des propriétés d'auto-cicatrisation des défauts formés dans le revêtement présent à sa surface.

[0019] Il a maintenant été découvert par les présents inventeurs que, de manière tout à fait surprenante, de tels objectifs sont atteints par un choix combiné particulier d'un petit nombre de constituants sous forme ionique, qui lorsqu'ils sont appliqués sur la surface de la pièce à traiter, forment à la surface de cette dernière un revêtement de conversion ionique présentant une résistance à la corrosion particulièrement élevée, ceci en une seule étape, de manière très rapide, en un temps inférieur ou égal à 15 minutes, et qui plus est à température ambiante.

[0020] L'invention concerne un procédé selon la revendication 1 ainsi qu'une pièce selon la revendication 12. Ainsi, selon un premier aspect, il est proposé selon la présente invention un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium, en vue d'améliorer sa résistance à la corrosion. Ce procédé comprend une étape de traitement par oxydation de la pièce, puis une étape d'application sur la surface de la pièce, d'une composition liquide aqueuse convenant tout particulièrement pour une utilisation pour le traitement de surface d'une pièce métallique, en particulier en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium. Cette composition aqueuse contient :

- des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate $ZrFs^{2-}$,
- des ions molybdate MoO_4^{2-} ,
- et au moins un composant choisi parmi les ions lithium Li^+ et les ions permanganate MnO_4^- .

[0021] Cette composition est en outre exempte de chrome, notamment de chrome hexavalent et de chrome trivalent. On entend par là que la composition est sensiblement exempte de chrome, c'est-à-dire qu'elle ne contient pas de chrome, ou seulement à l'état de traces.

[0022] De préférence, la composition ne contient pas de chrome hexavalent, même à l'état de trace.

[0023] En ce qui concerne le chrome trivalent, on admet dans le cadre de l'invention que la composition puisse en contenir de petites quantités, par exemple inférieures à 0,01 % en poids.

[0024] Selon l'invention, le procédé de traitement de surface comprend, préalablement à l'étape d'application sur la surface de la pièce de la composition, une étape de traitement de la pièce par oxydation, notamment par oxydation micro-arc ou encore par oxydation anodique, également nommée anodisation.

[0025] La pièce traitée par le procédé selon l'invention présente en outre une couche de surface dense, et, lorsque l'étape de traitement est une étape de traitement par anodisation, les pores de la couche anodique qui ont été formés sur sa surface lors de l'anodisation sont avantageusement bouchés.

[0026] L'étape d'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce réalise alors le colmatage de la couche anodique qui a été formée lors de l'anodisation.

[0027] L'anodisation peut être réalisée selon toute méthode classique en elle-même. Toutefois, les procédés d'anodisation mettant en oeuvre du chrome, notamment du chrome hexavalent, sont préférentiellement évités dans le cadre de la présente invention, pour des raisons de sécurité environnementale évidentes.

[0028] Le procédé d'anodisation est notamment choisi parmi les procédés connus de l'homme du métier d'anodisation sulfo-tartrique, sulfo-borique, etc. Sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention les procédés d'oxydation anodique de type sulfurique (OAS), notamment les procédés permettant de former sur la pièce une couche anodique

EP 3 810 833 B1

de fine épaisseur, typiquement comprise entre 3 et 7 μm , couramment désignés par les termes d'OAS fine. Un exemple de tel procédé est notamment décrit dans le document de brevet FR 2 986 807. L'invention ne se limite cependant pas à un tel procédé et peut également s'appliquer, avec le même succès, au colmatage des couches anodiques d'épaisseur plus importante, par exemple jusqu'à 25 μm . Elle s'applique également, avec le même succès, au colmatage des couches formées en surface des substrats par la technique d'oxydation micro-arc.

[0029] A l'issue de l'étape d'anodisation, le procédé de traitement selon l'invention peut comprendre, préalablement à l'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce, une étape de rinçage de la surface de la pièce, par exemple à l'eau, et le cas échéant une étape de séchage, de telles étapes étant entièrement facultatives.

[0030] L'étape d'application de ladite composition peut être réalisée selon toute méthode classique en elle-même pour l'homme du métier. Elle est de préférence réalisée par immersion de la pièce dans un bain de la composition selon l'invention.

[0031] Autrement, elle peut être réalisée par pulvérisation, application au tampon, etc.

[0032] Pour cette étape, la température de la composition est de préférence avantageusement comprise entre 10 et 60 °C, de préférence comprise entre 15 et 30 °C, et préférentiellement comprise entre 18 et 25 °C, notamment d'environ 20 °C, et plus généralement à température ambiante. Une telle caractéristique s'avère particulièrement avantageuse en ce qui concerne les dépenses en énergie nécessaires à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, qui sont particulièrement faibles.

[0033] Dans des modes de mise en oeuvre préférés de l'invention, l'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce est réalisée pendant un temps supérieur ou égal à 5 minutes, de préférence compris entre 5 et 60 minutes, et préférentiellement compris entre 5 et 20 minutes, notamment entre 8 et 15 minutes. Là encore, une telle caractéristique s'avère particulièrement avantageuse d'un point de vue économique.

[0034] Le procédé selon l'invention permet de former sur la pièce une couche de surface présentant une résistance à la corrosion particulièrement bonne, durable, et une bonne capacité d'auto-cicatrisation.

[0035] La pièce traitée par le procédé selon l'invention présente en outre une couche de surface dense, et, lorsque l'étape de traitement est une étape de traitement par anodisation, les pores de la couche anodique qui ont été formés sur sa surface lors de l'anodisation sont avantageusement bouchés.

[0036] Dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, le procédé comprend une étape préalable de prétraitement de la pièce par dégraissage chimique et/ou décapage chimique, également nommée étape de préparation de surface.

[0037] Une telle étape préalable de préparation de surface permet avantageusement de nettoyer la surface de la pièce de ses salissures, oxydes, etc.

[0038] Le dégraissage, tout comme le décapage, peuvent être réalisés de toute manière connue de l'homme du métier.

[0039] Le dégraissage peut notamment être du type au solvant ou alcalin. Il s'agit par exemple d'un dégraissage alcalin, par trempage de la pièce, par exemple pendant 20 minutes, dans un bain aqueux de température de 60 °C par exemple, contenant les produits commercialisés sous les noms Turco® 4215 NCLT et Turco® 4215 additif, de pH 9, par exemple aux concentrations respectives de 50 g/l et 10 g/l.

[0040] Le décapage peut quant à lui aussi bien être de type acide que de type alcalin. Il s'agit par exemple d'un décapage acide, par trempage de la pièce, par exemple pendant 5 minutes, dans un bain aqueux de température de 20 °C par exemple, contenant le produit commercialisé sous le nom Turco® Smut Go NC, par exemple à la concentration de 19 % en volume.

[0041] Des rinçages, notamment à l'eau déminéralisée, et à température ambiante, peuvent être réalisés entre les différentes phases de dégraissage et de décapage, et à l'issue de cette étape préalable de traitement de surface.

[0042] L'étape d'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce du procédé de traitement de surface peut être réalisée directement après cette étape préalable de prétraitement. Elle réalise alors la conversion chimique de l'alliage d'aluminium ou de l'alliage de magnésium, pour former une couche superficielle résistante à la corrosion sur la pièce.

[0043] Dans des modes de mise en oeuvre particuliers de l'invention, le procédé de traitement de surface comprend une étape finale de rinçage de la surface de la pièce, par exemple à l'eau, et le cas échéant une étape de séchage de cette surface.

[0044] Préférentiellement, le procédé selon l'invention ne comporte, après l'étape d'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce, aucune autre étape de colmatage, notamment de colmatage à l'eau chaude.

[0045] Le procédé selon l'invention comprend une étape d'application sur la surface de la pièce d'une composition aqueuse pouvant ainsi contenir :

- des ions fluorozirconate, des ions molybdate et des ions lithium,
- ou bien des ions fluorozirconate, des ions molybdate et des ions permanganate,

- ou bien encore, préférentiellement, des ions fluorozirconate, des ions molybdate, des ions lithium et des ions permanganate.

[0046] La composition appliquée sur la pièce par un procédé selon l'invention est avantageusement utilisable, avec des performances élevées, aussi bien pour un traitement de colmatage post-anodisation ou post-oxydation micro-arc. Des performances élevées de protection contre la corrosion sont en outre obtenues aussi bien sur des pièces obtenues par laminage que sur des pièces obtenues par usinage.

[0047] Cette composition, après son application sur la surface d'une pièce à traiter, confère à cette dernière une capacité de résistance à la corrosion aussi bonne, voire meilleure, que les solutions de colmatage à l'eau chaude ou les solutions commerciales pour le colmatage ou la conversion chimique à base de chrome trivalent, qui sont proposées par l'art antérieur.

[0048] Elle confère également à la pièce des propriétés d'auto-cicatrisation de surface. A titre d'exemple, aucune piqûre de corrosion n'apparaît sur des éprouvettes rayées traitées par la composition selon l'invention, après plus de 800 heures d'exposition au brouillard salin.

[0049] En particulier, la pièce traitée par le procédé selon l'invention ne présente que très peu de piqûres de corrosion après plus de 1000 heures d'exposition au brouillard salin ; elle présente en outre un courant de corrosion, déterminé par la méthode des courbes de polarisation potentiodynamiques, qui est très faible.

[0050] On ne préjugera pas ici des mécanismes sous-tendant l'effet de tels résultats avantageux. Il résulte du traitement de la pièce par le procédé selon l'invention la formation, sur la pièce, d'une couche de surface contenant, en plus de l'aluminium ou du magnésium, du zirconium, du fluor, du molybdène, ainsi que du lithium et/ou du manganèse. Au sein de cette couche, chacun de ces éléments joue un rôle pour la protection anticorrosion, individuellement mais également surtout en synergie avec les autres éléments présents.

[0051] Il a été décrit dans la littérature des mécanismes d'action possibles de chaque constituant individuel de la composition selon l'invention.

[0052] A titre d'exemple, les ions fluorozirconate, dans lesquels un atome de zirconium est sous forme complexée avec des atomes de fluor, participeraient à former, à la surface de la pièce, une couche hydratée de Al-Zr-O-F qui augmenterait le caractère hydrophile de la surface de la pièce et l'activerait. Les ions molybdate, qui possèdent un anion hexavalent réductible qui forme un oxyde insoluble, auraient au sein de cette couche de surface une action d'inhibition de la corrosion. Les ions lithium participeraient à la formation d'un sel d'aluminate de lithium ($\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), qui colmaterait les pores dans la couche de surface de la pièce. Les ions permanganate, quant à eux, présenteraient un effet auto-cicatrisant par lixiviation de Mn^{7+} , transport par la composition et réduction sous forme insoluble de manganèse au niveau des défauts présents dans la couche de surface, pour y former des précipités intermétalliques colmatants.

[0053] Cependant, ces hypothèses individuelles ne permettent pas d'expliquer les performances importantes, en termes de résistance à la corrosion et d'auto-cicatrisation, de la couche superficielle formée sur les pièces par traitement au moyen de la composition mise en oeuvre par le procédé selon l'invention. Rien ne permettait de penser que, combinés ensemble, ces constituants permettraient d'obtenir des performances aussi élevées en un temps de traitement aussi court et qui plus est à température ambiante, c'est-à-dire à une température comprise entre 18 et 25 °C environ, sans qu'il soit besoin de chauffer ou d'apporter une quelconque énergie extérieure.

[0054] Préférentiellement, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention comprend l'une ou plusieurs, de préférence l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une concentration en ions hexafluorozirconate comprise entre 3,5 et 22 g/l, de préférence comprise entre 3,5 et 9 g/l ;
- une concentration en ions molybdate comprise entre 1,5 et 7 g/l, de préférence comprise entre 3,5 et 7 g/l ;
- une concentration en ions lithium comprise entre 0,2 et 1 g/l, de préférence comprise entre 0,4 et 1 g/l ;
- et/ou une concentration en ions permanganate comprise entre 3 et 15 g/l, de préférence comprise entre 6 et 15 g/l.

[0055] La composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention peut en outre contenir des ions cérium, de préférence au degré d'oxydation +3. Une telle caractéristique augmente davantage les performances anticorrosion de la pièce traitée, notamment par formation de précipités d'oxydes et hydroxydes de cérium sur les sites cathodiques de la surface métallique, en raison d'une forte augmentation locale du pH.

[0056] La composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention peut notamment comprendre une concentration en ions cérium comprise entre 0,01 et 0,2 g/l, de préférence comprise entre 0,05 et 0,2 g/l.

[0057] La composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient également préférentiellement des ions nitrates. Ces ions nitrates, qui jouent avantageusement un rôle d'oxydant dans ladite composition, améliorant ainsi plus encore les performances anticorrosion de la pièce traitée, peuvent par exemple être apportés dans la com-

EP 3 810 833 B1

position sous forme de sel, par exemple de sel de lithium et/ou de sel de cérium.

[0058] De manière générale, l'ensemble des ions contenus dans la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention peuvent y être apportés sous forme d'un ou plusieurs sels solubles dans l'eau.

5 **[0059]** Les cations, notamment de lithium et/ou cérium, peuvent par exemple être apportés sous forme de sulfate, persulfate, chlorure, nitrate, fluorure, acétate, carbonate, etc., ou l'un quelconque de leurs mélanges. Préférentiellement, ils sont apportés sous forme de nitrate, notamment de nitrate de lithium et/ou de nitrate de cérium.

[0060] Ainsi, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient de préférence du nitrate de lithium LiNO₃ et/ou du nitrate de cérium, en particulier de cérium au degré d'oxydation +3, Ce(NO₃)₃.

10 **[0061]** Les anions, notamment de fluorozirconate, molybdate et/ou permanganate, peuvent par exemple être apportés dans la composition sous forme d'un ou plusieurs sels d'un ou plusieurs métaux alcalins, par exemple sous forme d'un sel de potassium ou de sodium, ou leur mélange.

[0062] Ainsi, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention peut par exemple contenir l'un ou plusieurs des sels suivants :

15 - hexafluorozirconate de potassium K₂ZrF₆

- molybdate de sodium Na₂MoO₄

20 - permanganate de potassium KMnO₄.

[0063] La composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention peut par exemple comprendre au moins une, de préférence plusieurs, et préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

25 - une concentration comprise entre 5 et 30 g/l, de préférence entre 5 et 12 g/l de sel(s) de fluorozirconate, par exemple de fluorozirconate de potassium K₂ZrF₆ ;

- une concentration comprise entre 2,5 et 10 g/l, de préférence entre 5 et 10 g/l de sel(s) de molybdate, par exemple de molybdate de sodium Na₂MoO₄, 2H₂O ;

30 - une concentration comprise entre 2 et 8 g/l, de préférence entre 4 et 8 g/l de sel(s) de lithium, par exemple de nitrate de lithium LiNO₃ ; et/ou une concentration comprise entre 4 et 19 g/l, de préférence entre 9 et 19 g/l de sel(s) de permanganate, par exemple de permanganate de potassium KMnO₄ ;

35 - et/ou, le cas échéant, une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 g/l, de préférence entre 0,2 et 0,5 g/l de sel(s) de cérium, par exemple de nitrate de cérium Ce(NO₃)₃, 6H₂O.

[0064] Ces concentrations sont les concentrations totales des sel(s) concernés.

[0065] Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient l'une des combinaisons de constituants suivantes :

40 - des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate, notamment sous forme de sel de potassium ; des ions molybdate, notamment sous forme de sel de sodium ; et des ions lithium, notamment sous forme de nitrate de lithium. Elle peut par exemple contenir essentiellement ces constituants, en solution dans l'eau ;

45 - des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate, notamment sous forme de sel de potassium ; des ions molybdate, notamment sous forme de sel de sodium ; des ions lithium, notamment sous forme de nitrate de lithium ; et des ions cérium, notamment sous forme de nitrate de cérium. Elle peut par exemple contenir essentiellement ces constituants, en solution dans l'eau ;

50 - des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate, notamment sous forme de sel de potassium ; des ions molybdate, notamment sous forme de sel de sodium ; et des ions permanganate, notamment sous forme de sel de potassium. Elle peut par exemple contenir essentiellement ces constituants, en solution dans l'eau ;

55 - des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate, notamment sous forme de sel de potassium ; des ions molybdate, notamment sous forme de sel de sodium ; des ions permanganate, notamment sous forme de sel de potassium ; et des ions cérium, notamment sous forme de sel de cérium. Elle peut par exemple contenir essentiellement ces constituants, en solution dans l'eau.

EP 3 810 833 B1

[0066] Une composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient de préférence, en solution dans l'eau :

- un sel de fluorozirconate, par exemple de l'hexafluorozirconate de potassium,
- un sel de molybdate, par exemple du molybdate de sodium,
- un sel de lithium, par exemple du nitrate de lithium,
- un sel de permanganate, par exemple du permanganate de potassium,
- et, le cas échéant, un sel de cérium, par exemple du nitrate de cérium.

[0067] Préférentiellement, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient essentiellement les cinq constituants énumérés ci-dessus.

[0068] On entend dans la présente description, par l'expression « contient essentiellement », le fait que la composition contient uniquement ces composants, ou qu'elle contient également d'autres composants, mais uniquement à l'état de traces, en quantités non opérantes, c'est-à-dire n'ayant aucun effet sur l'alliage d'aluminium ou de magnésium constituant la pièce traitée ou sur la couche superficielle formée à la surface de cette dernière, préalablement à l'application de la composition selon l'invention sur cette surface, par anodisation ou autre oxydation, ou lors de cette application.

[0069] Préférentiellement, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention est sensiblement exempte d'un ou plusieurs, et de préférence la totalité, des composants suivants :

- ions phosphates
- vanadium,
- et/ou peroxyde d'hydrogène.

[0070] En outre et de préférence, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention ne contient sensiblement pas, outre les ions fluorozirconate, d'autres ions contenant du fluor. En particulier, elle est sensiblement exempte de toute substance susceptible de libérer des ions fluorure dans la composition, par exemple de fluorure d'ammonium, d'acide tétrafluoroborique, etc.

[0071] On entend dans la présente description, par sensiblement exempte, que la composition est exempte du composé, ou qu'elle le contient seulement à l'état de traces, dans des quantités inopérantes pour l'application visée.

[0072] Le pH de la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention est préférentiellement compris entre 3 et 7, de préférence compris entre 4 et 6,5, et préférentiellement entre environ 5 et environ 6.

[0073] Selon un autre aspect de l'invention, un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium comprend une étape d'application sur la surface de ladite pièce d'une composition aqueuse comprenant essentiellement un ou plusieurs sel(s) de fluorozirconate et un ou plusieurs sel(s) de molybdate.

[0074] Un autre aspect de l'invention concerne une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium obtenue par un procédé de traitement de surface selon l'invention.

[0075] Cette pièce est revêtue d'une couche de surface présentant une résistance particulièrement élevée à la corrosion ainsi que des propriétés d'auto-cicatrisation. Cette couche de surface contient de l'aluminium ou du magnésium ; ainsi que du zirconium, du fluor et du molybdène ; et ainsi que du lithium et/ou du manganèse. Elle peut également contenir du cérium.

[0076] Cette couche de surface est dense et elle contient des agrégats sphéroïdaux uniformément ordonnés.

[0077] Lorsque l'étape d'application de la composition sur la surface de la pièce est réalisée après une étape d'anodisation, les pores de la couche anodique qui a été formée par anodisation sont en outre avantageusement obturés. L'étape d'application de la composition selon l'invention sur la surface de la pièce augmente l'épaisseur de la couche anodique d'environ 0,1 à 2 μm , en fonction de la composition exacte mise en oeuvre.

[0078] Par ailleurs, rien n'empêche d'appliquer l'une des compositions mise en oeuvre par un procédé selon l'une des variantes de réalisation de l'invention décrites ci-dessus, lors d'un traitement de conversion chimique, directement sur des pièces non préalablement traitées par anodisation.

[0079] Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en oeuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 4, dans lesquelles :

EP 3 810 833 B1

- la figure 1 montre des photographies d'éprouvettes respectivement laminée (a/) et usinée (b/), en alliage d'aluminium, anodisées et colmatées conformément à l'invention par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium, permanganate et cérium (C4), après 750 h d'exposition au brouillard salin ;
- 5 - la figure 2 montre des micrographies d'analyse par microscopie électronique à balayage d'éprouvettes en alliage d'aluminium anodisées et colmatées conformément à l'invention, a/ par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate et lithium (C1), b/ par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium et permanganate (C2), c/ par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium et cérium (C3), d/ par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium, permanganate et cérium (C4) ; sur cette figure, pour chaque éprouvette, est représentée à gauche l'image obtenue en mode électrons rétrodiffusés et à droite l'image en mode électronique secondaire ;
- 10 - la figure 3 montre une photographie d'une éprouvette laminée en alliage d'aluminium, anodisée et colmatée conformément à l'invention par une composition aqueuse contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium, permanganate et cérium, et marquée selon un motif en X par une pointe de Van Laar ;
- 15 - et la figure 4 montre des micrographies d'analyse par microscopie électronique à balayage d'éprouvettes en alliage d'aluminium anodisées et colmatées, et marquées selon un motif en X par une pointe de Van Laar, avant exposition au brouillard salin (a/), et après 816 h d'exposition au brouillard salin, respectivement après un colmatage par une composition aqueuse appliquée par le procédé conforme à l'invention contenant des ions fluorozirconate, molybdate, lithium, permanganate et cérium (b/) et après un colmatage par une composition aqueuse contenant uniquement des ions fluorozirconate (c/ et d/, à différents grossissements).
- 20

EXEMPLE 1

- 25 **[0080]** Des éprouvettes en alliage d'aluminium AA2024 (de composition suivante : 1,2 à 1,8 % Mg, 0,3 à 0,9 % Mn, max. 0,5 % Fe, 3,8 à 4,9 % Cu, max. 0,25 % Zn, max. 0,1 % Cr, max. 0,15 % Ti, Al pour le % restant), laminé ou usiné, de dimensions 25x100x3 mm (pour les caractérisations microstructurales) et 150x80x3 mm (pour les essais au brouillard salin) ont été traitées par le procédé conforme à la présente invention selon les conditions opératoires suivantes.
- 30 **[0081]** Les éprouvettes ont tout d'abord été soumises à des étapes de préparation de surface. A cet effet, elles ont été successivement trempées dans les bains ci-après :
 - bain aqueux contenant du Turco® 4215 NCLT 50 (50 g/l) et Turco® 4215 additive pH 9 (10 g/l), à 60 °C, pendant 20 min (dégraissage alcalin)
 - 35 - eau déminéralisée à température ambiante pendant 5 min (rinçage)
 - bain aqueux contenant du Turco® Smut Go NC (19 % v/v), à 20 °C, pendant 5 min (décapage)
 - 40 - eau déminéralisée à température ambiante pendant 5 min (rinçage).
- [0082]** Les éprouvettes ont ensuite été soumises à un traitement d'oxydation anodique sulfurique, de manière classique en elle-même, selon les paramètres suivants :
 - 45 - bain électrolytique aqueux d'acide sulfurique à 200 g/l
 - durée 21,33 min
 - température du bain 19 °C
 - 50 - montée en tension à une vitesse de 3 V/min, jusqu'à une valeur plateau de 16 V, et maintien à cette valeur plateau pendant 16 min.
- [0083]** A l'issue de ces étapes, on a obtenu une couche anodique sur la surface des éprouvettes.
- 55 **[0084]** Les éprouvettes ont ensuite été soumises à un traitement de colmatage conformément à la présente invention. Pour cela, elles ont été immergées dans la composition aqueuse suivante :

EP 3 810 833 B1

- K ₂ ZrF ₆	25 g/l
- Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O	5 g/l
- LiNO ₃	4 g/l
- KMnO ₄	9,5 g/l
- Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	0,1 g/l

5

- 10 **[0085]** Le pH de cette composition est égal à 6.
[0086] Certaines éprouvettes ont été traitées par la même composition, mais dépourvue de Ce(NO₃)₃ (« sans Ce »).
[0087] Les températures et durées de traitement sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.
[0088] A l'issue de ces étapes, on a obtenu sur la surface des éprouvettes une couche d'épaisseur indiquée dans le tableau 1 ci-après.
15 **[0089]** Après colmatage, les éprouvettes ont été directement, c'est-à-dire sans rinçage, été exposées au brouillard salin pendant 750 ou 1176 h, à une température entre 15 et 25 °C, selon les conditions conformes à la norme NF EN ISO 9227.
[0090] Chaque ensemble de conditions a été réalisé en triplicat.
[0091] A titre d'exemple comparatif, des éprouvettes ont été soumises à colmatage au moyen du procédé à base de chrome trivalent commercialisé sous la dénomination SurTec® 650.
20 **[0092]** Les résultats obtenus, s'exprimant en nombres de piqûres observées sur la surface de l'éprouvette après l'exposition au brouillard salin, sont montrés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 - résultats d'un test d'exposition au brouillard salin pour des pièces en alliage d'aluminium anodisées et colmatées

25

Echantillon	Température (°C)	Durée (min)	Epaisseur de couche (□m)	Nombre de piqûres après 750 h	Nombre de piqûres après 1176 h
AA2024 laminé	50	8	6/6,2/6,1	6/7/7	10/6/10
AA2024 laminé	ambiante	8	6,3/6,2/5,6	1/1/1	1/2/2
AA2024 laminé	ambiante	8	5,3/5,5/5,4	1/1/1	1/1/1
AA2024 usiné	50	40	/	3/5/3	/
AA2024 usiné	ambiante	8	5,2/5,3/5,2	1/1/1	1/1/1
AA2024 usiné	ambiante	8	7,2/7,4/7,4	1/1/1	1/1/1
AA2024 usiné - « sans Ce »	50	8	5,6/3,8/3,5	0/0/1	0/1/3
AA2024 laminé - SurTec® 650	ambiante	8	4,2/3,0/2,5	1/1/0	/
AA2024 usiné - SurTec® 650	ambiante	8	4,6/4,9/5,9	3/3/3	/

45

- [0093]** Comme on peut le constater, on obtient pour toutes les conditions testées une protection très satisfaisante des éprouvettes contre la corrosion. Des résultats particulièrement bons sont avantageusement obtenus pour le traitement avec cérium à température ambiante : au bout de 8 min seulement, la tenue des éprouvettes à la corrosion est particulièrement bonne, ceci tant pour les éprouvettes laminées, que pour celles qui ont été usinées dans la masse. Elle est en particulier similaire, et même meilleure pour les éprouvettes usinées, à celle obtenue par le procédé commercial SurTec® 650 à base de chrome proposé par l'art antérieur.
50

EXEMPLE 2

- 55 **[0094]** Des éprouvettes en alliage d'aluminium AA2024, laminées, de dimensions 25x10x1 mm, ont été soumises à des étapes de préparation de surface puis d'anodisation comme décrit dans l'exemple 1 ci-avant.
[0095] Ces éprouvettes ont ensuite été colmatées au moyen des compositions appliquées par un procédé selon l'invention et décrites dans le tableau 2 (C1 à C4).

EP 3 810 833 B1

[0096] À titre d'exemples comparatifs, des éprouvettes similaires ont été colmatées au moyen de compositions non conformes à l'invention, également décrites dans le tableau 2 (Comp1 et Comp2).

[0097] Certaines éprouvettes n'ont subi aucun traitement de colmatage après l'anodisation (Comp).

[0098] Les conditions de colmatage ont été de 15 min à température ambiante (c'est-à-dire environ 21 °C).

[0099] A l'issue du traitement de colmatage, les éprouvettes ont été rincées à l'eau et séchées à 60 °C pendant 10 min.

[0100] L'épaisseur de la couche qui a été formée sur leur surface est indiquée dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 - Compositions de colmatage mises en oeuvre

Compositio n	K ₂ ZrF ₆ (g/l)	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O (g/l)	LiNO ₃ (g/l)	KMnO ₄ (g/l)	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (g/l)	pH	Epaisseu r (□m)
C1	12	10	8	-	-	6,0 4	6,9
C2	12	10	8	19	-	5,3 4	5,9
C3	12	10	8	-	0,2	5,9 1	6,8
C4	12	10	8	19	0,2	5,9 4	6,2
Comp1	12	-	-	19	-	3,9 6	5,8
Comp2	-	10	-	19	-	8,4 4	5,2

[0101] Les éprouvettes ont été soumises aux tests suivants.

Test de tenue au brouillard salin

[0102] Ce test a été réalisé comme décrit dans l'exemple 1 ci-avant, pendant 750 h, pour les éprouvettes traitées par la composition C4 selon l'invention. Après 750 h d'exposition au brouillard salin, on n'observe que très peu de piqûres de corrosion à la surface des éprouvettes, comme on peut l'observer sur les photographies montrées sur la figure 1.

[0103] Pour ces éprouvettes, on constate en moyenne l'apparition de 3 piqûres de corrosion par dm² après 750 h d'exposition au brouillard salin.

[0104] Des résultats similaires sont obtenus pour des éprouvettes du même alliage et de mêmes dimensions, obtenues par usinage.

Test électrochimique

[0105] La technique mise en oeuvre pour caractériser le comportement des éprouvettes traitées vis-à-vis de la corrosion est celle des courbes de polarisation. Les courbes anodique et cathodique ont été obtenues sur des échantillons différents pour chacune des compositions de colmatage étudiées.

[0106] A cet effet, il a été mis en oeuvre une cellule thermostatée à 3 électrodes standard. Le milieu était une solution de NaCl à 0,1 M dans l'eau, pH 5,67. Les mesures ont été réalisées à 25 °C. La contre-électrode était en platine et l'électrode de référence en argent / chlorure d'argent / chlorure de potassium 3M (E(Ag/AgCl) = +0,210 V vs électrode standard à hydrogène).

[0107] Les courbes de polarisation potentiodynamiques anodique et cathodique ont été obtenues par un potentiostat/galvanostat Gamry, avec une vitesse de balayage de potentiel de 0,5 mV/s.

[0108] L'enregistrement des courbes potentiodynamiques a été réalisé à partir du potentiel du circuit ouvert (E_{ocp}), mesuré en absence de courant externe tant dans les directions anodique que cathodique. Des échantillons individuels ont été utilisés pour chaque courbe potentiodynamique enregistrée. Le potentiel de circuit ouvert des échantillons étudiés a été établi par mesure directe de la fonction "E_{ocp-τ}" par rapport à la même électrode de référence après immersion dans la solution de NaCl 0,1 M jusqu'à 15 min. Les valeurs du courant de corrosion i_{corr} ont été déterminées par extrapolation de Tafel de la région linéaire des courbes de polarisation anodiques au potentiel de corrosion E_{corr}.

[0109] Pour l'exemple comparatif non colmaté Comp, on a ainsi obtenu un courant de corrosion i_{corr} = 6.10⁻⁸ A.cm⁻². La comparaison des courbes potentiodynamiques anodique et cathodique obtenues pour les éprouvettes avant et après

leur anodisation a montré que la couche anodique formée est une barrière efficace pour la réaction cathodique ainsi que pour la réaction anodique du processus de corrosion.

[0110] Concernant les éprouvettes colmatées, les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 3 ci-après.

5 Tableau 3 - paramètres électrochimiques d'éprouvettes en alliage d'aluminium anodisées et colmatées

Composition	E_l (V vs SSC)	E_{corr} (V vs SSC)	i_{corr} (A.cm ⁻²)
C1	-0,759	-0,852	4.10 ⁻⁹
C2	-1,006	-0,986	1.10 ⁻⁸
C3	-0,877	-0,883	5.10 ⁻⁸
Comp2	-0,656	-0,639	≥ 6.10 ⁻⁸

[0111] SSC désigne l'électrode d'argent standard, E_{corr} désigne le potentiel de corrosion et i_{corr} désigne le courant de corrosion.

[0112] On constate que pour toutes les compositions appliquées par le procédé conforme à l'invention et testées, le courant de corrosion est inférieur à celui obtenu pour l'exemple comparatif non colmaté, ainsi que pour l'exemple comparatif non conforme à l'invention Comp2. Des résultats particulièrement bons sont obtenus pour les compositions appliquées par le procédé selon l'invention C1 et C2.

[0113] Des résultats similaires sont obtenus pour des éprouvettes du même alliage et de mêmes dimensions, obtenues par usinage.

25 **Microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)**

[0114] La morphologie, la structure et la composition de surface des éprouvettes colmatées ont été examinées par microscopie électronique à balayage (SEM) à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM 6390 (Japon) équipé d'un système de balayage ultra-haute résolution (ASID-3D), dans les conditions d'image électronique secondaire (SEI), et d'électrons rétrodiffusés (BEI). Le microscope électronique était équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie Oxford Instruments INCA x-sight, qui permet de réaliser des analyses par rayons X par microsonde EDX des échantillons étudiés en un point fixe.

[0115] Les résultats obtenus par l'analyse EDX sont indiqués dans le tableau 4 ci-après, pour le spectre intégral, avec une amplification de x500. Pour chaque élément, la teneur est indiquée en % en poids. Il est à noter que cette technique ne permet pas de détecter la présence de lithium et de cérium dans la couche superficielle de la pièce.

40 Tableau 4 - Analyse EDX d'éprouvettes en alliage d'aluminium anodisées et colmatées

Composition	C1	C2	C3	C4	Comp1	Comp2	Comp
Al	8,5	15,0	12,0	18,4	3,3	74,8	94,2
Cu	0,4	-	-	0,4	-	0,8	3,8
Mg	-	-	-	0,2	-	1,1	1,5
Mn	-	nd	-	nd	nd	nd	0,5
Zr	17,1	18,8	18,2	16,8	45,7	-	-
F	47,0	46,5	48,6	41,5	35,4	-	-
Mo	2,3	nd	nd	nd	-	5,4	-
S	-	1,1	1,4	1,3	-	9,4	-
K	17,9	18,7	14,8	16,3	15,7	nd	-
Na	6,7	nd	5,1	5,2	-	nd	-

55 nd indique un élément présent mais de quantité non déterminée

[0116] La figure 2 montre les micrographies obtenues par SEM pour les éprouvettes traitées avec les compositions

EP 3 810 833 B1

appliquées par le procédé conforme à l'invention C1 (en a/), C2 (en b/), C3 (en c/) et C4 (en d/).

[0117] Comme on peut le voir, l'éprouvette traitée avec la composition C1 (a/) est caractérisée par une couche de surface dense avec une structure sphéroïdale symétriquement ordonnée. L'analyse intégrale à partir d'une surface "large" a établi la présence de zirconium, fluor et molybdène.

[0118] L'éprouvette traitée avec la composition C2 (b/) est recouverte d'une couche de surface dense. Elle contient également des agglomérats sphéroïdaux uniformes contenant notamment du zirconium, du fluor, du manganèse et du molybdène.

[0119] L'éprouvette traitée avec la composition C3 (c/) est elle aussi recouverte d'une couche dense d'agglomérats sphéroïdaux de deux ordres de taille différents, et de composition chimique différente. L'analyse EDX intégrale d'une surface « large » a notamment établi la présence de zirconium, fluor et molybdène.

[0120] Pour l'éprouvette traitée avec la composition C4 (d/), la morphologie de surface est également une couche de surface dense contenant des agglomérats sphéroïdaux, et contenant notamment du zirconium, du fluor, du manganèse et du molybdène.

[0121] Des résultats similaires sont obtenus pour des éprouvettes du même alliage et de mêmes dimensions, obtenues par usinage.

EXEMPLE 3

[0122] Des éprouvettes laminées en alliage d'aluminium AA2024, de dimensions 150x80x3 mm ont été traitées par le procédé conforme à la présente invention décrit dans l'exemple 1 ci-dessus, mais avec la composition aqueuse selon l'invention suivante :

- K ₂ ZrF ₆	12 g/l
- Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O	10 g/l
- LiNO ₃	8 g/l
- KMnO ₄	19 g/l
- Ce(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	0,2 g/l

[0123] Le pH de cette composition est de 5,82 (mesuré à 19,9 °C).

[0124] Les conditions de traitement avec cette composition sont les suivantes : 19 °C, 15 min.

[0125] A l'issue du traitement, après un rinçage à l'eau et un séchage à 60 °C, les éprouvettes sont marquées, selon un motif en X, conformément à la norme ISO 17872, au moyen d'une pointe de Van Laar en carbure de tungstène. Les marques sont réalisées en profondeur, de sorte à pénétrer entièrement la couche de surface, jusqu'à atteindre l'alliage métallique de base constituant l'éprouvette.

[0126] Une photographie d'une éprouvette ainsi marquée est montrée sur la [figure 3](#). La [figure 4](#) montre, en a/, une micrographie d'analyse par microscopie électronique à balayage d'une zone marquée.

[0127] A titre comparatif, il est également réalisé des éprouvettes marquées après anodisation et traitement de colmatage au moyen d'une composition aqueuse contenant uniquement du K₂ZrF₆ à la concentration de 12 g/l.

[0128] Les éprouvettes ainsi marquées sont soumises à un test d'exposition au brouillard salin pendant 816 h, à une température entre 15 et 25 °C, selon les conditions conformes à la norme NF EN ISO 9227.

[0129] Les résultats obtenus, pour chaque condition testée, sont montrés sur la [figure 4](#), en b/ pour une éprouvette traitée au moyen de la composition appliquée par le procédé selon l'invention, et en c/ et d/, à différents grossissements, pour une éprouvette traitée par la composition comparative contenant uniquement de l'hexafluorozirconate de potassium.

[0130] Comme on peut le constater sur cette figure, à l'issue du test d'exposition au brouillard salin, on observe pour l'éprouvette traitée par la composition comparative, contenant uniquement de l'hexafluorozirconate de potassium, des piqûres de corrosion dans les marques formées sur l'éprouvette (dont des exemples sont indiqués par un encadrement en c/ et d/ sur la figure). Au contraire, on n'observe aucune piqûre de corrosion pour l'éprouvette traitée conformément à la présente invention, et des défauts occasionnés par le marquage ont même été réparés. Ceci démontre clairement l'efficacité de la composition mise en oeuvre par le procédé selon l'invention pour la protection des pièces contre la corrosion, et un effet auto-cicatrisant de cette composition : les défauts induits sur la surface de la pièce sont avantageusement efficacement réparés.

[0131] Des résultats similaires sont obtenus pour des éprouvettes du même alliage et de mêmes dimensions, obtenues par usinage.

Revendications

5 1. Procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium, ledit procédé comprenant :

- une étape de traitement par oxydation de ladite pièce choisie parmi une étape de traitement par anodisation et une étape d'oxydation micro-arc,

10 ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comprend, après ladite étape de traitement par oxydation :

- une étape d'application sur la surface de ladite pièce d'une composition aqueuse exempte de chrome et contenant :

- des ions fluorozirconate,
- des ions molybdate,
- et au moins un composant choisi parmi les ions lithium et les ions permanganate,

20 ladite composition aqueuse étant sensiblement exempte, outre lesdits ions fluorozirconate, de toute substance susceptible de libérer des ions fluorure dans la composition.

25 2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite étape d'application est réalisée par immersion de ladite pièce dans un bain de ladite composition aqueuse.

30 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse appliquée lors de l'étape d'application présente une température comprise entre 10 et 60 °C.

35 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ladite application est réalisée pendant un temps supérieur ou égal à 5 minutes, de préférence compris entre 5 et 20 minutes.

40 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant en outre une étape préalable de prétraitement de ladite pièce par dégraissage et/ou décapage chimiques.

45 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse contient des ions lithium et des ions permanganate.

50 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse contient des ions cérium.

55 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse contient des ions nitrate.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse contient du nitrate de lithium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse présente un pH compris entre 3 et 7.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ladite composition aqueuse contient au moins une des concentrations suivantes :

- entre 5 et 30 g/l de sel de fluorozirconate,
- entre 2,5 et 10 g/l de sel de molybdate,
- entre 2 et 8 g/l de sel de lithium,
- entre 4 et 19 g/l de sel de permanganate,
- et/ou, entre 0,1 et 0,5 g/l de sel de cérium.

12. Pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel ladite étape de traitement par oxydation est une anodisation de type sulfurique (OAS), ladite pièce étant revêtue d'une couche de surface contenant de l'aluminium

ou du magnésium, et contenant au moins du zirconium, du fluor, du molybdène, du lithium et du manganèse, et comprenant une couche anodique présentant une épaisseur comprise entre 3 et 7 μm .

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Teils gefertigt aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung oder aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung, wobei das Verfahren umfasst:

10 - einen Schritt der Oxidationsbehandlung des besagten Teils, ausgewählt aus einem Schritt der Anodisierungsbehandlung und einem Schritt der Mikrobogenoxidation,

wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es nach dem Schritt der Oxidationsbehandlung umfasst:

15 - einen Schritt des Aufbringens einer wässrigen Zusammensetzung auf die Oberfläche des Teils, die frei von Chrom ist und die enthält:

- Fluorzirkonat-Ionen,
- Molybdat-Ionen,
- 20 - und mindestens eine Komponente, ausgewählt aus Lithium- und Permanganat-Ionen,

wobei die wässrige Zusammensetzung zusätzlich zu den Fluorzirkonat-Ionen im Wesentlichen frei von jeder Substanz ist, die Fluorid-Ionen in die Zusammensetzung freisetzen kann.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt des Auftragens durch Eintauchen des Teils in ein Bad mit der wässrigen Zusammensetzung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung, die während des Aufbringungsschritts aufgebracht wird, eine Temperatur zwischen 10 und 60°C aufweist.

30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anwendung über einen Zeitraum von mehr als oder gleich 5 Minuten, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Minuten, durchgeführt wird.

35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, welches zudem einen Vorbehandlungsschritt umfasst, bei dem das Teil durch chemisches Entfetten und/oder Beizen vorbehandelt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung Lithium-Ionen und Permanganat-Ionen enthält.

40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung Cer-Ionen enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung Nitrat-Ionen enthält.

45 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung Lithiumnitrat enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert zwischen 3 und 7 aufweist.

50 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung mindestens eine der folgenden Konzentrationen enthält:

- zwischen 5 und 30 g/l Fluorzirkonat-Salz,
- 55 - zwischen 2,5 und 10 g/l Molybdat-Salz,
- zwischen 2 und 8 g/l Lithium-Salz,
- zwischen 4 und 19 g/l Permanganat-Salz,
- und/oder zwischen 0,1 und 0,5 g/l Cer-Salz.

- 5 12. Teil aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung oder aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung, erhalten durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Schritt der Oxidationsbehandlung eine Anodisierung vom Schwefeltyp (OAS) ist, worin das Teil mit einer Oberflächenschicht beschichtet ist, die Aluminium oder Magnesium enthält und mindestens Zirkonium, Fluor, Molybdän, Lithium und Mangan enthält und eine anodische Schicht mit einer Dicke zwischen 3 und 7 μm aufweist.

Claims

- 10 1. Method for the surface treatment of a part made from aluminum or aluminum alloy or from magnesium or magnesium alloy, said method comprising:
- a step of oxidation treatment of said part selected from a step of anodization treatment and a step of micro-arc oxidation,
- 15 said method being **characterized in that** it comprises after said step of oxidation treatment:
- a step of applying, to the surface of said part, an aqueous composition free of chromium and containing:
- 20
 - fluorozirconate ions,
 - molybdate ions,
 - and at least one component selected from lithium ions and permanganate ions,
- 25 said aqueous composition being substantially free, in addition to said fluorozirconate ions, of any substance capable of releasing fluoride ions into the composition.
- 30 2. Method according to claim 1, **characterized in that** said application step is carried out by immersing said part in a bath of said aqueous composition.
- 35 3. Method according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** said aqueous composition applied during the application step has a temperature of between 10 and 60°C.
4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** said application is carried out for a time greater than or equal to 5 minutes, preferably between 5 and 20 minutes.
- 40 5. Method according to one of claims 1 to 4, further comprising a preliminary step of pretreating said part by chemical degreasing and/or pickling.
- 45 6. Method according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** said aqueous composition contains lithium ions and permanganate ions.
7. Method according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** said aqueous composition contains cerium ions.
8. Method according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** said aqueous composition contains nitrate ions.
- 50 9. Method according to claim 8, **characterized in that** said aqueous composition contains lithium nitrate.
10. Method according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** said aqueous composition has a pH of between 3 and 7.
- 55 11. Method according to one of claims 1 to 10, **characterized in that** said aqueous composition contains at least one of the following concentrations:
- between 5 and 30 g/l of fluorozirconate salt,
 - between 2.5 and 10 g/l of molybdate salt,
 - between 2 and 8 g/l of lithium salt,
 - between 4 and 19 g/l of permanganate salt,
 - and/or between 0.1 and 0.5 g/l of cerium salt.

EP 3 810 833 B1

12. Part made from aluminum or aluminum alloy or from magnesium or magnesium alloy obtained by a method according to one of claims 1 to 11 in which said oxydation treatment step is an anodization of the sulphuric type (OAS), said part being coated with a surface layer containing aluminium or magnesium, and containing at least zirconium, fluorine, molybdenum, lithium and manganese, and comprising an anodic layer having a thickness of between 3 and 7 μm .

5

10

15

20

25

30

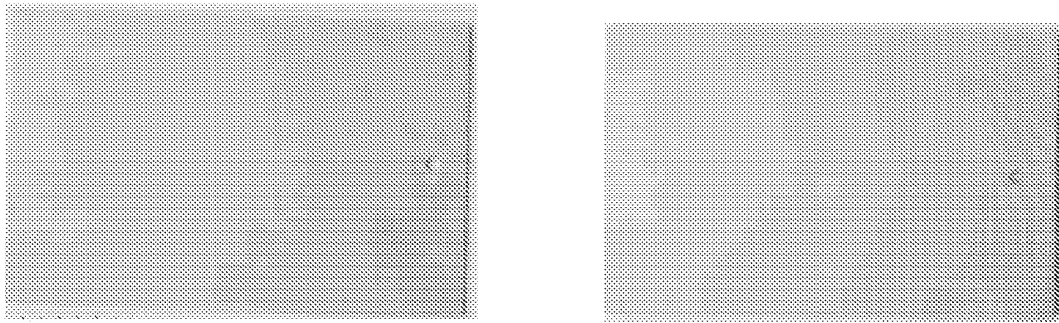
35

40

45

50

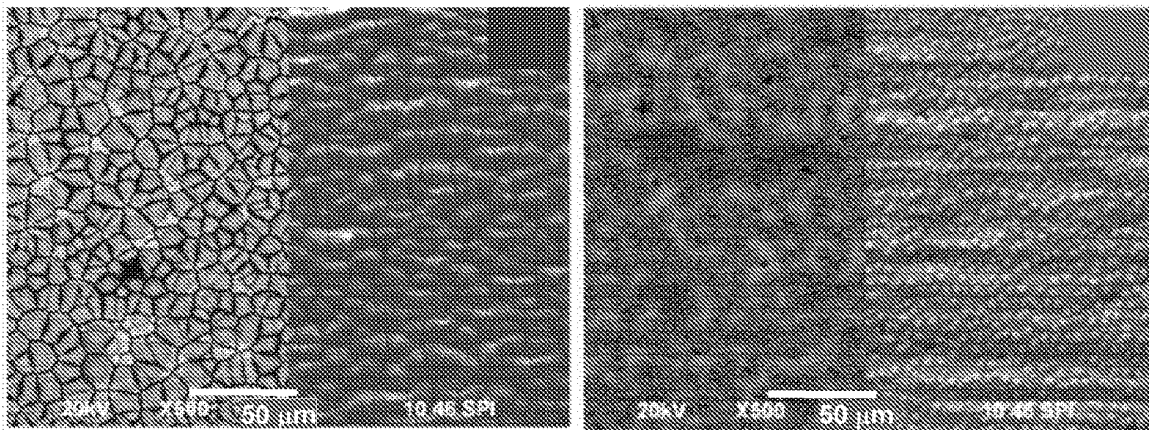
55



a/

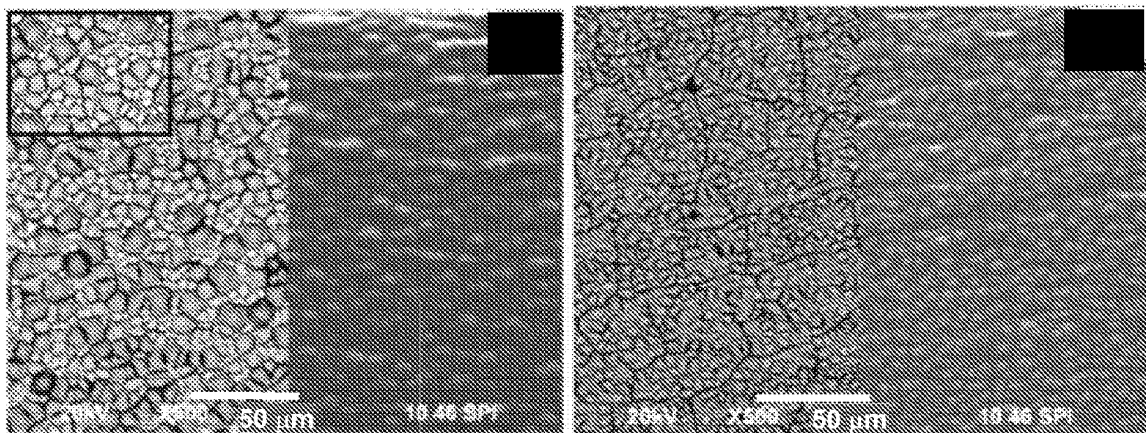
b/

FIG 1



a/

b/

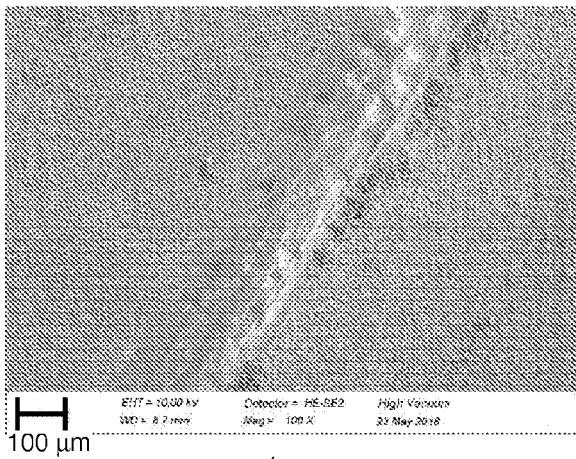
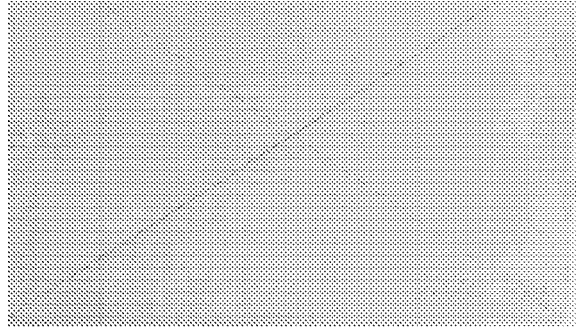


c/

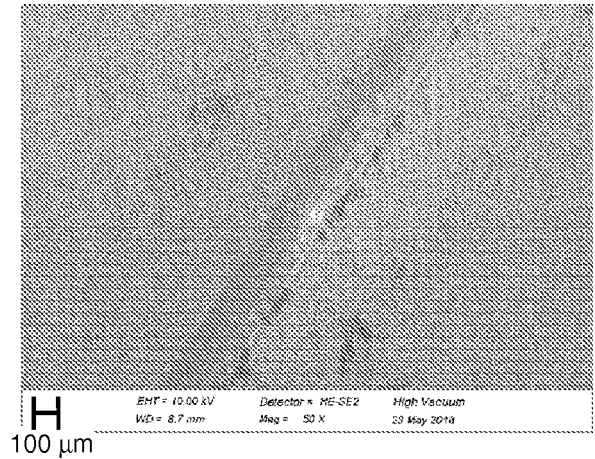
d/

FIG 2

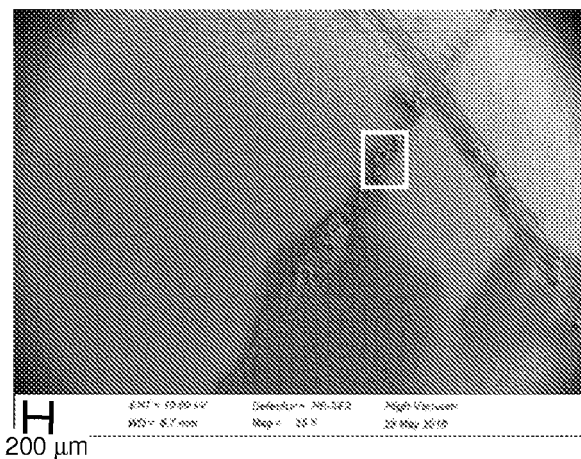
FIG 3



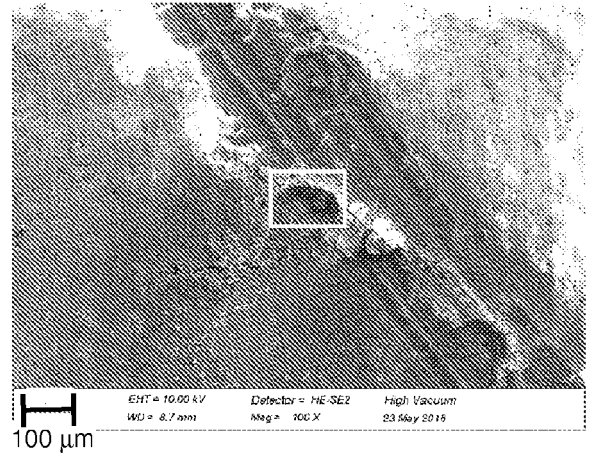
a/



b/



c/



d/

FIG 4

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 6669786 B **[0010]**
- WO 2014035691 A **[0011]**
- WO 2005061761 A **[0012]**
- CN 104294257 **[0013]**
- WO 2010112914 A **[0014]**
- FR 2986807 **[0028]**