



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2487990 A1 2005/06/09

(21) 2 487 990

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN**
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/12/02

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2005/06/09

(30) Priorité/Priority: 2003/12/09 (03 14382) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C23F 11/18, C23C 22/48

(71) **Demandeur/Applicant:**
SNECMA MOTEURS, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
RUIMI, MICHEL, FR;
OBERLAENDER, GUILLAUME, FR;
GONZALEZ, VALERIE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE COLMATAGE EXEMPT DE CHROME HEXAVALENT APPLICABLE APRES ANODISATION SULFURIQUE D'ALLIAGES D'ALUMINIUM, SOLUTION DE COLMATAGE UTILISEE DANS CE PROCEDE ET ARTICLE TRAITE ISSU D'UN TEL PROCEDE

(54) Title: CLOGGING PROCESS WITHOUT HEXAVALENT CHROME APPLICABLE AFTER SULFURIC ANODIZATION OF ALUMINUM ALLOYS, CLOGGING SOLUTION USED IN THE SAID PROCESS, AND ITEM TREATED USING THE SAID PROCESS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de colmatage pour produire un film d'oxyde présentant des bonnes propriétés de résistance à la corrosion saline sur un substrat de métal. De façon caractéristique, ledit procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant: - à fournir une solution de colmatage tamponnée comportant au moins un sel simple de cobalt II et au moins un sel simple de lithium III ; - à mettre en contact ledit substrat de métal, ayant sa surface préalablement oxydée, avec ladite solution de colmatage pendant une durée suffisante pour former un film d'oxyde mixte cobalt/lithium. Ce procédé est tout particulièrement applicable à un substrat de métal réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium anodisé en milieu sulfurique.

A B R E G E

L'invention concerne un procédé de colmatage pour produire un film d'oxyde présentant des bonnes propriétés de résistance à la corrosion saline sur un substrat de métal.

De façon caractéristique, ledit procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant :

- à fournir une solution de colmatage tamponnée comportant au moins un sel simple de cobalt II et au moins un sel simple de lithium III ;
- à mettre en contact ledit substrat de métal, ayant sa surface préalablement oxydée, avec ladite solution de colmatage pendant une durée suffisante pour former un film d'oxyde mixte cobalt/lithium.

Ce procédé est tout particulièrement applicable à un substrat de métal réalisé en aluminium ou en alliage d'aluminium anodisé en milieu sulfurique.

PROCÉDÉ DE COLMATAGE EXEMPT DE CHROME HEXAVALENT
APPLICABLE APRÈS ANODISATION SULFURIQUE D'ALLIAGES
D'ALUMINIUM, SOLUTION DE COLMATAGE UTILISÉE DANS CE PROCÉDÉ
ET ARTICLE TRAITÉ ISSU D'UN TEL PROCÉDÉ

L'invention concerne un procédé de colmatage pour produire une couche ou un film d'oxyde présentant des propriétés de résistance à la corrosion saline sur un substrat de métal, la solution de colmatage utilisée dans ce procédé ainsi qu'un article traité issu d'un tel procédé.

10 En particulier, la présente invention concerne l'application de ce procédé de colmatage ou de cette solution de colmatage à un substrat de métal formé d'un substrat d'aluminium ou d'alliage d'aluminium, ce procédé étant alors mis en œuvre après une étape préalable d'anodisation sulfurique.

20 L'aluminium présente une protection naturelle contre la corrosion atmosphérique par l'oxydation de sa surface aboutissant à la formation d'alumine amorphe de type Al_2O_3 . Cette alumine se forme naturellement à l'air et peut également résulter d'une anodisation en milieu sulfurique ce qui permet, de façon préférentielle, l'obtention plus rapide d'une couche qui peut par ailleurs être ainsi plus épaisse. C'est le cas pour une anodisation classique, de type OAS (oxydation anodique sulfurique), qui permet une épaisseur de 10 à 20 μm , et au-delà jusqu'à 100 μm en cas d'anodisation dite « dure ».

Cependant, à la surface des alliages d'aluminium, l'alumine de faible épaisseur n'est pas suffisamment résistante à la corrosion à laquelle est soumise la pièce.

En revanche, par anodisation, l'alumine est formée d'une structure colonnaire, à géométrie proche d'une symétrie hexagonale, avec des pores la rendant relativement sensible à son environnement, notamment perméable aux agressions chimiques.

30 C'est la raison pour laquelle on va chercher à boucher ces pores par un colmatage. En effet, le colmatage que l'on cherche à réaliser a pour but de fixer des éléments (métalliques) dans ces pores pour diminuer cette perméabilité afin d'augmenter les propriétés anti-corrosion de la couche d'alumine, sans toutefois dégrader les propriétés mécaniques de l'alumine.

1a

En particulier, il est connu de réaliser, après anodisation sulfurique, un colmatage de la couche d'alumine en plaçant la pièce dans un bain chimique. Selon une méthode de colmatage couramment mise en œuvre, ce bain est une solution à base d'acide chromique, ce qui permet

de boucher les pores par des éléments de chrome hexavalent ou chrome VI.

Les procédés de colmatage de ce type, utilisés notamment pour boucher les pores de la couche d'alumine présente en surface d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, afin de former un film résistant à la corrosion saline, ont classiquement recours à des solutions acides comprenant du chrome VI comme il est exposé dans US2796370 et US2796371.

Cependant, il convient de noter que le recours aux solutions à base de chrome VI, est aujourd'hui à proscrire, compte tenu de la toxicité de ce métal lourd et des nouvelles contraintes légales liées au respect de l'environnement.

De manière alternative, d'autres solutions de colmatage ont été proposées par les documents US5411606, US5472524 et EP0488430, avec des solutions de colmatage comprenant des sels complexes à base de cobalt III.

Cependant, ce type de solution de colmatage est relativement coûteux et difficile à mettre en œuvre en raison de l'instabilité du pH et des sels complexes à base de cobalt III. Ces derniers ont la particularité de précipiter en fonction du vieillissement du bain. De ce fait, ce type de solution est instable, rendant les opérations non strictement reproductibles, ce qui est préjudiciable à la qualité des couches obtenues.

La présente invention a pour objectif de surmonter les problèmes des solutions de colmatage de l'art antérieur, en particulier les problèmes de toxicité du chrome, en proposant un nouveau procédé de colmatage utilisant une solution de colmatage ne comprenant pas de chrome, qui donne de bons résultats et qui est facile à mettre en œuvre, notamment de façon industrielle.

A cet effet, selon la présente invention, le procédé de colmatage est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant :

- à fournir une solution de colmatage tamponnée, de préférence à base d'une solution de réaction aqueuse, comportant au moins un sel simple de cobalt II et au moins un sel simple de lithium III; et
- à mettre en contact ledit substrat de métal, ayant sa surface préalablement anodisée, avec ladite solution de colmatage pendant une

durée suffisante pour former un film d'oxyde mixte cobalt/lithium obtenu par conversion chimique.

On réalise donc par ce « colmatage chimique mixte au cobalt/lithium », une protection du substrat, préalablement anodisé, qui forme une couche de colmatage extrêmement adhérente et qui présente des propriétés anti-corrosion ainsi que de bonnes propriétés d'accrochage d'une peinture.

Cela signifie, dans le cas d'un substrat d'aluminium ou d'alliage d'aluminium, que le film est formé lorsque les pores de l'alumine sont bouchés par les sels métalliques de cobalt et de lithium.

De cette manière, on comprend que par la présence du sel simple de cobalt II et du sel simple de lithium III qui sont des produits d'usage courant, un tel procédé est extrêmement facile à mettre en œuvre.

En effet, de manière surprenante, l'association d'au moins un sel simple de cobalt II et d'au moins un sel simple de lithium III donne des résultats très bons et relativement supérieurs à ceux obtenus par l'utilisation seulement d'au moins un sel simple de cobalt II ou par l'utilisation seulement d'au moins un sel simple de lithium III.

De préférence, ledit sel simple de cobalt II appartient au groupe constitué par le sulfate de cobalt, le nitrate de cobalt, le carbonate de cobalt et l'acétate de cobalt. En particulier, ledit sel simple de cobalt II est de l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ et $2,41 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $1,61 \cdot 10^{-2}$ et $2,01 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

De préférence, ledit sel simple de lithium III appartient au groupe constitué par le sulfate de lithium, le nitrate de lithium, le carbonate de lithium et l'acétate de lithium. En particulier, ledit sel simple de lithium III est du carbonate de lithium LiCO_3 dans une concentration comprise entre 0,5 et 1,5 g/litre, soit entre $6,77 \cdot 10^{-3}$ et $2,03 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 0,75 et 1 g/litre, soit entre $1,02 \cdot 10^{-2}$ et $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

Selon une disposition préférentielle, ladite solution de colmatage comprend en outre au moins un acide faible appartenant au groupe constitué par l'acide borique, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide

tartrique. En particulier, ledit acide faible est de l'acide borique H_3BO_3 dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $4,85 \cdot 10^{-2}$ et $9,7 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $6,47 \cdot 10^{-2}$ et $8,09 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

5 Cette solution présente aussi l'avantage supplémentaire d'être facilement reproductible, de donner un résultat homogène et de permettre de réutiliser la solution de colmatage grâce à l'effet tampon de l'acide faible qui stabilise le pH de la solution de colmatage.

10 Un tel acide faible permet en effet de tamponner la solution de colmatage qui présente alors un pH compris entre 5 et 6, avantageusement compris entre 5,1 et 5,9, de préférence égal à $5,5 \pm 0,1$.

15 Selon une autre disposition préférentielle, qui reste facultative, la solution de colmatage en question comporte en outre un tensioactif tel que le lauryl sulfate de sodium et/ou le dodecyle sulfate de sodium $C_{12}H_{25}NaO_4S$.

20 En particulier, ledit tensioactif est du lauryl sulfate de sodium présent dans une concentration comprise entre 1,5 et 3,5 mg/litre, soit entre $5,20 \cdot 10^{-6}$ et $1,21 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, et de préférence entre 2 et 3 mg/litre, soit entre $6,94 \cdot 10^{-6}$ et $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/litre.

25 L'ajout d'un tel composé permet en effet d'améliorer le résultat (couche plus régulière et meilleure répartition des sels simples de cobalt et de lithium dans les pores de l'alumine). En effet, d'une part il contribue à abaisser la tension interfaciale entre le substrat de métal et la solution de colmatage et d'autre part il améliore la stabilité du pH de la solution en captant les ions hydrogène H^+ libérés par l'acide faible.

30 Selon encore une autre disposition préférentielle, la solution de colmatage présente une température supérieure à $87^\circ C$, de préférence supérieure à $90^\circ C$, avantageusement supérieure à $95^\circ C$, et de façon préférentielle comprise entre 95 et $98^\circ C$.

35 De préférence, l'étape de mise en contact du substrat avec la solution de colmatage présente une durée de plus de 15 min, avantageusement supérieure à 20 minutes, et comprises de préférence entre 20 et 25 min.

35 La présente invention porte aussi sur une solution de colmatage caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un sel simple de cobalt II,

au moins un sel simple de lithium III et en ce qu'elle est tamponnée, ce par quoi on obtient un film d'oxyde mixte cobalt/lithium.

La présente invention porte également sur un article traité résultant de la mise en oeuvre du procédé du type précité, en utilisant la 5 solution de colmatage du type précité.

Selon une disposition préférentielle, ledit article comporte un film d'anodisation colmaté présentant une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm .

Globalement, grâce à l'agencement selon la présente invention, 10 il est possible de réaliser de manière simple et sûre, sans recourir au chrome, un colmatage mixte cobalt/lithium aboutissant à un film présentant des propriétés de résistance à la corrosion sur un substrat de métal.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront 15 à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 montre en coupe une éprouvette (aube en AUZGN) traitée selon le procédé de la présente invention, après une exposition de 790 heures au brouillard salin,

20 - la figure 2 montre depuis le dessus l'aspect de la surface d'une éprouvette traitée selon le procédé de la présente invention.

Des essais très concluants ont été menés avec des éprouvettes d'aluminium ayant subi une anodisation sulfurique pendant 40 minutes (épaisseur de la couche d'alumine obtenu : 16 μm) et qui ont été 25 immergées pendant plus de 20 minutes dans une solution de colmatage à la température de 97°C \pm 2°C.

La solution de colmatage utilisée est une solution aqueuse qui présente les caractéristiques suivantes :

- Sel simple de cobalt II :acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 30 avec une teneur comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ et $2,41 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 à 5 g/l, soit entre $1,61 \cdot 10^{-2}$ et $2,01 \cdot 10^{-2}$ mol/litre,

- Sel simple de lithium III : carbonate de lithium avec une teneur 35 comprise entre 0,5 et 1,5 g/litre, soit entre $6,77 \cdot 10^{-3}$ et $2,03 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 0,75 à 1 g/l, soit entre $1,02 \cdot 10^{-2}$ et $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol/litre,

- Acide faible : acide borique avec une teneur comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $4,85 \cdot 10^{-2}$ et $9,7 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/l, soit entre $6,47 \cdot 10^{-2}$ et $8,09 \cdot 10^{-2}$ mol/litre,
- comme tensioactif du lauryl sulfate de sodium avec une teneur comprise entre 1,5 et 3,5 mg/litre, soit entre $5,20 \cdot 10^{-6}$ et $1,21 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, et de préférence entre 2 à 3 mg/l, soit entre $6,94 \cdot 10^{-6}$ et $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, et
- température de $90^\circ\text{C} \pm 3$.

10 Ainsi, on obtient une solution de colmatage dont le pH est maintenu à $5,5 \pm 0,1$ car la solution est tamponnée par l'acide borique.

15 Ces éprouvettes anodisées et colmatées en milieu cobalto-lithium présentent un potentiel anodique de -650 mV (mesuré par rapport à une électrode calomel saturée ECS). Cette valeur de haute protection anodique est donc du même ordre de grandeur que celle obtenue pour une solution bichromate de l'art antérieur (-655 mV ECS).

Par ailleurs, ces éprouvettes en alliage d'aluminium (2024) ont résisté plus de 700 heures au test résistance au brouillard salin selon la norme AFNOR NFX 41002 ou ISO 9227.

20 Sur la figure 1, est visible la photographie montrant la coupe de l'éprouvette après exposition au brouillard salin pendant 790 heures : le substrat 10 réalisé dans l'alliage d'aluminium 2024 est surmonté de la couche d'alumine 12 colmatée par anodisation sulfurique et dans laquelle on distingue trois zones de composition différente :

- la couche inférieure d'alumine colmatée 12a surmontant le substrat 10 et qui se caractérise par une composition présentant une absence de cobalt et de carbone,
- la couche supérieure d'alumine colmatée 12b surmontant la couche inférieure d'alumine colmatée 12a et qui se caractérise par une composition présentant une concentration très faible en cobalt et en carbone, et
- la surface de la couche d'alumine colmatée 12c surmontant la couche inférieure d'alumine colmatée 12a et qui se caractérise par une composition présentant du cobalt et du carbone relatifs à la présence de sels de cobalt dans la solution de colmatage et de carbone provenant du carbonate de lithium.

On comprend que grâce à ce procédé de colmatage et à la solution de colmatage selon l'invention, on obtient un article présentant des bonnes propriétés de résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion saline.

5 Selon un mode de réalisation préférentiel, ledit article comprend :

- un substrat métallique à base d'aluminium ou d'alliage d'aluminium ;
- un film colmaté comprenant de l'oxyde d'aluminium de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de lithium.

10 Egalement, on peut noter que l'article traité conformément qu'au procédé de l'invention présente un film formé d'une couche d'alumine colmatée, non poreuse présentant en surface l'aspect d'une structure faïencée classique. Ceci est visible sur la photographie annexée formant la figure 2.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de colmatage pour produire un film d'oxyde présentant des propriétés de résistance à la corrosion saline sur un substrat de métal, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant :
 - 5 - à fournir une solution de colmatage tamponnée comportant au moins un sel simple de cobalt II et au moins un sel simple de lithium III ; et
 - à mettre en contact ledit substrat de métal, ayant sa surface préalablement anodisée, avec ladite solution de colmatage pendant une durée suffisante pour former un film d'oxyde mixte cobalt/lithium.
- 10 2. Procédé de colmatage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel simple de cobalt II appartient au groupe constitué par le sulfate de cobalt, le nitrate de cobalt, le carbonate de cobalt et l'acétate de cobalt.
- 15 3. Procédé de colmatage selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit sel simple de cobalt II est de l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ et $2,41 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $1,61 \cdot 10^{-2}$ et $2,01 \cdot 10^{-2}$ /litre.
- 20 4. Procédé de colmatage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit sel simple de lithium III appartient au groupe constitué par le sulfate de lithium, le nitrate de lithium, le carbonate de lithium et l'acétate de lithium.
- 25 5. Procédé de colmatage selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit sel simple de lithium III est du carbonate de lithium LiCO_3 dans une concentration comprise entre 0,5 et 1,5g/litre, soit entre $6,77 \cdot 10^{-3}$ et $2,03 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 0,75 et 1 g/litre, soit entre $1,02 \cdot 10^{-2}$ et $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.
- 30 6. Procédé de colmatage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution de colmatage comprend en outre au moins un acide faible appartenant au groupe constitué par l'acide borique, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide tartrique.
7. Procédé de colmatage selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit acide faible est de l'acide borique H_3BO_3 dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $4,85 \cdot 10^{-2}$ et 9,7.

10^{-2} mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $6,47 \cdot 10^{-2}$ et $8,09 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

8. Procédé de colmatage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution de colmatage 5 présente un pH compris entre 5 et 6.

9. Procédé de colmatage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution de colmatage comporte en outre un tensioactif comprenant du lauryl sulfate de sodium et/ou du dodecyl sulfate de sodium.

10 10. Procédé de colmatage selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit tensioactif est du lauryl sulfate de sodium présent dans une concentration comprise entre 1,5 et 3,5 mg/litre, soit entre $5,20 \cdot 10^{-6}$ et $1,21 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, et de préférence entre 2 et 3 mg/litre, soit entre $6,94 \cdot 10^{-6}$ et $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/litre.

15 11. Procédé de colmatage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la solution de colmatage présente une température supérieure à 87°C.

20 12. Procédé de colmatage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit substrat est en aluminium ou en alliage d'aluminium.

13. Procédé de colmatage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'étape de mise en contact du substrat avec la solution de colmatage présente une durée de plus de 15 mn.

25 14. Solution de colmatage pour produire un film d'oxyde sur un substrat de métal, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un sel simple de cobalt II, au moins un sel simple de lithium III et en ce qu'elle est tamponnée, ce par quoi on obtient un film d'oxyde mixte cobalt/lithium.

30 15. Solution de colmatage selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit sel simple de cobalt II appartient au groupe constitué par le sulfate de cobalt, le nitrate de cobalt, le carbonate de cobalt et l'acétate de cobalt.

16. Solution de colmatage selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit sel simple de cobalt II est de l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $1,2 \cdot 10^{-2}$ et $2,41 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $1,61 \cdot 10^{-2}$ et $2,01 \cdot 10^{-2}$ mol/litre .

17. Solution de colmatage selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit sel simple de lithium III appartient au groupe constitué par le sulfate de lithium, le nitrate de lithium, le carbonate de lithium et l'acétate de lithium.

10 18. Solution de colmatage selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit sel simple de lithium III est du carbonate de lithium LiCO_3 dans une concentration comprise entre 0,5 et 1,5 g/litre, soit entre $6,77 \cdot 10^{-3}$ et $2,03 \cdot 10^{-2}$ mol/litre, et de préférence entre 0,75 et 1 g/litre, soit entre $1,02 \cdot 10^{-2}$ et $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

15 19. Solution de colmatage selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un acide faible appartenant au groupe constitué par l'acide borique, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

20 20. Solution de colmatage selon la revendication 19, caractérisée en ce que ledit acide faible est de l'acide borique H_3BO_3 dans une concentration comprise entre 3 et 6 g/litre, soit entre $4,85 \cdot 10^{-2}$ et $9,7 \cdot 10^{-1}$ mol/litre, et de préférence entre 4 et 5 g/litre, soit entre $6,47 \cdot 10^{-2}$ et $8,09 \cdot 10^{-2}$ mol/litre.

25 21. Solution de colmatage selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 5 et 6.

30 22. Solution de colmatage selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un tensioactif comprenant du lauryl sulfate de sodium et/ou du dodecyl sulfate de sodium.

23. Solution de colmatage selon la revendication 22, caractérisée en ce que ledit tensioactif est du lauryl sulfate de sodium présent dans une concentration comprise entre 1,5 et 3,5 mg/litre, soit

entre $5,20 \cdot 10^{-6}$ et $1,21 \cdot 10^{-5}$ mol/litre, et de préférence entre 2 et 3 mg/litre, soit entre $6,94 \cdot 10^{-6}$ et $1,04 \cdot 10^{-5}$ mol/litre.

24. Solution de colmatage selon l'une quelconque des revendications 11 à 23, caractérisée en ce qu'elle présente une 5 température supérieure à 87°C.

25. Solution de colmatage selon l'une quelconque des revendications 14 à 24, caractérisée en ce que ledit substrat est en aluminium ou en alliage d'aluminium.

26. Article revêtu produit par le procédé selon l'une 10 quelconque des revendications 1 à 13, en utilisant la solution de colmatage de l'une des revendications 14 à 25.

27. Article selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comporte un film présentant une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm .

28. Article selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il 15 présente des propriétés de résistance à la corrosion, en particulier la corrosion saline, ledit article comprenant :
- un substrat de métal formé d'aluminium ou d'alliage d'aluminium ;
- un film comprenant de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de lithium.

Application number / numéro de demande: 2487990

Figures: 1 et 2

Pages: _____

Unscannable items
received with this application
(Request original documents in File Prep. Section on the 10th floor)

Documents reçus avec cette demande ne pouvant être balayés
(Commander les documents originaux dans la section de préparation des dossiers au
10^{ème} étage)