

(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  
23 décembre 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/111300 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C23C 22/78, 22/05

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/001426

(22) Date de dépôt international : 9 juin 2004 (09.06.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/07004 11 juin 2003 (11.06.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
PECHINEY RHENALU [FR/FR]; 7, place du Chancelier  
Adenauer, F-75116 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEN-  
MALEK, Mohamed [FR/FR]; 7, rue Franz Schubert,  
F-38400 Saint-Martin d'Hères (FR). HANK, Evelyne  
[FR/FR]; 76, rue Roger du Marais, F-38430 Moirans (FR).  
SHAHANI, Ravi [GB/FR]; 2, rue des Mésanges, F-68280  
Andolsheim (FR).

(74) Mandataire : MOUGEOT, Jean-Claude; Pechiney, 217,  
cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING SURFACES OF ALUMINIUM ALLOY SHEETS AND STRIPS

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE SURFACE POUR TOLES ET BANDES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for processing the surface of a strip, sheet or a shaped part made of an aluminium alloy which involves the preparation of a surface with the aid of an atmospheric pressure plasma and a by chemical conversion treatment using at least the following elements Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo or V for producing a conversion coating on said strip, sheet or part. The inventive processing is more rapid and less costly than previous conversion treatments and is applied, in particular for strips and sheets which are used for a car body and assembled by welding or gluing.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'une bande, d'une tôle ou d'une pièce formée en alliage d'aluminium, comportant une préparation de surface à l'aide d'un plasma atmosphérique, et un traitement de conversion chimique utilisant l'un au moins des éléments Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V, pour former une couche de conversion sur la bande, la tôle ou la pièce. Le traitement selon l'invention est plus rapide et plus économique que les traitements de conversion de l'art antérieur, et s'applique notamment aux bandes et tôles utilisées pour la carrosserie automobile et destinées à être assemblées par collage ou soudage.



WO 2004/111300 A2

## **Procédé de traitement de surface pour tôles et bandes en alliage d'aluminium**

### **Domaine de l'invention**

L'invention concerne le domaine des traitements de surface des tôles et bandes en alliage d'aluminium, ainsi que des pièces embouties à partir de ces tôles, plus particulièrement en alliage de type 6xxx ou 5xxx selon la désignation de l'Aluminum Association, destinées notamment à la fabrication de pièces de carrosserie de véhicules automobiles.

### **Etat de la technique**

L'aluminium est utilisé de manière croissante dans la construction automobile pour réduire le poids des véhicules et donc la consommation de carburant et les rejets de polluants et de gaz à effets de serre. Les tôles sont utilisées notamment pour la fabrication de pièces de peau de carrosserie, en particulier les ouvrants. Ce type d'application requiert un ensemble de propriétés, parfois antagonistes, en matière de résistance mécanique, de résistance à la corrosion, de formabilité ; avec un coût acceptable pour une production en grande série.

Ces exigences ont conduit, en Europe, au choix des alliages Al-Mg-Si, c'est-à-dire les alliages de la série 6000, pour la peau, et des alliages Al-Mg de la série 5000, pour les renforts ou doublures. Il existe également des exigences en matière d'état de surface, qui sont liées au mode d'assemblage utilisé.

Pour l'assemblage mécanique, il n'y a pas d'exigence particulière sur la qualité de surface, hormis seulement un état de propreté convenable. Les opérations de soudage nécessitent parfois, selon le type, une surface propre, c'est-à-dire dégraissée, afin de réduire les porosités et fissures dans les soudures. Ceci est cependant moins critique dans le cas du soudage laser. La réponse de la surface est alors déterminée par la valeur de la résistance de contact mesurée en Europe selon la norme DVS 2929.

Pour le collage structural dans la construction aéronautique, on recourt habituellement à un pré-traitement de surface avant collage, généralement une anodisation chromique et phosphorique. Dans d'autres domaines d'application tels que l'emballage ou le bâtiment, on emploie les conversions chimiques à base de chrome. Bien qu'encore souvent utilisées, ces conversions risquent de disparaître pour des raisons d'environnement par crainte de la présence de chrome hexavalent.

Des traitements plus récents utilisent des éléments tels que le silicium, le titane ou le zirconium en remplacement du chrome. De tels traitements sont décrits par exemple dans les brevets US 5514211 (Alcan), US 5879437 (Alcan), US 6167609 (Alcoa) et EP 0646187 (Boeing).

Pour des pièces de structure d'automobile, le besoin d'une préparation de surface adaptée aux opérations d'assemblage, notamment le collage et le soudage par points, peut-être nécessaire. La réalisation de ces pré-traitements est consommatrice de temps et onéreuse. En effet la formation de la couche de surface nécessite tout une série de manipulations de différents bains avec un nombre de cuves qui peut être supérieur à 8. Ainsi une ligne standard de traitement est constituée de 2 bains de dégraissage alcalin, suivi de 2 bains de rinçage, d'un bain de neutralisation acide, d'un bain de traitement spécifique, suivi de 2 bains de rinçage et d'une étape de séchage. La plupart de ces bains sont chauffés parfois jusqu'à 60°C, ce qui est consommateur d'énergie.

L'invention se propose donc de réaliser un pré-traitement sur bandes ou tôles en alliages d'aluminium adapté aux exigences de la construction automobile, en réduisant au maximum les opérations de manipulation de la bande ou de la tôle. Elle a en particulier pour but de fournir des tôles prêtes à l'assemblage pour des pièces de carrosserie de voiture, avec des performances élevées pour l'adhérence des colles et adhésifs utilisés dans l'automobile et pour le soudage par points, ainsi qu'une stabilité dans le temps de la qualité de surface.

### **Objet de l'invention**

L'invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'une bande, d'une tôle ou d'une pièce formée en alliage d'aluminium, comportant une préparation de surface à l'aide d'un plasma atmosphérique, et un traitement de conversion chimique

utilisant l'un au moins des éléments Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V pour former la couche de conversion.

Le traitement de conversion peut se faire à l'aide d'un bain contenant entre 1 et 10% en poids d'au moins un sel de l'un au moins des éléments Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V, et dans ce cas le procédé comporte de préférence, en fin de traitement, un essorage au rouleau. Il peut s'effectuer par immersion dans le bain, par pulvérisation du bain sur la bande, la tôle ou la pièce, ou par enduction du bain au rouleau, selon une technique « no rinse ».

Le traitement de conversion peut également se faire à l'aide d'un plasma atmosphérique dans lequel le gaz plasmagène comporte un composé de l'un au moins des éléments Si, Al, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V. L'élément du composé ajouté au gaz plasmagène est, de préférence, le silicium.

### **Description des figures**

La figure 1 montre les résultats des essais de collage sur des échantillons en alliage 5754 à l'état O et 6016 à l'état T4 traités selon le procédé de l'invention avec deux bains différents par rapport à des échantillons de référence.

La figure 2 montre des résultats du même type obtenus sur des échantillons traités selon l'invention avec une conversion par plasma.

### **Description de l'invention**

L'invention repose sur la constatation faite par la demanderesse que, lorsqu'on fait précéder le traitement de conversion chimique par une préparation, par exemple un dégraissage, à l'aide d'un plasma atmosphérique, ce traitement peut être considérablement simplifié par rapport aux traitements de l'art antérieur faits dans le même but, et qu'on pouvait se contenter d'un traitement rapide, par exemple du type « no-rinse » à l'aide d'un bain de conversion avec essorage au rouleau, mais également d'un traitement de conversion réalisé, lui aussi, à l'aide d'un plasma atmosphérique.

Les techniques de plasma atmosphérique se sont développées de manière importante au cours des dernières années et de nombreuses applications ont été proposées,

notamment dans le traitement des métaux. A titre d'exemple, la demande de brevet WO 02/39791 (APIT Corp.) décrit un procédé et un dispositif de traitement par plasma atmosphérique d'une surface conductrice, et mentionne dans un des exemples le nettoyage d'une feuille d'aluminium des résidus de graisse de laminage.

Un traitement de ce type s'est, de manière surprenante, révélé plus favorable que les traitements de dégraissage chimique habituels à la mise en œuvre de la conversion chimique ultérieure, le plasma réalisant à la fois le dégraissage et la modification de l'oxyde naturel présent à la surface de l'aluminium. De plus, il est apparu que le plasma atmosphérique pouvait également être utilisé pour la formation de la couche de conversion elle-même, à condition d'ajouter au gaz plasmagène un composé donnant par décomposition l'élément souhaité pour la couche de conversion.

En regroupant les étapes de dégraissage et conversion, l'utilisation d'un plasma atmosphérique conduit à un gain de temps important et allège considérablement les contraintes liées au traitement des rejets.

Enfin, elle permet des vitesses de traitement compatibles avec les vitesses de défilement des bandes d'alliage d'aluminium à la sortie des lignes de laminage. On peut ainsi atteindre sans difficulté des vitesses de l'ordre de 5 m/mn à 600 m/mn.

Dans un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, le traitement de conversion chimique est réalisé de préférence à l'aide d'une solution contenant des éléments métalliques tels Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo, V, ou des combinaisons de ces éléments, par exemple un produit Ti/Zr, pouvant réagir chimiquement avec la surface du métal pour former une couche d'oxyde plus stable que l'oxyde naturel. Il a été constaté que cette opération pouvait s'effectuer bien que la bande, la tôle ou la pièce ne reste au contact du liquide que pendant un temps très court. Dans le cas des bandes, cela permet un traitement en ligne compatible avec les vitesses de production de ces bandes.

Il est préférable d'exclure les réactifs contenant du chrome, pour éviter la formation éventuelle de produits contenant du chrome hexavalent. Les additifs dans les bains de traitement sont à une concentration très faible, inférieure à 10%, et de préférence entre 1 et 5%. De même, l'agressivité du bain en termes d'acidité est limitée en utilisant des bains de pH compris entre 3 et 11.

L'oxyde formé combine à la fois l'aluminium et l'élément présent dans le bain. De nombreuses compositions de bains sont disponibles sur le marché, tels que celles

contenant des sels de titane, de zirconium, de cérium, de cobalt, de manganèse, de vanadium ou des composés siliciés.

Après traitement au contact du bain, la bande, la tôle ou la pièce est de préférence essorée à l'aide d'un rouleau selon la technique dite « no-rinse » connue de l'homme de métier, cette technique étant particulièrement adaptée au traitement en continu de bandes.

Les couches formées peuvent être contrôlées par prise de poids, fluorescence X ou analyse ESCA, ces deux dernières techniques donnant des informations sur les constituants de la couche et, en plus, pour l'ESCA, sur les liaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont impliqués.

L'épaisseur d'oxyde est très faible, dans le domaine 5 à 50 nm. L'analyse ESCA peut donner une estimation de la couche d'oxyde si son épaisseur est inférieure à environ 6 nm et si la contamination de surface est faible. En effet, le plus souvent, la surface est recouverte d'une couche de carbone de contamination qui perturbe la mesure. Pour avoir accès à une mesure plus précise, on peut recourir à la microscopie électronique à transmission après préparation de l'échantillon par microtomie. Cette technique permet d'étalonner les mesures faites par ESCA.

On peut également utiliser la mesure de la résistance de contact. Avec le procédé selon l'invention, cette résistance est inférieure à 20, voire 15  $\mu\Omega$ , ce qui est compatible avec les exigences de l'industrie automobile.

Dans un deuxième mode de réalisation de l'invention, la couche de conversion est obtenue par un nouveau passage dans un plasma atmosphérique, le gaz plasmagène, par exemple de l'air, de l'argon ou un mélange gaz rare plus oxygène. Le gaz plasmagène est enrichi d'un composé donnant par décomposition l'élément métallique du groupe Si, Al, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V que l'on souhaite voir figurer dans la couche de conversion. L'un des éléments les plus efficaces est le silicium qui conduit à une couche de conversion de type  $\text{SiO}_x$  où  $x$  est proche de 2. Le silicium peut provenir par exemple de la décomposition d'un composé organique contenant du silicium ou du silicium et de l'oxygène, comme le tetra-ethyl-disiloxane, le tetra-methyl-disiloxane, l'hexa-methyl-disiloxane ou l'hexaméthylidisilazane, mélangé à l'argon utilisé pour le mélange plasmagène.

La couche d'oxyde obtenue par ce mode de réalisation comporte une couche uniforme d'épaisseur 10 à 30 nm sur laquelle vient se déposer un ensemble d'agrégats

de nanobilles plus ou moins reliés entre eux, avec une surépaisseur pouvant dépasser 200 nm.

On peut supposer que cette structure de la couche d'oxyde provient de sa formation en deux étapes successives. On a d'abord la croissance d'une couche barrière uniforme et continue, où le silicium se combine avec l'oxygène, et éventuellement d'autres éléments présents en surface, pour constituer un dépôt amorphe, puis la croissance de nanobilles de silice formant des agrégats, d'autant plus importants que le nombre de passages (équivalent à un temps de transit plus long de la surface devant le plasma) est plus élevé. Ces agrégats contribuent, en assurant un ancrage mécanique, à améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde de base en cas de collage.

Le procédé selon l'invention donne des résultats aussi bons qu'un traitement classique comportant le passage dans des bains de dégraissage, décapage et rinçage, ce qui conduit à une durée de traitement plus faible et un coût réduit. Ceci est encore plus marqué lorsqu'on utilise une conversion de type « no rinse » ou une conversion par plasma, qui évitent le passage dans un bain de rinçage. Enfin, l'utilisation de composés sans chrome permet de mieux respecter l'environnement et de simplifier le traitement des effluents.

## Exemples

### Exemple 1

On a préparé des échantillons de tôles en alliage d'aluminium AA5754 à l'état O (recuit) d'épaisseur 1 mm, et en alliage AA6016 à l'état T4 d'épaisseur 1,2 mm. Les échantillons ont été dégraissés par traitement par plasma atmosphérique à l'aide d'un appareil de la société Plasma Treat GmbH, avec les paramètres de fonctionnement indiqués au tableau 1 :

Tableau 1

Fréquence de travail	16 – 20 kHz
Tension de travail	5 kV
Puissance du plasma	1000 W
Générateur de plasma	FG1001 minimum
Transformateur haute tension	HTR1001

Largeur de traitement	5 mm par buse et jusqu'à 120 mm par rotation de 2 buses
Vitesse de rotation des buses	2000 tours/mn
Vitesse de traitement	5 m/mn
Distance buse – surface	15 et 20 mm
Air comprimé 5-7 bars filtré déshuilé	20 l/mn (1,2 Nm <sup>3</sup> /h)

Le traitement par plasma est effectué avec plusieurs passages devant la torche pour accumuler de l'énergie sur le métal en évitant un échauffement excessif qui pourrait conduire à un début de fusion.

Après traitement plasma, l'analyse ESCA montre une nette diminution de la couche de carbone, qui passe de 40-50 % de carbone en surface à 25-30%. Cette valeur peut encore paraître élevée, mais elle est probablement liée au fait que les échantillons sont analysés après passage à l'air. La couche d'oxyde passe de son côté d'une valeur comprise entre 3 et 5 nm à une valeur comprise entre 6 et 8 nm selon l'alliage. L'analyse ESCA indique également un enrichissement en magnésium de l'oxyde de surface, l'oxyde de magnésium représentant près du tiers de l'oxyde de surface, mais paradoxalement ce taux de magnésium ne semble pas gêner l'adhésion, contrairement à ce qui est généralement admis.

Les échantillons ont été ensuite immergés pendant 5 s dans un bac de traitement contenant le bain, puis essorés manuellement à l'aide d'un rouleau, essuyé après chaque opération. On a utilisé pour le bain les produits suivants :

- A) Gardobond ® X4591 de Chemetall, à base de sels de titane et de zirconium.
- B) Alodine ® 2040 de Henkel à base de sels de titane
- C) Dynasytan ® Glymo (3-glucidyl-oxy-trimethoxy-silane) de Degussa

L'analyse ESCA montre que les 3 produits conduisent à des couches de conversion pratiquement identiques à celles obtenues en conversion classique. Le produit C montre un taux de carbone en surface un peu plus important, qu'on peut attribuer au maintien, dans l'oxyde de silicium, de chaînes carbonées du précurseur.

On a réalisé, avec des échantillons traités de longueur 150 mm et regraissés avec le lubrifiant sec DC 1 55/45 de Quaker, des essais de collage à l'aide du test de clivage au coin selon la norme EN 30354, légèrement adapté pour être utilisé pour les alliages destinés à la carrosserie automobile : le coin est enfoncé à demi pour ne pas

dissiper trop vite l'énergie, et l'éprouvette est contrecollée sur une éprouvette de même format en alliage 2017 à l'état T4 pour rigidifier l'ensemble. On procède à un vieillissement en enceinte climatique à 50°C et à un taux d'humidité relative de 100% à des durées respectives de 1, 5, 24, 48 et 96 h. La propagation de la fissure est observée à la binoculaire sur les deux faces après avoir laissé reposer à chaque fois les éprouvettes 1 h à la température ambiante. On en déduit une propagation moyenne par groupe de 3 éprouvettes.

La figure 1 montre la propagation de fissure pour les couches de conversion réalisées selon l'invention avec un bain contenant les produits A et C, ainsi que pour des échantillons de référence dégraissés au solvant Viapred de la société SID (produit D). On constate que les échantillons traités selon l'invention ont, quel que soit l'alliage utilisé, un comportement meilleur que le traitement de référence, et sont donc aptes au collage.

## **Exemple 2**

On a préparé des échantillons de tôles en alliage d'aluminium AA5182 à l'état O (recuit) d'épaisseur 1 mm, et en alliage AA6016 à l'état T4 d'épaisseur 1,2 mm. Les échantillons ont été dégraissés par traitement par plasma atmosphérique à l'aide d'un appareil tel que celui décrit dans la demande de brevet WO 02/39791 et en utilisant comme gaz réactif l'hexaméthylsilazane.

Le traitement par plasma est effectué avec en deux étapes :

- dégraissage : on effectue plusieurs passages devant la torche pour accumuler de l'énergie sur le métal en évitant un échauffement excessif qui pourrait conduire à une modification structurale du métal ou à début de fusion.
- dépôt d'une couche de composé d'oxyde de silicium SiO<sub>x</sub> de stoechiométrie proche de 2.

Après traitement plasma, l'analyse ESCA, dont les résultats figurent au tableau 2, montre clairement la présence de cette couche d'oxyde de silicium. Son épaisseur dépend des conditions de traitement. Des épaisseurs de 100 à 300 nm ont pu ainsi être déposées par la technique du plasma atmosphérique. Cette couche masque les autres éléments présents en extrême surface du métal, mais pour les faibles épaisseurs on peut encore détecter les éléments tels que Al ou Mg.

Tableau 2

Echantillon et traitement	C1s		O1s		MgKLL		Al2p		Si2p	
	m	$\sigma$	m	$\sigma$	m	$\sigma$	m	$\sigma$	m	$\sigma$
5182 O SiO2#1	17,94	2,95	57,37	2,04	0,76	0,10	0,34	0,17	23,58	0,94
5182 O SiO2#2	15,26	2,04	59,63	1,63	0,66	0,29	0,56	0,34	23,88	0,52
5182 O SiO2#3	10,50	0,75	63,64	1,03	0,50	0,32	0,49	0,20	24,87	0,46
6016 SiO2#1	10,81	3,11	63,51	2,46	0,23	0,10	0,87	0,54	24,58	0,96
6016 SiO2#2	10,00	0,49	63,93	0,50	0,36	0,05	0,89	0,35	24,82	0,32
6016 SiO2#3	13,91	2,20	60,76	1,64	0,50	0,07	1,53	0,27	23,29	0,78
5182 H22 SiO2#1	16,20	2,06	59,00	1,03	0,86	0,24	0,86	0,28	23,07	1,30
5182 H22 SiO2#2	32,38	11,33	48,50	8,12	1,41	0,31	0,71	0,22	17,00	3,76
5182 H22 SiO2#3*	53,27	9,75	33,48	7,07	5,82	1,42	6,45	2,25	0,98	0,70

Le tableau donne les pourcentages atomiques des éléments à la surface des échantillons.

L'échantillon 5182-H22 SiO2#3 montre des valeurs différentes des autres échantillons. Le taux de carbone est important alors qu'il ne montre pratiquement pas de silice en surface. Cet échantillon a été analysé sur la face non traitée, ce qui confirme l'effet du décapage et du traitement. Les autres variations du taux de carbone peuvent être attribuées à des contaminations lors de la manipulation des plaques traitées. Cependant la détection des éléments Al et Mg en quantité sensiblement plus élevée peut indiquer que l'épaisseur est légèrement plus faible.

On a réalisé, avec des échantillons traités de longueur 150 mm, nus ou regraissés avec les lubrifiants DC 1 55/45 ou Ferrocoat ® 6130 de Quaker, des essais de collage à l'aide du test de clivage au coin selon la norme EN 30354, légèrement adapté pour être utilisé pour les alliages destinés à la carrosserie automobile : le coin est enfoncé à demi pour ne pas dissiper trop vite l'énergie, et l'éprouvette est contrecollée sur une éprouvette de même format en alliage 2017 à l'état T4 pour rigidifier l'ensemble. On procède à un vieillissement en enceinte climatique à 50°C et à un taux d'humidité relative de 100% à des durées respectives de 1, 5, 24, 48 et 96 h. La propagation de la fissure est observée à la binoculaire sur les deux faces après avoir laissé reposer à chaque fois les éprouvettes 1 h à la température ambiante. On en déduit une propagation moyenne par groupe de 3 éprouvettes.

La figure 2 montre la propagation de fissure pour les dépôts plasma atmosphérique réalisés sur les alliages 6016 et 5182 et utilisés avec ou sans lubrifiant, ainsi que pour des échantillons de référence convertis chimiquement selon des procédés en usage chez certains constructeurs automobiles. On constate que les échantillons traités ont, quel que soit l'alliage utilisé, un comportement meilleur que les traitements de référence. Le collage en absence de lubrifiant, qui est réalisé tout de suite après traitement, donne un résultat légèrement meilleur. De même, l'alliage 5182 à l'état O se comporte légèrement mieux qu'à l'état H22. Les opérations de collage pour les plaques revêtues de lubrifiant ont été effectuées après stockage à l'état lubrifié pendant une période de plus de 1 ½ mois en atmosphère normale de laboratoire. Ceci montre la robustesse du traitement plasma atmosphérique qui améliore considérablement les propriétés de surface du métal. Cette qualité de la surface est aussi démontrée à travers l'observation du faciès de rupture du test de clivage. Contrairement aux autres traitements pour lesquels on observe parfois une rupture adhésive (RA), c'est à dire à l'interface oxyde de surface – adhésif, ici dans tous les cas on trouve des ruptures cohésives (RC), c'est à dire intervenant dans l'adhésif ou proche de sa surface (rupture cohésive superficielle).

Le tableau 3 montre le mode de rupture des joints collés lors du test de clivage.

Tableau 3

<b>Cas testés</b>	<b><math>\Delta 96-0</math></b>	<b>origine</b>	<b>5 h</b>	<b>48 h</b>	<b>96 h</b>	<b>Fin</b>
6016 SiO2#1 No lube	3,3	RC	RC	RC	RC	RC
6016 SiO2#1 DC3	2,7	RC	RC	RC	RC	RC
6016 SiO2#2 DC3	4,1	RC	RC	RC	RC	RC
6016 SiO2 #3 DC3	4,5	RC	RC	RC	RC	RC
5182 O SiO2#1 No lube	2,7	RC	RC	RC	RC	RC
5182 O SiO2#1 6130	2,9	RC	RC80	RC80	RC80	RC
5182 O SiO2#2 6130	3,6	RC	RC90	RC85	RC85	RC
5182 O SiO2#3 6130	3,7	RC	RC	RC	RC	RC
5182 H22 SiO2#1 6130*	4,3	RC	RC	RC	RC	RC
5182 H22 SiO2#2 6130*	4,8	RC	RC	RC	RC	RC
5182 H22 SiO2#3 6130*	5,1	RC	RC95	RC	RC	RC
6016 Alodine. 2040 DC1	14,1	RC	RA	RA	RA	RC
6016 Alodine. 2840 DC1	4,2	RC	RC	RA	RA	RC
6016 DR100 Gardobond 4591 DC1	7,1	RC	RC	RA	RA	RC
6016 DR100 Gardobond 4700 DC1	8,3	RC	RC	RA	RA	RC
6016 Degr. solv. DC1	14,5	RC	RA75	RA	RA	RC95
6016 Lube DC1	17,8	RC	RA55	RA	RA	RC95

### Revendications

- 5 ) 1. Procédé de traitement de surface d'une bande, d'une tôle ou d'une pièce formée en alliage d'aluminium comportant une préparation de surface à l'aide d'un plasma atmosphérique, et un traitement de conversion chimique utilisant l'un au moins des éléments Si, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V, pour former la couche de conversion sur la bande, la tôle ou la pièce.
- ) 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage d'aluminium est un alliage de la série 5000 ou de la série 6000.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement de conversion se fait à l'aide d'au moins un sel de l'un au moins desdits éléments.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement de conversion se fait par immersion dans le bain.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement de conversion se fait par pulvérisation du bain sur la bande, la tôle ou la pièce.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le traitement de conversion se fait par enduction du bain au rouleau sur la bande, la tôle ou la pièce.
7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le bain de traitement a un pH compris entre 3 et 11.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement de conversion se fait à l'aide d'un plasma atmosphérique utilisant

un gaz plasmagène comportant un composé de l'un au moins des éléments Si, Al, Ti, Zr, Ce, Co, Mn, Mo ou V.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la vitesse de traitement est de 5 m/mn à 600 m/mn.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche de conversion a une épaisseur comprise entre 5 et 300 nm.
11. Utilisation de tôles ou bandes réalisées par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10 pour la fabrication de pièces collées ou soudées par points.
12. Utilisation de tôles ou bandes réalisées par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10 pour la fabrication de pièces de carrosserie d'automobiles.

Fig. 1

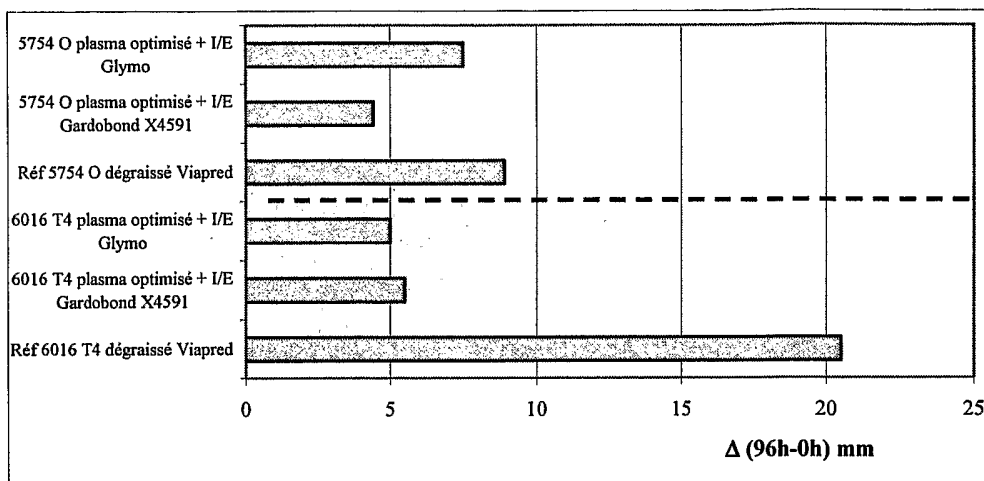


Fig. 2

