

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2019 (19.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/239077 A1

(51) Classification internationale des brevets :

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

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/051449

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :

14 juin 2019 (14.06.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1855209 14 juin 2018 (14.06.2018) FR

(71) Déposant : **LIEBHERR-AEROSPACE TOULOUSE SAS** [FR/FR] ; 408 avenue des Etats Unis, 31200 Toulouse (FR).

(72) Inventeurs : **ROSSIGNOL, Claude** ; c/o LIEBHERR-AEROSPACE TOULOUSE SAS, 408 avenue des Etats-Unis, BP 52010, 31016 TOULOUSE Cedex 2 (FR). **VIALAS, Nadia** ; c/o LIEBHERR-AEROSPACE TOULOUSE SAS, 408 avenue des Etats-Unis, BP 52010, 31016 TOULOUSE Cedex 2 (FR).

(74) Mandataire : **BRINGER IP** ; 1 Place du Président Thomas Wilson, 31000 Toulouse (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: PROCESS FOR TREATING THE SURFACE OF A PART MADE OF ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOY OR OF MAGNESIUM OR MAGNESIUM ALLOY

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

(57) Abstract: The invention relates to a process for treating the surface of a part made of aluminium or aluminium alloy or of magnesium or magnesium alloy, comprising a step of treating said part by oxidation and a step of applying an aqueous composition to the surface of said part.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium, comprenant une étape de traitement par oxydation de ladite pièce et une étape d'application d'une composition aqueuse sur la surface de ladite pièce.



WO 2019/239077 A1

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

5 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.

 Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en
10 magnésium ou alliage de magnésium mettant en œuvre 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.

 Les alliages d'aluminium ou de magnésium sont largement utilisés
15 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.

 Un procédé largement utilisé à l'heure actuelle pour la protection des pièces en alliages d'aluminium, et plus généralement en alliages légers, est
20 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
25 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
30 antérieur, et mis en œuvre pendant de nombreuses années, utilisent du dichromate de potassium ou de sodium.

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 5 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.

10 Ces procédés, qu'il s'agisse de colmatage post-anodisation ou de conversion chimique, mettent classiquement en œuvre 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.

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

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 ($\text{AlO}(\text{OH})$), qui bouchent 20 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 25 équivalente à celle obtenue par les solutions à base de chrome hexavalent. 30

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 œuvre 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.

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

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.

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 œuvre 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.

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 œuvre par le procédé soit exempte de toute substance toxique pour les organismes vivants et l'environnement en général.

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.

Il a maintenant été découvert par les présents inventeurs que, de
5 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
10 manière très rapide, en un temps inférieur ou égal à 15 minutes, et qui plus est à température ambiante.

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
15 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
20 magnésium. Cette composition aqueuse contient :

- des ions fluorozirconate, de préférence des ions hexafluorozirconate ZrF_6^{2-} ,
- des ions molybdate MoO_4^{2-} ,
- et au moins un composant choisi parmi les ions lithium Li^+ et les ions
25 permanganate MnO_4^- .

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.

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

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.

Selon l'invention, le procédé de traitement de surface comprend, 5
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.

La pièce traitée par le procédé selon l'invention présente en outre une 10
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.

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 15
lors de l'anodisation.

L'anodisation peut être réalisée selon toute méthode classique en elle-même. Toutefois, les procédés d'anodisation mettant en œuvre du chrome, notamment du chrome hexavalent, sont préférentiellement évités dans le cadre de la présente invention, pour des raisons de sécurité environnementale 20
évidentes.

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 25
permettant de former sur la pièce une couche anodique 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 30
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.

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
5 de la pièce, par exemple à l'eau, et le cas échéant une étape de séchage, de telles étapes étant entièrement facultatives.

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
10 selon l'invention.

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

Pour cette étape, la température de la composition est de préférence avantageusement comprise entre 10 et 60 °C, de préférence comprise entre 15
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 œuvre du procédé selon l'invention, qui sont particulièrement faibles.

Dans des modes de mise en œuvre 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 20 minutes, notamment entre 8 et 15 minutes. Là encore, une telle caractéristique s'avère particulièrement avantageuse d'un point de vue
25 économique.

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.

La pièce traitée par le procédé selon l'invention présente en outre une
30 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.

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

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

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

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
15 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.

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,
20 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.

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

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
30 une couche superficielle résistante à la corrosion sur la pièce.

Dans des modes de mise en œuvre 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.

Préférentiellement, le procédé selon l'invention ne comporte, après
5 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.

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

- 10 - 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.

15 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
20 obtenues par usinage.

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
25 chrome trivalent, qui sont proposées par l'art antérieur.

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.

30 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.

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.

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

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.

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 œuvre par le procédé selon l'invention. Rien ne permettrait 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.

Préférentiellement, la composition appliquée sur ladite pièce par le
5 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 ;
- 10 - 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.

15 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
20 surface métallique, en raison d'une forte augmentation locale du pH.

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.

La composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon
25 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 composition sous forme de sel, par exemple de sel de lithium et/ou de sel de cérium.

30 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.

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.

- 5 Préférentiellement, ils sont apportés sous forme de nitrate, notamment de nitrate de lithium et/ou de nitrate de cérium.

Ainsi, la composition appliquée sur ladite pièce par le procédé selon l'invention contient de préférence du nitrate de lithium LiNO_3 et/ou du nitrate de cérium, en particulier de cérium au degré d'oxydation +3, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

- 10 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.

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

- hexafluorozirconate de potassium K_2ZrF_6
- molybdate de sodium Na_2MoO_4
- permanganate de potassium KMnO_4 .

- 20 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 :

- 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 K_2ZrF_6 ;
- 25 - 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 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 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 LiNO_3 ;
- 30 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 KMnO_4 ;

- 5 - 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 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$.

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

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

- 15 - 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 ;

- 20 - 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 ;

- 25 - 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 ;

- 30 - 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.

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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

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 œuvre.

- 5 Par ailleurs, rien n'empêche d'appliquer l'une des compositions mise en œuvre 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.

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

- la figure 1 montre des photographies d'éprouvettes respectivement laminée (a/) et usinée (b/), en alliage d'aluminium, anodisées et colmatées
15 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 ;

- la figure 2 montre des micrographies d'analyse par microscopie électronique à balayage d'éprouvettes en alliage d'aluminium anodisées et
20 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
25 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 ;

- la figure 3 montre une photographie d'une éprouvette laminée en
30 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 :

- 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
5 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
10 colmatage par une composition aqueuse contenant uniquement des ions fluorozirconate (c/ et d/, à différents grossissements).

EXEMPLE 1

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
15 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.

20 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
25 (dégraissage alcalin)
- 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)
- 30 - eau déminéralisée à température ambiante pendant 5 min (rinçage).

Les éprouvettes ont ensuite été soumises à un traitement d'oxydation anodique sulfurique, de manière classique en elle-même, selon les paramètres suivants :

- bain électrolytique aqueux d'acide sulfurique à 200 g/l
- 5 - durée 21,33 min
- température du bain 19 °C
- 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.

10 A l'issue de ces étapes, on a obtenu une couche anodique sur la surface des éprouvettes.

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 :

- 15 - K_2ZrF_6 25 g/l
- $Na_2MoO_4, 2H_2O$ 5 g/l
- $LiNO_3$ 4 g/l
- $KMnO_4$ 9,5 g/l
- $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$ 0,1 g/l

20 Le pH de cette composition est égal à 6.

Certaines éprouvettes ont été traitées par la même composition, mais dépourvue de $Ce(NO_3)_3$ (« sans Ce »).

Les températures et durées de traitement sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.

25 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.

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.

Chaque ensemble de conditions a été réalisé en triplicat.

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.

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.

Echantillon	Température (°C)	Durée (min)	Epaisseur de couche (µm)	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	/

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

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

5 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.

EXEMPLE 2

10 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.

Ces éprouvettes ont ensuite été colmatées au moyen des compositions appliquées par un procédé selon l'invention et décrites dans le

15 tableau 2 (C1 à C4).

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).

Certaines éprouvettes n'ont subi aucun traitement de colmatage après

20 l'anodisation (Comp).

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

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

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

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 (μm)
C1	12	10	8	-	-	6,0 4	6,9
C2	12	10	8	19	-	5,3	5,9

						4	
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

Tableau 2 – Compositions de colmatage mises en œuvre

Les éprouvettes ont été soumises aux tests suivants.

Test de tenue au brouillard salin

Ce test a été réalisé comme décrit dans l'exemple 1 ci-avant, pendant
5 750 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.

Pour ces éprouvettes, on constate en moyenne l'apparition de
10 3 piqûres de corrosion par dm^2 après 750 h d'exposition au brouillard salin.

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

Test électrochimique

La technique mise en œuvre pour caractériser le comportement des
15 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.

A cet effet, il a été mis en œuvre une cellule thermostatée à 3
électrodes standard. Le milieu était une solution de NaCl à 0,1 M dans l'eau,
20 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 ($E(\text{Ag}/\text{AgCl}) = +0,210 \text{ V}$ vs électrode standard à hydrogène).

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.

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-t} " 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} .

Pour l'exemple comparatif non colmaté Comp, on a ainsi obtenu un courant de corrosion $i_{corr} = 6.10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. 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.

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

Composition	E_i (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	$\geq 6.10^{-8}$

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

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

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.

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

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

- 10 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
- 15 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.

- 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
- 20 cette technique ne permet pas de détecter la présence de lithium et de cérium dans la couche superficielle de la pièce.

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	-

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

nd indique un élément présent mais de quantité non déterminée

La figure 2 montre les micrographies obtenues par SEM pour les
5 éprouvettes traitées avec les compositions appliquées par le procédé conforme à l'invention C1 (en a/), C2 (en b/), C3 (en c/) et C4 (en d/).

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
10 surface "large" a établi la présence de zirconium, fluor et molybdène.

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.

15 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.

20 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.

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

EXEMPLE 3

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
30 aqueuse selon l'invention suivante :

- K_2ZrF_6 12 g/l
- $\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g/l
- LiNO_3 8 g/l
- KMnO_4 19 g/l
- 5 - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g/l

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

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

10 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.

15 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.

A titre comparatif, il est également réalisé des éprouvettes marquées après anodisation et traitement de colmatage au moyen d'une composition
20 aqueuse contenant uniquement du K_2ZrF_6 à la concentration de 12 g/l.

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.

25 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.

30 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 œuvre 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.

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

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou alliage d'aluminium ou en magnésium ou alliage de magnésium, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de traitement par oxydation de ladite pièce,
- 5 - 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
- 10 permanganate.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de traitement par oxydation de ladite pièce est une étape de traitement par anodisation.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite étape de traitement par oxydation de ladite pièce est une étape d'oxydation micro-arc.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape d'application est réalisée par immersion de ladite pièce dans un bain de ladite composition aqueuse.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse appliquée lors de l'étape d'application présente une température comprise entre 10 et 60 °C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 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.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant en outre une étape préalable de prétraitement de ladite pièce par dégraissage et/ou décapage chimiques.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse contient des ions lithium et des ions permanganate.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse contient des ions cérium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse contient des ions nitrate.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse contient du nitrate de lithium.

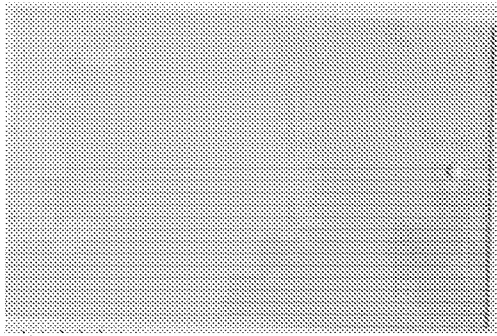
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse présente un pH compris entre 3 et 7.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite composition aqueuse contient au moins une des concentrations suivantes :

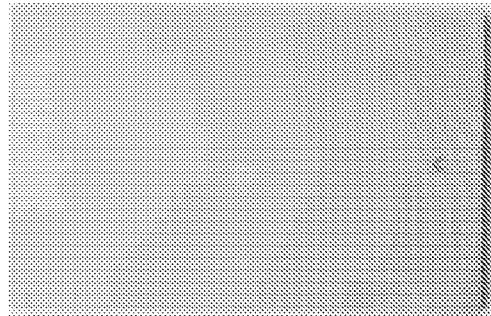
- entre 5 et 30 g/l de sel de fluorozirconate,
- entre 2,5 et 10 g/l de sel de molybdate,
- entre 2 et 8 g/l de sel de lithium,
- entre 4 et 19 g/l de sel de permanganate,
- et/ou, entre 0,1 et 0,5 g/l de sel de cérium.

14. 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 13.

1/2

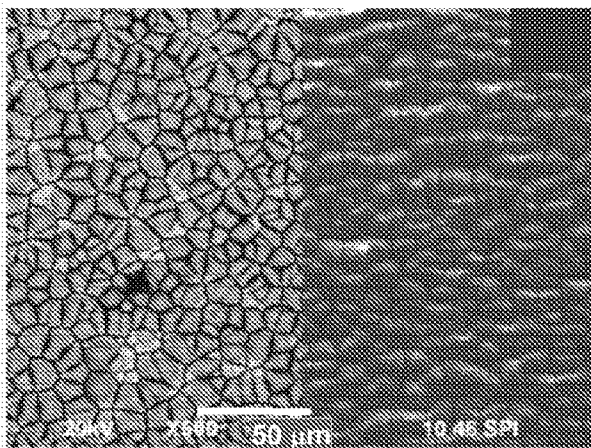


a/

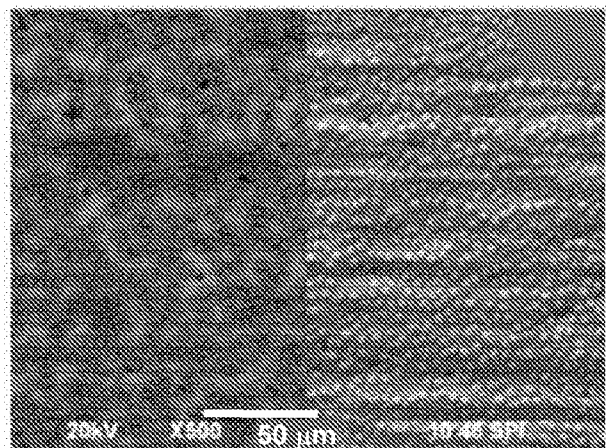


b/

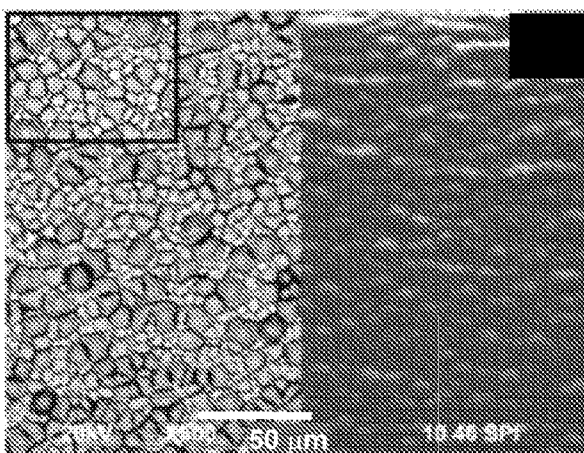
FIG 1



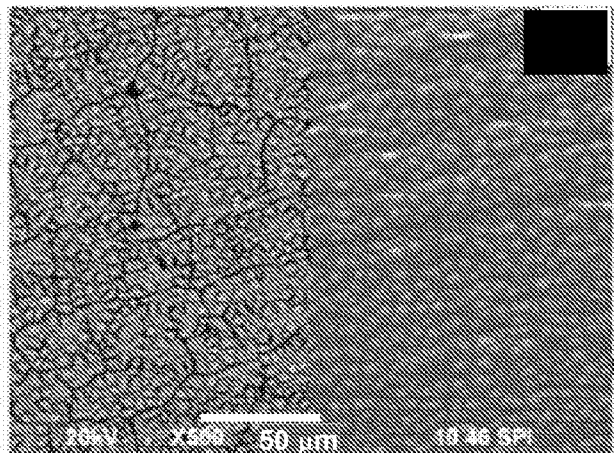
a/



b/



c/

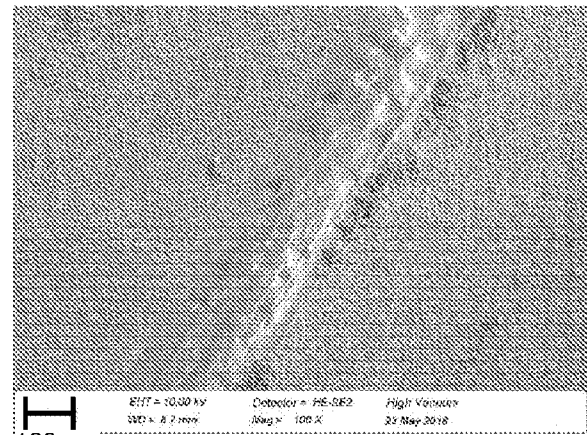
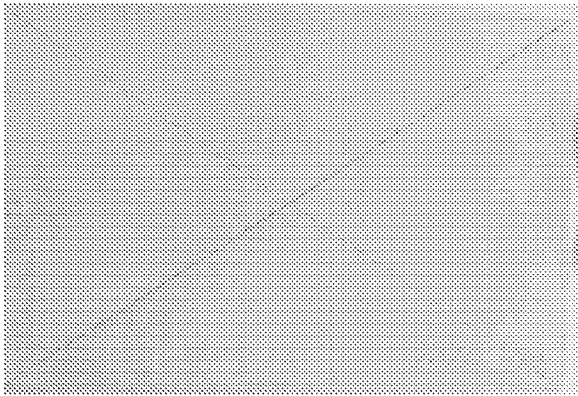


d/

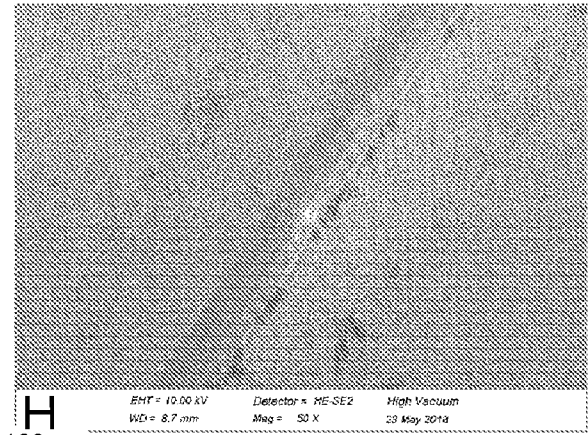
FIG 2

2/2

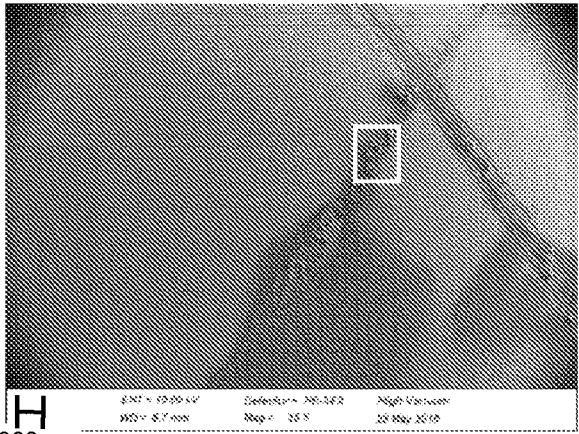
FIG 3



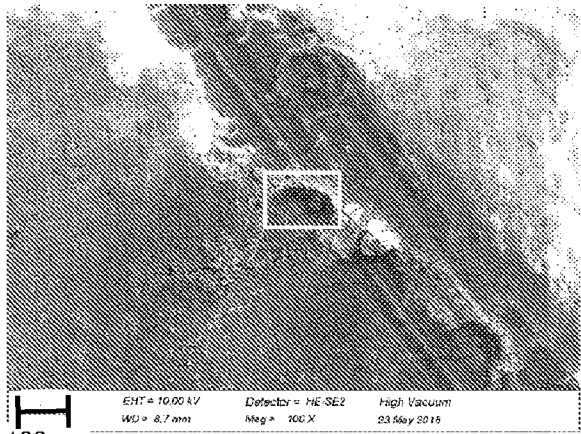
a/



b/



c/



d/

FIG 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/051449**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C25D 11/24**(2006.01)i; **C25D 11/30**(2006.01)i; **C23C 22/44**(2006.01)i; **C25D 11/02**(2006.01)n; **C25D 11/08**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D; C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014035691 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 06 March 2014 (2014-03-06) abstract paragraphs [0017], [0021], [0041] examples 1, 2	1,4-7,10-12,14 8,13
X	WO 2005061761 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KOCH ALINA MONICA [DE]; PAWLIK MARIAN [DE]; QUELLHOR) 07 July 2005 (2005-07-07) abstract example 1 page 13, lines 10-21	1,4,5,7,10,14
X Y	CN 104294257 A (WUXI YONGFA PLATING CO LTD) 21 January 2015 (2015-01-21) examples 1-3	1,4,7,9,10,14 8,13
X	WO 2010112914 A1 (KERONITE INTERNAT LTD [GB]; CURRAN JAMES [GB]; HUTCHINS STEPHEN [GB];) 07 October 2010 (2010-10-07) abstract example 3	2,3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2019

Date of mailing of the international search report

19 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lange, Ronny

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/051449

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	2014035691	A1	06 March 2014	AU	2013309270	A1	19 March 2015
				BR	112015004358	A2	04 July 2017
				CA	2883180	A1	06 March 2014
				CN	104718312	A	17 June 2015
				EP	2890830	A1	08 July 2015
				EP	3293287	A1	14 March 2018
				ES	2686538	T3	18 October 2018
				HK	1207889	A1	12 February 2016
				HU	E039960	T2	28 February 2019
				KR	20150040377	A	14 April 2015
				KR	20160079938	A	06 July 2016
				PL	2890830	T3	31 January 2019
				RU	2015111242	A	20 October 2016
				SG	11201501408R	A	30 March 2015
				UA	112024	C2	11 July 2016
				US	2015225855	A1	13 August 2015
				US	2019040530	A1	07 February 2019
				WO	2014035691	A1	06 March 2014
WO	2005061761	A1	07 July 2005	CA	2548975	A1	07 July 2005
				CN	1890404	A	03 January 2007
				DE	10358310	A1	21 July 2005
				EP	1692325	A1	23 August 2006
				US	2007017602	A1	25 January 2007
				WO	2005061761	A1	07 July 2005
CN	104294257	A	21 January 2015	NONE			
WO	2010112914	A1	07 October 2010	GB	2469115	A	06 October 2010
				US	2012031765	A1	09 February 2012
				WO	2010112914	A1	07 October 2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051449

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C25D11/24 C25D11/30 C23C22/44 ADD. C25D11/02 C25D11/08		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C25D C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X Y	WO 2014/035691 A1 (PPG IND OHIO INC [US]) 6 mars 2014 (2014-03-06) abrégé alinéas [0017], [0021], [0041] exemples 1, 2 -----	1,4-7, 10-12,14 8,13
X	WO 2005/061761 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KOCH ALINA MONICA [DE]; PAWLIK MARIAN [DE]; QUELLHOR) 7 juillet 2005 (2005-07-07) abrégé exemple 1 page 13, lignes 10-21 -----	1,4,5,7, 10,14
X Y	CN 104 294 257 A (WUXI YONGFA PLATING CO LTD) 21 janvier 2015 (2015-01-21) exemples 1-3 ----- -/-	1,4,7,9, 10,14 8,13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
10 septembre 2019	19/09/2019	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Lange, Ronny	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/112914 A1 (KERONITE INTERNAT LTD [GB]; CURRAN JAMES [GB]; HUTCHINS STEPHEN [GB];) 7 octobre 2010 (2010-10-07) abrégé exemple 3 -----	2,3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051449

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014035691 A1	06-03-2014	AU 2013309270 A1 BR 112015004358 A2 CA 2883180 A1 CN 104718312 A EP 2890830 A1 EP 3293287 A1 ES 2686538 T3 HK 1207889 A1 HU E039960 T2 KR 20150040377 A KR 20160079938 A PL 2890830 T3 RU 2015111242 A SG 11201501408R A UA 112024 C2 US 2015225855 A1 US 2019040530 A1 WO 2014035691 A1	19-03-2015 04-07-2017 06-03-2014 17-06-2015 08-07-2015 14-03-2018 18-10-2018 12-02-2016 28-02-2019 14-04-2015 06-07-2016 31-01-2019 20-10-2016 30-03-2015 11-07-2016 13-08-2015 07-02-2019 06-03-2014
WO 2005061761 A1	07-07-2005	CA 2548975 A1 CN 1890404 A DE 10358310 A1 EP 1692325 A1 US 2007017602 A1 WO 2005061761 A1	07-07-2005 03-01-2007 21-07-2005 23-08-2006 25-01-2007 07-07-2005
CN 104294257 A	21-01-2015	AUCUN	
WO 2010112914 A1	07-10-2010	GB 2469115 A US 2012031765 A1 WO 2010112914 A1	06-10-2010 09-02-2012 07-10-2010