

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 149 024

②1 N° d'enregistrement national : **23 05282**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 25 D 11/24 (2023.01)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.05.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.11.24 Bulletin 24/48.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : LAG2M SAS — FR et SAS INEOSURF SAS — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BALSARIN Marion, FRAYRET Jérôme et MOULS Benjamin.

⑦3 Titulaire(s) : LAG2M SAS, SAS INEOSURF SAS.

⑦4 Mandataire(s) : BRINGER IP.

⑤4 Composition de colmatage de pièces en aluminium et ses alliages.

⑤7 Composition de colmatage pour le traitement de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, comprenant, en solution aqueuse:

- un sel de silicate,
- un organosilane fonctionnel appartenant à la famille des alcoxy-silanes de formule:

(R1-O)₃ - Si - R2 (I) ou (R1-O)₃ - Si - (CH₂)_n - O - R2 (II)

dans laquelle R1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone; n est un entier pouvant prendre les valeurs de 0 à 5; R2 représente un radical alkyle, un radical amine ou un radical époxy; et

- un sel de phosphate.

La composition peut être utilisée dans un procédé de colmatage de la couche poreuse de pièces en aluminium ou alliage d'aluminium dans lequel les pièces sont plongées dans un bain de chrome (III) / zirconium (IV) puis dans ladite composition de colmatage.

FR 3 149 024 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de colmatage de pièces en aluminium et ses alliages

- [0001] La présente invention appartient au domaine du traitement de surface des pièces métalliques, et plus particulièrement des traitements pour la protection des surfaces de pièces en aluminium et en alliages d'aluminium.
- [0002] Elle concerne une composition de colmatage utilisée pour obtenir un revêtement résistant à la corrosion dans des environnements agressifs. Elle a également pour objet un procédé de traitement des pièces en aluminium ou aluminium allié, mettant en œuvre cette composition.
- [0003] L'aluminium et ses alliages sont des matériaux de choix largement utilisés dans le domaine aéronautique, car s'ils permettent de réduire la masse de la structure des avions et de ce fait la consommation énergétique des aéronefs, ils peuvent aussi offrir d'excellentes performances mécaniques. L'obtention d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques répondant aux exigences de ce domaine industriel nécessite de mettre en œuvre des moyens efficaces de protection contre la corrosion pour assurer leur durabilité. Plusieurs procédés sont en général couplés pour obtenir une protection optimale. Un schéma de protection communément utilisé comprend la formation à la surface du métal d'une couche d'oxyde par conversion chimique ou électrochimique, avant application d'un revêtement externe (souvent un primaire et une couche de finition à vocation protectrice et/ou décorative).
- [0004] Les traitements par conversion chimique permettent de développer une couche protectrice à la surface de l'alliage, par chromatisation ou phosphatation. La chromatisation fait intervenir des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, formant une couche riche en chrome hexavalent ou Cr(VI) et chrome trivalent ou Cr(III), qui confèrent une bonne résistance à la corrosion. Cette technologie a été largement employée dans l'industrie aéronautique, mais soulève des problèmes de pollution. Elle est désormais interdite et soumise à autorisation de l'ECHA (l'Agence Européenne des Produits Chimiques), de sorte que le nombre de pièces traitées diminue de jour en jour. Dans la description qui suit, conformément aux notations classiques de la chimie, on entend par chrome hexavalent, du chrome à l'état d'oxydation +6, et par chrome trivalent, du chrome à l'état d'oxydation +3.
- [0005] L'anodisation (ou oxydation anodique) est quant à elle un procédé de conversion électrochimique qui permet d'accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde naturellement présente à la surface des alliages d'aluminium. Parmi les procédés les plus anciens, on trouve l'oxydation anodique chromique (OAC), encore utilisée de nos jours, tout parti-

culièrement par les constructeurs aéronautiques, malgré la présence de chrome hexavalent dans les bains. On connaît aussi l'oxydation anodique sulfurique (OAS), procédé le plus répandu actuellement dans le secteur industriel, l'oxydation anodique sulfo-tartrique (TSA) mise en œuvre dans un bain contenant à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique, et l'oxydation anodique phosphorique (OAP) utilisée principalement aux Etats-Unis pour des applications dans l'aéronautique.

- [0006] Quelle que soit la technique d'oxydation anodique utilisée, celle-ci aboutit à la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium (ou couche anodique) de quelques microns d'épaisseur, dont la porosité marquée favorise l'adhérence des revêtements organiques, inorganiques ou hybrides (tels que peintures, colles, sol-gels), mais ne permet toutefois pas d'obtenir une bonne résistance à la corrosion. En effet, du fait même de sa forte porosité et malgré son épaisseur, la couche anodique est très sensible à l'atmosphère environnante et aux agressions extérieures, ce qui entraîne une dégradation précoce. Afin d'augmenter sa résistance à la corrosion, il importe de réduire sa porosité par une opération complémentaire de colmatage.
- [0007] Durant des années, le colmatage a été communément réalisé en immergeant la pièce à anodiser dans une solution aqueuse additionnée de chrome hexavalent par le biais d'une solution de bichromate de sodium ou de potassium, pouvant contenir en outre d'autres additifs, pendant un temps et à une température fixés. Le mécanisme à l'œuvre est complexe. On retient généralement dans la littérature que les oxydes d'aluminium formés au cours de l'anodisation sont hydratés et convertis en oxyhydroxyde, minéral s'apparentant à de la boehmite. La réaction s'accompagne d'un gonflement de la couche ayant pour conséquence la fermeture partielle des pores. La résistance à la corrosion comme l'adhérence du revêtement externe sont alors généralement de bon niveau.
- [0008] Or, le chrome hexavalent est un élément nocif pour l'environnement et pour la santé du fait de son caractère CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) qui doit être éliminés des processus industriels. C'est pourquoi, depuis 2007, avec la réglementation REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals ou en français, système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques), de nouveaux procédés de colmatage ont été développés dans le but de remplacer ceux utilisant des composés à base de Cr(VI).
- [0009] Ont été proposés en particulier des procédés dans lesquels une étape d'imprégnation est réalisée à l'aide d'une solution de chrome (III) / zirconium (IV), suivie d'une étape de colmatage à l'eau quasi bouillante. Ces solutions d'imprégnation, disponibles dans le commerce, par exemple sous les marques Surtec 650, Lanthane 613.3, SOCOSURF TCS, ... ont été testées avec succès selon les méthodes standards de qualification sur des alliages de nuances diverses (2024T451 et 7175T73), mais toutefois assez peu

sensibles à la corrosion. Ces solutions d'imprégnation combinées au colmatage à l'eau ne permettent pas d'atteindre les performances anticorrosion attendues sur des alliages corroyés beaucoup plus sensibles (par exemple de type 2219T851, 2214T6, 2618AT8, 2219T6), ni sur des alliages de fonderie comme ceux de type AS7G0.6T6, AS7U1GT6 et AU5NKZrT6.

- [0010] De nombreuses autres études ont été menées ces quinze dernières années pour élaborer des techniques alternatives, comme en atteste l'article "*The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance*", Ofoegbu S.U. et coll., *Coatings* 2020, 10, 226; doi:10.3390/coatings10030226. On peut citer par exemple celles reposant sur l'emploi de terres rares, notamment de sels de cérium ; de sels de molybdates ; de solutions hybrides obtenues à partir de sol gel, de triéthanolamine ; de permanganates de potassium ; de terres rares associées à des oxydants forts qui convertissent les oxydes ; ou de solutions électrophorétiques diverses. Des solutions à base de polymères et de copolymères du PTFE (polyéthylène téréphtalate) existent mais ne s'appliquent pas au colmatage de toutes les anodisations et ne peuvent recevoir un revêtement.
- [0011] Aucune de ces techniques n'a été en mesure de répondre à un cahier des charges large. Aucune n'est adaptée au traitement de l'ensemble des nuances d'alliages d'aluminium et apte à être appliquée en complémentarité avec les techniques d'anodisations respectant la réglementation REACH, pour obtenir une excellente tenue à la corrosion associée à l'adhérence des revêtements. Ainsi, malgré le nombre important de travaux portant sur le sujet, aucune technologie n'apparaît à ce jour suffisamment performante compte tenu du niveau d'exigence des industriels, en particulier du secteur aéronautique.
- [0012] De ce fait, le colmatage au bichromate de potassium en complément des traitements d'anodisation par OAS ou TSA, demeure encore la référence comme traitement anticorrosion des pièces en alliages d'aluminium, et est encore utilisé pour la fabrication de pièces en aluminium destinées à des utilisations dans les domaines où des pièces sont soumises à de fortes contraintes au regard de la corrosion (systèmes de freinage en milieux extrêmes, forage sous-marin ...).
- [0013] Il existe donc un besoin impérieux de mettre au point de nouvelles technologies pour la protection des alliages d'aluminium n'utilisant pas d'éléments toxiques. En particulier, le développement de compositions de colmatage dépourvues de chrome hexavalent est un objectif majeur pour le secteur aéronautique, spatial, ou autres.
- [0014] Par alliage d'aluminium, on entend un alliage dans lequel l'aluminium est nettement majoritaire (en masse), avec au moins 80% d'aluminium, mais généralement plus de 90% et souvent plus de 95%. Les éléments d'alliage peuvent être des métaux de toute sorte, notamment du cuivre, du magnésium, du manganèse, de fer, du nickel, du titane,

du chrome, du silicium métal ..., qui sont présents à différentes teneurs et en combinaisons variables selon les propriétés recherchées. Les différents types d'alliages sont classés en séries et en nuances, dont les désignations sont normalisées et bien connues des personnes du métier.

- [0015] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objectif de proposer une solution de colmatage dont la composition chimique respecte la réglementation REACH, en particulier qui soit exempte de chrome (VI). Une telle composition doit pouvoir être utilisée dans un procédé de colmatage compatible avec les traitements d'anodisation usuels de traitement des pièces en aluminium allié. Un autre objectif de l'invention est de disposer d'une composition de colmatage des alliages d'aluminium permettant d'atteindre des performances de protection contre la corrosion de plus de 500 heures, et susceptibles d'aller jusqu'à 1000 heures, après exposition en brouillard salin neutre (BSN). Un autre objectif est de disposer d'une composition de colmatage apportant une bonne adhérence des peintures utilisées comme revêtement externe, y compris des nouvelles peintures non chromatées désormais disponibles. Encore un autre objectif est de disposer d'une composition de colmatage pouvant être utilisée avec tous les types d'alliages d'aluminium, y compris avec ceux qui ont des comportements atypiques par rapport à la plupart des autres.
- [0016] Selon un second aspect, l'invention a pour objectif de proposer un procédé de colmatage des alliages d'aluminium, performant en termes de protection à la corrosion, d'adhérence des revêtements, et ce faisant, respectueux des normes environnementales. Le procédé selon l'invention devra éviter la formation de chrome (VI) tant dans la composition de colmatage que sous forme résiduelle sur les pièces traitées. Un autre objectif de l'invention est de disposer d'un traitement universel, c'est-à-dire d'une part utilisable en complément de tous les procédés d'anodisation utilisés dans l'industrie, et d'autre part convenant à une large gamme de nuances d'alliages d'aluminium. Les alliages d'aluminium utilisés dans les domaines de l'aéronautique civile et militaire, du spatial et de la défense sont particulièrement visés. Enfin, un objectif de l'invention est de disposer d'un procédé qui ne soit pas difficile à maîtriser industriellement.
- [0017] C'est pour répondre à ces besoins et objectifs que la composition objet de la présente demande a été développée. Elle comprend essentiellement trois composés dont l'action combinée permet de résoudre les inconvénients précédemment évoqués. Les deux premiers sont des composés de la silice dont l'un est minéral, l'autre organique, le troisième composé étant un additif phosphaté.
- [0018] Plus précisément, la présente invention vise une composition de colmatage pour le traitement de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, comprenant, en solution aqueuse :
- un sel de silicate ;

- un organosilane fonctionnel appartenant à la famille des alcoxysilanes de formule : $(R_1-O)_3 - Si - R_2$ (I) ou $(R_1-O)_3 - Si - (CH_2)_n - O - R_2$ (II) dans laquelle R_1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone ; n est un entier pouvant prendre les valeurs de 0 à 5 ; R_2 représente un radical alkyle, un radical amine ou un radical époxy ; et
- un sel de phosphate.

- [0019] Le sel de silicate a pour rôle de former un gel de silice dans les pores de la couche anodique où il assure alors une fonction de colmatage. Le passage de la forme silicate basique SiO_3^{2-} soluble, à la forme d'un précipité de silice $Si(OH)_4$ puis SiO_2 , à l'état de gel, est le résultat d'une acidification de la composition de colmatage au voisinage de la couche anodique et des pores. Le gel de silice est un bon agent colmatant car il est insoluble et présente une bonne inertie chimique. Cependant, du fait de sa forte hydrophilie, il a tendance à se charger en eau et à gonfler lorsqu'il est en contact avec un environnement humide, ce qui provoque la formation de cloques des revêtements externes, et plus généralement soulève des problèmes d'adhérence.
- [0020] Par contre, de manière inattendue, son emploi en mélange avec un second agent colmatant choisi parmi les composés organiques du silicium, s'est avéré apte à éviter ce phénomène : l'adhérence des peintures est significativement améliorée, sans que les propriétés de résistance à la corrosion ne soient affectées négativement. Ce composé organique du silicium (ou organosilane) est plus spécifiquement choisi dans la famille des trialkoxysilanes fonctionnels.
- [0021] Il est apparu en outre que l'ajout d'un additif phosphaté à ces deux agents colmatants renforçait davantage encore les propriétés d'adhérence de la composition de colmatage. Ce composé phosphaté est un sel de phosphate dont l'action a été mise en lumière : il est capable de former un précipité avec les ions aluminium présents dans la couche anodique, sous une forme de type $AlPO_4$ dont la solubilité est faible (produit de solubilité $K_s = 10^{-19,2}$). Cette précipitation supplémentaire au moment du colmatage est l'explication avancée du renforcement marqué de l'accroche de la couche de colmatage lors de sa formation.
- [0022] On dispose ainsi d'une composition de colmatage formée de trois composés agissant en synergie, de sorte qu'elle offre des propriétés de résistance à la corrosion et d'adhérence à des niveaux inégalés, sans pour autant recourir à des ingrédients nocifs et prohibés tels que le $Cr(VI)$.
- [0023] Selon une caractéristique préférée de la composition objet de l'invention, le sel de silicate est choisi parmi le silicate de sodium, le silicate de potassium ou le silicate de lithium. Il peut être apporté indifféremment sous forme solide ou de solution de concentration définie, éventuellement en mélange.
- [0024] Selon une caractéristique encore préférée de la composition objet de l'invention, le

sel de silicate est le silicate de sodium présent à une concentration pouvant aller de 7 g/L à 20 g/L.

- [0025] Selon l'invention, la composition comprend un alcoxy silane de formule (I) ou (II), comportant trois substituants alcoxy ($-OR_1$), identiques entre eux, dans lesquels le groupe R_1 est un radical alkyle, qui peut être linéaire ou ramifié, et qui comporte de 1 à 5 atomes de carbone. De manière avantageuse, R_1 comprend 1 ou 2 carbones, formant avec l'oxygène des groupes méthoxyle ou éthoxyle. Ainsi, selon une caractéristique préférée de la composition de colmatage, R_1 est un radical méthyle ou éthyle.
- [0026] Le quatrième substituant du silicium est un groupe fonctionnel pouvant se présenter sous deux formes, à savoir un radical R_2 lié directement au silicium (composé (I)), ou bien séparé de celui-ci par un atome d'oxygène accompagné ou pas d'une chaîne hydrocarbonée (composé (II)).
- [0027] Selon une première variante, la composition de colmatage selon l'invention comprend un organosilane de formule (I), dans laquelle R_2 est un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un radical amine primaire, ou un radical époxy. R_2 peut être notamment un radical éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, ou encore aminoéthyle, aminopropyle, aminobutyle. De préférence, la fonction amine primaire est en position terminale.
- [0028] Selon une deuxième variante, la composition de colmatage selon l'invention, comprend un organosilane de formule (II), dans laquelle n peut prendre les valeurs de 0 à 3 et R_2 est un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical époxy. L'atome d'oxygène peut être lié directement au silicium, auquel cas $n = 0$. Le groupe R_2 peut être notamment un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, ou encore glycidyle.
- [0029] Dans un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un organosilane choisi parmi le (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane, le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane, le tétraéthoxysilane, l'octyl-triméthoxysilane ou OTMS.
- [0030] Le (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane, abrégé en GPTMS, est un organosilane de formule (II) dans lequel $R_1 = -CH_3$, $n = 3$ et $R_2 = -C_3H_5O$.
- [0031] Le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane, abrégé en APTES, est un organosilane de formule (I) dans lequel $R_1 = -CH_2-CH_3$ et $R_2 = -(CH_2)_3-NH_2$.
- [0032] Le tétraéthoxysilane, abrégé en TEOS, est un organosilane de formule (II) dans lequel $-CH_2-CH_3$, $n = 0$ et $R_2 = -CH_2-CH_3$.
- [0033] L'octyl-triméthoxysilane, aussi désigné OTMS, est un organosilane de formule (I) dans lequel $R_1 = -CH_2-CH_3$ et $R_2 = -(CH_2)_7-CH_3$.
- [0034] Selon une caractéristique préférée de la composition de colmatage, l'organosilane est le (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane présent à une concentration allant de 0,5 g/L à 1,5 g/L. Il est introduit dans la composition de colmatage par le biais d'une solution

de pureté supérieure à 95%, disponible dans le commerce.

- [0035] Dans un mode de réalisation avantageux, la composition selon l'invention peut comprendre de 7 g/L à 15 g/L de silicate de sodium, et de 0,7 g/L à 1,3 g/L de GPTMS. Dans un mode de réalisation privilégié, la composition selon l'invention pourra comprendre de 8 g/L à 12 g/L de silicate de sodium, et de 0,8 g/L à 1,2 g/L de GPTMS.
- [0036] De manière générale, on fera en sorte que, quelles que soient les concentrations respectives retenues pour les agents colmatants, le sel de silicate et le GPTMS soient dans un rapport massique défini, pouvant aller de 20:1 à 1:1, et plus communément de 20:1 à 5:1.
- [0037] La composition de colmatage comprend un sel de phosphate apte à précipiter avec les ions l'aluminium issus du substrat. Différents sels peuvent être employés, sous réserve que leur solubilité dans la composition de colmatage soit suffisante pour jouer leur rôle sans avoir de répercussions sur le processus. A ce titre, peuvent être utilisés des phosphates de soude ou de potasse, alors qu'un sel de lithium est à exclure.
- [0038] C'est pourquoi, selon une caractéristique préférée de la composition objet de l'invention, le sel de phosphate est choisi parmi le phosphate disodique (Na_2HPO_4), le phosphate trisodique (Na_3PO_4), le phosphate dipotassique (K_2HPO_4), le phosphate tripotassique (K_3HPO_4), ou un mélange d'au moins deux d'entre eux. De manière encore préférée, la composition de colmatage selon l'invention comprend du phosphate disodique, à une concentration pouvant aller de 0,1 g/L à 5 g/L. De préférence encore, la composition comprend de 0,3 g/L à 0,7 g/L de phosphate disodique.
- [0039] La composition selon l'invention peut inclure un quatrième composé, en l'espèce de l'hydroxyde de lithium (LiOH). L'ajout d'une faible quantité d'hydroxyde de lithium permet d'obtenir une excellente résistance à la corrosion pour tous les alliages testés. En effet, pour certaines nuances d'alliages d'aluminium traitées par une composition de colmatage dépourvu de ce composé, de légers défauts peuvent apparaître à l'issue des tests de corrosion. C'est pourquoi, dans un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend en plus de l'hydroxyde de lithium à une concentration allant de 0,005 g/L à 0,2 g/L.
- [0040] Pour jouer leur rôle efficacement, les composés de la composition de colmatage doivent se trouver dans un milieu nettement basique. C'est pourquoi, ladite composition comprend au moins un composé basique en quantité suffisante pour amener son pH à une valeur pouvant aller de 10 à 12. De préférence, on choisira un pH allant de 10,5 à 11,5, et encore de préférence le pH de la composition sera ajusté entre 11 et 11,5. Il va de soi que l'on tiendra compte de la nature de la base et de sa concentration afin de définir la quantité à ajouter pour amener le pH de la composition de colmatage à la valeur voulue. L'ajustement du pH peut être effectué par le biais de différentes

bases connues de l'homme du métier, seules ou éventuellement en mélange. La soude est commodément utilisée, mais il est également intéressant d'utiliser ici l'hydroxyde de lithium, puisqu'il peut être présent par ailleurs dans la composition, comme exposé précédemment.

- [0041] Ainsi, de manière avantageuse, la composition selon l'invention comprend au moins un composé basique choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, ou un mélange de ceux-ci.
- [0042] La composition de colmatage décrite ci-dessus permet d'atteindre des performances inédites répondant totalement au niveau requis par le cahier des charges des constructeurs aéronautiques, tant en ce qui concerne la résistance à la corrosion que l'adhérence des revêtements. Ce résultat repose sur l'utilisation simultanée de deux agents colmatants, dont l'un forme un gel de silice et l'autre crée un réseau polymère qui empêche la silice de gonfler, concomitamment à l'introduction d'un agent précipitant avec l'aluminium.
- [0043] Les pièces en aluminium et ses alliages peuvent avantageusement subir un traitement de surface mettant en œuvre cette composition de colmatage, par un procédé faisant également l'objet de la présente invention. Le procédé de colmatage est réalisé sur des pièces dont la surface comporte une couche d'oxyde d'aluminium poreuse obtenue préalablement, par une opération d'oxydation anodique, selon une des techniques connues dans l'état de l'art.
- [0044] Le procédé de colmatage des pièces en aluminium allié selon l'invention se déroule ensuite en deux étapes essentielles. La première étape consiste en une imprégnation des pièces par une solution de chrome (III) / zirconium (IV), de sorte que la couche poreuse prenne un caractère acide. La seconde étape permet le colmatage à proprement parler, par immersion des pièces dans une composition de colmatage telle que décrite précédemment.
- [0045] La présente invention a ainsi pour objet un procédé de colmatage de la couche poreuse de pièces en aluminium ou alliage d'aluminium ayant subi un traitement de surface préalable (par anodisation), comprenant les étapes consistant à :
- a) - plonger les pièces dans un bain de chrome (III) / zirconium (IV) pour réaliser une imprégnation de la couche poreuse des pièces, puis
 - b) - plonger lesdites pièces dans une composition de colmatage telle que décrite précédemment, pour réaliser le colmatage de ladite couche poreuse.
- [0046] Le zirconium est présent dans le bain d'imprégnation à l'état d'oxydation +4, par exemple sous la forme d'hexafluorozirconate de sodium (Na_2ZrF_6) ou d'hexafluorozirconate de potassium (K_2ZrF_6), tandis que le chrome (III) est apporté par le sulfate de chrome ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) solubilisé produisant des ions chrome (III) hydratés $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, notés plus simplement Cr^{3+} . Des solutions à base de chrome trivalent et de

zirconium tétravalent, exemptes de composé CMR, sont également proposées dans les catalogues des fabricants.

- [0047] Selon un mode de réalisation préféré du procédé de colmatage selon l'invention, le bain de chrome (III) / zirconium (IV) est préparé à partir d'hexafluorozirconate et d'oxyde de chrome. Cette étape d'imprégnation est responsable d'une acidification de la surface des pièces.
- [0048] L'étape d'imprégnation peut être réalisée selon différents protocoles. Selon l'invention, cette première étape d'imprégnation (étape a) est généralement réalisée à une température de 30°C à 45°C pour un temps de traitement de l'ordre de 3 minutes à 20 minutes. Les concentrations utilisées sont celles qui sont préconisées par les fournisseurs, en adéquation avec les demandes des constructeurs. Une opération d'égouttage et/ou de séchage peut être requise.
- [0049] Lors de la seconde étape du procédé revendiqué (étape b), les pièces sont plongées dans une composition de colmatage telle que décrite plus haut. Selon un mode de réalisation préféré, durant cette étape, les pièces séjournent durant 15 min à 60 min dans la composition de colmatage maintenue à une température comprise entre 94°C et 98°C. Dans une modalité préférée, les pièces peuvent séjourner dans la composition de colmatage durant 30 min à une température de 97°C.
- [0050] Le procédé inventif décrit ci-dessus, avec mise en œuvre de la composition de colmatage telle que définie plus haut, apporte ainsi une technologie de colmatage des pièces en aluminium et alliages d'aluminium exempte de chrome VI et compatible avec les traitements d'anodisation autorisés par la réglementation REACH. Cette technologie permet d'atteindre des performances de protection contre la corrosion de plus de 500 heures et jusqu'à 1000 heures après exposition en brouillard salin, ainsi qu'une adhérence peinture sèche et humide grade 0 notamment avec les nouvelles peintures non chromées. De plus, elle permet d'obtenir les mêmes performances avec les différents produits d'imprégnation utilisés avant colmatage. A ce jour, aucune solution fournissant de telles performances n'avait été proposée.
- [0051] La présente invention sera mieux comprise et des détails en relevant apparaîtront, à la lumière de la description qui va être faite de différents modes de réalisation.

EXEMPLE 1 : Composition de colmatage C1

- [0052] Une composition de colmatage C1 de formule suivante a été préparée :
- Na₂SiO₃ : 10 g/L
 - (3-glycidoxypropyl)-triméthoxysilane : 1 g/L
 - Na₂HPO₄ : 0,5 g/L
 - LiOH : 0,2 g/L
- [0053] A l'échelle industrielle, un bain de 360 L est préparé en mettant en solution aqueuse :
- 9,5 kg d'une solution de silicate de sodium ;

- 3,6 kg d'une solution commerciale comprenant le 3-GPTMS et le LiOH ;
- 0,18 kg de phosphate de sodium sous forme solide.

[0054] La source de silicate de sodium utilisée est une solution de silicate de sodium 38-39% de densité 1,38 et de rapport %SiO₂ / %Na₂O compris entre 2,9 et 3,2. Le pH est compris entre 11 et 11,5.

EXEMPLE 2 : Composition de colmatage C2

[0055] Une composition de colmatage C2 de formule suivante a été préparée, en utilisant les mêmes réactifs que précédemment :

- Na₂SiO₃ : 15 g/L
- (3-glycidoxypropyl)-triméthoxysilane : 1,3 g/L
- Na₂HPO₄ : 0,7 g/L
- LiOH : 0,2 g/L

EXEMPLE 3 : Composition de colmatage C3

[0056] Une composition de colmatage C3 de formule suivante a été préparée, en utilisant les mêmes réactifs que précédemment, hormis LiOH qui en est absent :

- Na₂SiO₃ : 10 g/L
- (3-glycidoxypropyl)-triméthoxysilane : 1 g/L
- Na₂HPO₄ : 0,5 g/L

[0057] EXEMPLE 4 : Traitement d'imprégnation et de colmatage de pièces

[0058] Etape d'imprégnation

[0059] La première étape du procédé selon l'invention est une imprégnation des pièces dans un bain acide. De la sorte, le gel de silice pourra se former dans les pores de la surface des pièces traitées bien que le sel de silicate de la composition de colmatage dont il est issu soit basique.

[0060] Son mécanisme est exposé dans la séquence de réactions suivantes, se déroulant au voisinage de la couche d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ présente en surface des pièces :

- 1) Récupération des hydroxydes associés à Al³⁺ par Cr³⁺ et précipitation de Cr(OH)₃

$$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s})$$
- 2) Réaction entre Al³⁺ et ZrF₆²⁻, libération des ions Zr⁴⁺

$$\text{Al}^{3+} + \text{ZrF}_6^{2-} \rightarrow \text{AlF}_6^{3-} + \text{Zr}^{4+}$$
- 3) Récupération des hydroxydes par ZrF₆²⁻

$$\text{ZrF}_6^{2-} (\text{aq}) + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + 6\text{F}^- (\text{aq})$$

[0061] La consommation des ions hydroxydes est responsable de l'acidification de la couche au niveau des pores.

[0062] Le bain d'imprégnation a été préparé à partir d'un produit commercial contenant du chrome (III) et du Zirconium (IV) (Lanthane 613.3 distribué par COVENTYA).

L'imprégnation est réalisée à un pH de 3,9 à une température de 35°C+/-5°C durant 5 min à 15 min, généralement durant 10 min. Les pièces sont ensuite égouttées et séchées, avant de réaliser l'étape de colmatage.

[0063] Etape de colmatage

[0064] L'étape de colmatage à proprement parler a été réalisée par immersion des pièces dans les compositions C1, C2, ou C3 décrites ci-dessus, à un pH de 11 à 11,5, durant 30 min, à la température de 97°C.

[0065] **EXEMPLE 5 : Performances de la composition C1 au regard de la corrosion**

[0066] Des tests ont été réalisés pour montrer l'efficacité du colmatage par une composition selon l'invention, ainsi que l'influence de l'étape d'imprégnation, sur le niveau de performance en termes de résistance à la corrosion obtenu sur couches anodisées de différentes nuances d'alliage d'aluminium.

[0067] Les pièces ont subi une anodisation par une des techniques connues : oxydation anodique sulfurique classique (OAS) ou nouvelle génération (OAS NG), oxydation anodique sulfo-tartrique cycle long (TS CL) ou cycle court (TSA CC). Une imprégnation par une solution commerciale de Cr(III)/Zr(IV) diffusée sous le nom de Lanthane 613.3, a été réalisée sur une partie d'entre elles. Enfin, un colmatage par la composition C1 présentée à l'exemple 1 a été effectué.

[0068] Les performances de résistance à la corrosion ont été évaluées par un test brouillard salin (défini par la norme internationale EN ISO 9227), en décomptant le nombre de piqûres par dm² apparaissant sur la pièce. Le critère de conformité répondant au cahier des charges est un nombre de piqûres inférieur à 5 après 500 h d'exposition au brouillard salin. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Ils sont notés en fonction de nombre de piqûres observées (piq), comme conformes (++) pour p_{iq} < 5, moyens (+/-) pour 5 < p_{iq} < 10, ou non conformes (--) pour p_{iq} > 10.

[0069] [Tableaux1]

Anodisation	Solution d'imprégnation	Alliage			
		2024	2618	7175	AU5NKZr
TSA CL	Lanthane 613.3	++	++	++	++
OAS NG	Lanthane 613.3	++	++	++	+/-
TSA CC	---	+/-		++	
OAS	---	--	--	+/-	--

[0070] Le constat est fait que, en l'absence d'un traitement par une composition de colmatage, la résistance à la corrosion est très insuffisante, voire mauvaise. Par contre, les résultats sont bons lorsque les échantillons ont été précolmatés par la solution de Lanthane 613.3, puis colmatés avec la composition C1. Ceci met en évidence que

l'étape d'imprégnation est essentielle. Le rôle déterminant du traitement avec une composition de colmatage C1 selon l'invention est clairement démontré, sur différents types d'anodisation et sur différents substrats en aluminium, y compris sur des alliages très sensibles à la corrosion comme l'AU5NKZR.

[0071] **EXEMPLE 6 : Performances de la composition C1 au regard de l'adhérence**

[0072] Des tests ont été réalisés pour montrer l'efficacité du colmatage par la composition C1 selon l'invention, sur les performances obtenues en termes d'adhérence d'un revêtement sur couches anodisées de différentes nuances d'alliage d'aluminium. Comme précédemment, les pièces ont subi une anodisation par une des techniques connues. Elles ont ensuite reçu une imprégnation dans un bain Cr(III)/Zr(IV) comme exposé à l'exemple 4, puis un colmatage par la composition C1. Enfin, un revêtement a été appliqué sur les pièces. Les peintures utilisées sont des peintures hydrodiluable et solvantées, chromâtées et non chromâtées.

[0073] L'adhérence a été évaluée pour chaque essai suivant la norme ISO 2409, en voie sèche (sans vieillissement) et en voie humide (après 14 jours d'immersion dans une solution aqueuse). Les résultats sont notés sur une échelle de 0 à 5, où le grade 0 correspond au meilleur niveau d'adhérence. Ils sont présentés dans les tableaux 2a et 2b (adhérence sèche et adhérence humide, respectivement).

[0074] [Tableaux2a]

Adhérence sèche	Alliage			
	2024	2618	7175	AU5NKZr
TSA CL	0	0	0	0
OAS NG	0	0	0	0
TSA CC	0	0	0	0
OAS	0	0	0	0

[0075] [Tableaux2b]

Adhérence humide	Alliage			
	2024	2618	7175	AU5NKZr
TSA CL	0	0	0	0
OAS NG	0	0	0	0
TSA CC	0	0	0	0
OAS	0	0	0	0

[0076] Il est nécessaire d'atteindre les grades 0 ou 1 pour être conformes aux critères requis par les constructeurs aéronautiques. Tous les échantillons sont notés au grade 0, ce qui

montre qu'ils présentent une excellente adhérence du revêtement, et ceci sur les différents substrats testés.

- [0077] Les deux exemples ci-dessus montrent que la composition de colmatage C1 selon l'invention atteint de très bonnes performances tant du point de vue de la résistance à la corrosion que de l'adhérence peinture. Elle permet ainsi de surpasser les traitements existants et de répondre à un cahier des charges strict de l'industrie aéronautique.

EXEMPLE 7 : Performances de la composition C2

- [0078] La formule de la composition C2 est identique à celle de C1 par ses composants mais en diffère par leur concentration. Des échantillons des mêmes alliages d'aluminium ont été traités de la même façon que précédemment. Les conditions de pH, de température et le temps de traitement sont inchangés.

- [0079] Les performances de cette composition C2 ont été étudiées selon des protocoles identiques. Le nombre de piqures sur les échantillons après 500 h d'exposition au brouillard salin reste inférieur à 15 : les performances de résistance à la corrosion restent donc très élevées et conformes au cahier des charges. L'adhérence peinture est satisfaisante également puisqu'on observe un grade 0 pour les 4 alliages testés. Les résultats sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour la composition C1.

EXEMPLE 8 : Performances de la composition C3

- [0080] La formule de la composition C3 est identique celle de C1 ses trois premiers composants, présents aux mêmes concentrations. Le quatrième composant, l'hydroxyde de lithium, n'est pas présent. Des échantillons d'alliages d'aluminium ont subi une anodisation par OAS, puis imprégnation par une solution de chrome (III), commercialisée sous le nom TCS/PACS par la société Socomore. Le colmatage a été réalisé de la même façon que précédemment. Les conditions de pH, concentrations, température ou de temps de traitement ont été adaptées pour respecter les conditions préconisées par les fournisseurs des solutions d'imprégnation : TCS (température : 35-45°C, temps d'immersion : 18-22 minutes) ; PACS (température : 15-30°C, temps d'immersion : 4-6 minutes). L'épaisseur des revêtements obtenus est comprise entre 3 µm et 12 µm (suivant les alliages traités), ce qui correspond aux exigences des constructeurs pour les applications aéronautiques.

- [0081] La résistance à la corrosion et l'adhérence peinture ont été testées par la norme ISO 9227. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

[0082] [Tableaux3]

Alliage	Epaisseur (μm)	Colmatage (grade)	Test d'exposition BS (piques/dm ²)						
			24 h	48 h	96 h	192 h	384 h	480 h	576 h
2024	10,2	0	0	0	0	0	0	0	0
2618	8,2	0	0	0	0	0	0	0	3-4
7175	7,2	0	0	0	0	0	0	0	0
AU5NKZr	9,8	0	0	0	0	0	0	< 10	< 10

[0083] Les performances de la composition de colmatage restent correctes et conformes au niveau requis, malgré une petite diminution de la résistance à la corrosion pour les alliages 2618 et AU5NKZr aux alentours des 500 heures d'exposition BS (brouillard salin). Cette diminution est limitée puisqu'elle demeure en dessous de 10 piques après 500 h d'exposition BS. L'adhérence peinture est bonne également avec un grade 0 pour les quatre alliages testés. Les résultats obtenus sont ainsi d'un excellent niveau général, démontrant la possibilité de mise en œuvre des compositions selon l'invention en complément des différentes techniques d'anodisation.

EXEMPLE 9 : Composition de colmatage C4

[0084] Une composition de colmatage C4 a été préparée, sur le modèle de la composition C1 de l'exemple 1, dans laquelle LiOH et Na₂HPO₄ ont été remplacés par Li₂HPO₄. En effet, les espèces actives étant HPO₄²⁻ et Li⁺, l'utilisation de ce composé pourrait être équivalente du point de vue chimique, bien que son coût soit très onéreux en comparaison de celui de LiOH et de Na₂HPO₄. En outre, sa solubilité est très faible (inférieure à 0,25 g/L) de sorte que la concentration introduite ne peut pas être équivalente à celles utilisées dans la composition C1.

[0085] La formule de la composition C4 est la suivante :

- Na₂SiO₃ : 10 g/L
- (3-glycidoxypropyl)-triméthoxysilane : 1 g/L
- Li₂HPO₄ : 0,25 g/L

[0086] Des pièces en alliages d'aluminium ont été traitées avec différents types d'anodisation et d'imprégnation, suivies d'un colmatage avec la composition C4. Des tests en brouillard salin ont été réalisés. Les performances en termes de résistance à la corrosion du revêtement obtenu avec cette composition sont décrites dans le tableau 4. La pièce est conforme (C) si elle présente moins de 5 piques après 500 h d'exposition BS ; dans le cas contraire, elle est non conforme (NC).

[0087] [Tableaux4]

Anodisation	Solution d'imprégnation	Alliage			
		2024	2618	7175	AU5NKZr
OAS fine	TCS/PACS (Socomore)	C	C	C	NC
TSA CL	Lanthane 613.3 (Coventya)	C	C	C	NC
OAS	Lanthane 613.3 (Coventya)	NC	C	C	NC
OAS	Surtec 650 (SURTEC)	NC	C	C	C

[0088] On constate que les performances ne sont pas à la hauteur des précédents résultats. En particulier, la résistance à la corrosion n'est pas conforme sur deux alliages (nuances 2024 et AU5NKZr). On note en outre que sont concernés différents types d'anodisation et d'imprégnation avant le colmatage par la composition C4. Celle-ci ne présente donc pas le caractère universel recherché.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de colmatage pour le traitement de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, caractérisée en ce qu'elle comprend, en solution aqueuse :
- un sel de silicate,
 - un organosilane fonctionnel appartenant à la famille des alcoxysilanes de formule :
 $(R_1-O)_3 - Si - R_2$ (I) ou $(R_1-O)_3 - Si - (CH_2)_n - O - R_2$ (II)
 dans laquelle R_1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 5 atomes de carbone ; n est un entier pouvant prendre les valeurs de 0 à 5 ; R_2 représente un radical alkyle, un radical amine ou un radical époxy ; et
 - un sel de phosphate.
- [Revendication 2] Composition de colmatage selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de silicate est choisi parmi le silicate de sodium, le silicate de potassium, le silicate de lithium.
- [Revendication 3] Composition de colmatage selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le sel de silicate est le silicate de sodium présent à une concentration allant de 7 g/L à 20 g/L.
- [Revendication 4] Composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que R_1 est un radical méthyle ou éthyle.
- [Revendication 5] Composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un organosilane de formule (I), dans laquelle R_2 est un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ou un radical amine primaire, ou un radical époxy.
- [Revendication 6] Composition de colmatage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend un organosilane de formule (II), dans laquelle n peut prendre les valeurs de 0 à 3 et R_2 est un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un radical époxy.
- [Revendication 7] Composition de colmatage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend un organosilane choisi parmi le (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane, le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane, le tétraéthoxysilane, l'octyl-triméthoxysilane.
- [Revendication 8] Composition de colmatage selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'organosilane est le (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane présent à une concentration

- allant de 0,5 g/L à 1,5 g/L.
- [Revendication 9] Composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 7 g/L à 15 g/L de silicate de sodium, et de 0,7 g/L à 1,3 g/L de (3-glycidyloxypropyl)-triméthoxysilane.
- [Revendication 10] Composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sel de phosphate est choisi parmi le phosphate disodique, le phosphate trisodique, le phosphate dipotassique, le phosphate tripotassique, ou un mélange d'au moins deux d'entre eux.
- [Revendication 11] Composition de colmatage selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 g/L à 5 g/L de phosphate disodique.
- [Revendication 12] Composition de colmatage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'hydroxyde de lithium à une concentration allant de 0,005 g/L à 0,2 g/L.
- [Revendication 13] Composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé basique en quantité suffisante pour amener le pH de la composition à une valeur allant de 10 à 12.
- [Revendication 14] Composition de colmatage selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit au moins un composé basique est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 15] Procédé de colmatage de la couche poreuse de pièces en aluminium ou alliage d'aluminium ayant subi un traitement de surface préalable, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- a) - plonger les pièces dans un bain de chrome (III) / zirconium (IV) pour réaliser une imprégnation de la couche poreuse des pièces, puis
 - b) - plonger lesdites pièces dans une composition de colmatage selon l'une des revendications précédentes pour réaliser le colmatage de ladite couche poreuse.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 920624
FR 2305282

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
X	<p>CN 106 400 085 A (WUHAN FENGFAN ELECTROCHEMICAL TECH CO LTD; WUHAN PHOENIX CHEM CO LTD) 15 février 2017 (2017-02-15) * le document en entier * * compositions 6 et 7; alinéa [0037]; revendications 1-5 * * alinéas [0048] - [0053], [0066] - [0071]; revendications 12, 13; exemples 6-8 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15	C25D 11/24
A	<p>US 2023/059040 A1 (RELLAND VIRGINIE [FR] ET AL) 23 février 2023 (2023-02-23) * le document en entier * * revendications 1, 6, 7 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C25D C23C C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 décembre 2023		Rangheard, Claudine	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305282 FA 920624**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-12-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 106400085	A	15-02-2017	AUCUN	

US 2023059040	A1	23-02-2023	CN 115038820 A	09-09-2022
			EP 4097278 A1	07-12-2022
			FR 3106838 A1	06-08-2021
			US 2023059040 A1	23-02-2023
			WO 2021152241 A1	05-08-2021
