

(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
15 août 2013 (15.08.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/117767 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 22/34 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/052701

(22) Date de dépôt international :
11 février 2013 (11.02.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1251268 10 février 2012 (10.02.2012) FR

(71) Déposant : MECAPROTEC INDUSTRIES [FR/FR]; 34
Boulevard Joffrery, F-31600 Muret (FR).

(72) Inventeurs : BARES, Pierre; Quartier Plantès, F-31220
Mondavezan (FR). STEPHAN, Cédric; 2 place des ro-
siers, F-29290 Saint Renan (FR). GAZEAU, Céline; 62
passage de la Grange, Calcomier, F-12000 Rodez (FR).

(74) Mandataire : FOURCADE, Emmanuelle; Schmit-chre-
tien, Parc de Basso Cambo, 4, rue Paul Mesple, F-31100
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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR THE SURFACE TREATMENT OF PARTS MADE OF AN ALUMINUM OR MAGNESIUM ALLOY

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE DE PIÈCES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM OU DE MAGNESIUM

(57) Abstract : The invention relates to a method for the surface treatment of a part made of aluminum, magnesium, or one of the al-
loys thereof, with a view to protecting said part from corrosion, said method including consecutively immersing the part in a first
aqueous bath containing a corrosion-inhibiting metal salt and an oxidizing compound, and a second aqueous bath containing an oxi-
dizing compound and a corrosion-inhibiting rare-earth salt. Said method can be carried out for the chemical conversion of aluminum
or the alloys thereof, and of magnesium or the alloys thereof, on parts that have not been previously treated, or after a step of anodi-
zing the part, in order to seal the anodic layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium, en magnésium ou en un de leurs
alliages, visant à protéger ladite pièce contre la corrosion, qui comprend l'immersion de la pièce successivement dans un premier
bain aqueux contenant un sel métallique inhibiteur de corrosion et un composé oxydant, et un deuxième bain aqueux contenant un
composé oxydant et un sel de terre rare inhibiteur de corrosion. Ce procédé peut être mis en œuvre pour la conversion chimique de
l'aluminium ou ses alliages et du magnésium ou ses alliages, sur des pièces non préalablement traitées, ou après une étape d'anodisa-
tion de la pièce, pour le colmatage de la couche anodique.



WO 2013/117767 A1

PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE DE PIÈCES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM OU DE MAGNÉSIUM

La présente invention s'inscrit dans le domaine du traitement de surface des pièces en alliages légers constituées à base d'aluminium, d'alliage d'aluminium, de magnésium ou d'alliage de magnésium, en vue de leur conférer une protection contre la corrosion. Plus particulièrement, elle concerne
5 un procédé de traitement de surface des pièces en aluminium ou en magnésium ou en un de leurs alliages respectifs.

Suivant l'utilisation à laquelle elles sont destinées, les pièces réalisées à base d'alliage d'aluminium ou d'alliage de magnésium doivent subir des opérations de traitement de surface, afin d'augmenter leur résistance à la
10 corrosion. C'est en particulier le cas pour les pièces destinées à un usage dans l'industrie aéronautique, pour lesquelles il est imposé des exigences sévères, notamment en termes de performance au test de tenue au brouillard salin.

Il existe à l'heure actuelle plusieurs techniques de traitement de surface des pièces en alliage d'aluminium, permettant d'augmenter leurs
15 propriétés de résistance à la corrosion. Une première de ces techniques est le traitement de conversion chimique de l'alliage d'aluminium. Le plus courant de ces procédés, connu sous son appellation commerciale « Alodine® 1 200 » de la société Henkel, réalise un traitement de chromatation. Il met à cet effet en œuvre une substance à base de chrome hexavalent. Si ce procédé permet de
20 conférer à l'alliage d'aluminium une bonne résistance à la corrosion, tout en assurant une capacité de conduction électrique de la pièce, par la formation sur la pièce d'une couche de surface complexe composée principalement d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes de chrome et d'aluminium, il soulève cependant un problème environnemental. Les substances à base de chrome
25 hexavalent s'avèrent en effet toxiques pour les organismes vivants.

Une autre technique utilisée de manière classique pour améliorer de manière significative la résistance à la corrosion des pièces en alliage d'aluminium met en œuvre une étape d'anodisation, suivie d'une ou plusieurs

étapes de colmatage, c'est-à-dire d'obturation ou fermeture des porosités existantes dans la couche anodique poreuse créée en surface de la pièce par l'étape d'anodisation. Il en existe plusieurs types. Le plus couramment mis en œuvre pour obtenir une augmentation importante de la résistance des pièces à la corrosion, en vue notamment de répondre aux exigences du secteur aéronautique, consiste en une oxydation anodique chromique, suivie d'un colmatage hydrothermal à base de bichromate de potassium. Là encore, dans ces différentes étapes, ce procédé met ainsi en œuvre une substance à base de chrome hexavalent, dangereux pour la santé.

Concernant les pièces en alliage de magnésium, il existe également à l'heure actuelle plusieurs techniques de traitement de surface permettant d'augmenter leurs propriétés de résistance à la corrosion. Une de ces techniques est le traitement de conversion chimique de l'alliage de magnésium. Le plus courant de ces procédés, connu sous l'appellation mordantage, réalise un traitement de chromatisation. Il met à cet effet en œuvre une substance à base de chrome hexavalent. Si ce procédé permet de conférer à l'alliage de magnésium une bonne résistance à la corrosion, par la formation sur la pièce d'une couche de surface complexe composée principalement d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes de chrome et de magnésium, il soulève cependant également, pour les mêmes raisons qu'exprimé ci-avant, un problème environnemental.

Par ailleurs, il a été proposé par l'art antérieur, notamment illustré par, les documents US 5,304,257, US 5,374,347 ou encore WO 2006/088519, des procédés de traitement de surface de pièces en aluminium comprenant l'immersion de la pièce dans deux bains successifs, dont un premier bain contenant un sel métallique inhibiteur de corrosion autre qu'un sel de chrome hexavalent, et un composé oxydant, et un deuxième bain contenant un composé oxydant. La résistance à la corrosion des pièces ainsi traitées ne s'avère cependant pas satisfaisante, et elle est notamment inférieure à celle obtenue par les traitements mettant en œuvre du chrome hexavalent.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients des procédés

de traitement de surface des pièces en alliage d'aluminium ou en alliage de magnésium en vue d'augmenter leur résistance à la corrosion, tels qu'ils sont proposés par l'art antérieur, notamment à ceux exposés ci-avant, en proposant un tel procédé qui ne mette en œuvre aucune substance toxique pour les
5 organismes vivants, et notamment pas de chrome hexavalent, tout en présentant des performances, en termes de protection des pièces contre l'oxydation, qui soient au moins équivalentes aux procédés de l'art antérieur mettant en œuvre des substances à base de chrome hexavalent.

Il a maintenant été développé par les présents inventeurs un procédé
10 de traitement de surface des pièces en alliage d'aluminium ou en alliage de magnésium, qui permet d'atteindre ces objectifs, et ceci qu'il soit mis en œuvre aussi bien en alternative des procédés de conversion chimique existants, sur des pièces nues non préalablement traitées, qu'en alternative des procédés de colmatage existants, sur des pièces ayant préalablement subi une anodisation,
15 de quelque type qu'elle soit.

Il est ainsi proposé selon la présente invention un procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou en magnésium ou en un de leurs alliages respectifs, c'est-à-dire en alliage d'aluminium ou en alliage de magnésium, qui comprend l'immersion de la pièce successivement dans :

- 20 - un premier bain aqueux contenant un sel métallique inhibiteur de corrosion, à l'exclusion d'un sel de chrome hexavalent, et un composé oxydant,
- et un deuxième bain aqueux contenant un composé oxydant et un sel de terre rare inhibiteur de corrosion.

On entend dans la présente description, par inhibiteur de corrosion, un
25 élément qui, présent en faible concentration dans un revêtement formé sur une pièce, ralentit ou stoppe le processus de corrosion de la pièce en contact d'un milieu corrosif.

Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, le sel métallique présent dans le premier bain est un sel d'un métal de transition inhibiteur de
30 corrosion. Un métal de transition est ici défini de manière classique en elle-

même, comme un métal du bloc d du tableau de Mendeleïv, à l'exception du lutécium et du lawrencium.

Le sel métallique inhibiteur de corrosion peut être par exemple un sel de zinc, manganèse, yttrium, zirconium, molybdène, cuivre, fer, vanadium, titane, palladium, argent, or, nickel, cobalt, chrome, platine, etc. Ce sel peut
5 notamment être un sulfate, un chlorure, un nitrate, un fluorure, un acétate, etc. Les sels de chrome trivalent sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention. On entend dans la présente description, de manière classique en elle-même, par chrome trivalent, du chrome à l'état d'oxydation +3. On entend,
10 par chrome hexavalent, du chrome à l'état d'oxydation +6.

De manière tout à fait avantageuse, en termes de performance du traitement sur la résistance de la pièce à la corrosion, le deuxième bain comprend, outre un composé oxydant, un sel de terre rare inhibiteur de corrosion. Les terres rares sont ici définies de manière classique en elle-même,
15 et englobent les quinze lanthanides, le scandium et l'yttrium.

Le sel de terre rare inhibiteur de corrosion peut être par exemple un sel de lanthanides tel que de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme, de prométhium, de samarium, d'euporium, de gadolinium, de terbium, de dysprosium, d'holmium, d'erbium, de thulium, d'ytterbium, de
20 lutécium ; un sel de scandium ; ou un sel d'yttrium. Ce sel peut notamment être un sulfate, un chlorure, un nitrate, un fluorure, un acétate, etc. Les sels de cérium, pouvant être à l'état d'oxydation +4, et préférentiellement à l'état d'oxydation +3, en particulier sous forme de nitrate, sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention, de même que les sels de lanthane.

25 Les substances à base de chrome dans un état d'oxydation +3, de même que les sels de cérium et les sels de lanthane, ne sont en particulier avantageusement pas nuisibles pour l'environnement ou la santé.

Un tel procédé permet avantageusement de former sur la surface de la pièce une couche d'oxydes / hydroxydes contenant du métal issu du sel
30 métallique présent dans le premier bain, par exemple du chrome trivalent, et de

la terre rare issue du sel de terre rare présent dans le deuxième bain, par exemple du cérium ou du lanthane. Cette couche présente d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion, et protège ainsi efficacement la pièce contre la corrosion. En particulier, la succession des étapes d'immersion dans

5 chacun du premier bain et du deuxième bain, induisant chacune une conversion chimique du matériau en surface de la pièce, permet d'obtenir un effet synergique, qui conduit, de manière inattendue, à des propriétés de résistance à la corrosion de la pièce bien supérieures à celles obtenues par immersion dans un seul de ces bains, ou dans deux bains successifs dont le

10 second contiendrait uniquement un composé oxydant, ou uniquement un sel de terre rare inhibiteur de corrosion. Ces propriétés permettent notamment de répondre aux exigences du secteur aéronautique. La couche de conversion obtenue à la surface de la pièce permet en outre avantageusement d'assurer une conduction électrique, et elle constitue également une bonne base

15 d'accroche pour les systèmes de peinture utilisés notamment dans le secteur aéronautique. L'adhérence de systèmes de peinture conventionnels sur la couche de surface formée sur la pièce par le procédé conforme à l'invention est notamment aussi bonne que celle obtenue pour les pièces traitées par les procédés de l'art antérieur mettant en œuvre du chrome hexavalent.

20 Dans des modes de mises en œuvre de l'invention, une ou plusieurs étapes de rinçage de la pièce, par exemple à l'eau, sont réalisées entre l'immersion dans le premier bain et l'immersion dans le deuxième bain.

Dans l'un comme l'autre du premier bain et du deuxième bain, le composé oxydant peut être de tout type connu en lui-même pour les bains de

25 conversion chimique de l'aluminium ou du magnésium ou de leurs alliages respectifs. Des composés ne présentant pas d'effet nocif sur l'environnement sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention.

Concernant le premier bain, il entre dans le cadre de la présente invention tout composé apte à activer la surface de la pièce par dissolution de

30 la couche de passivation naturelle et du substrat, entraînant une augmentation locale du pH et par conséquent la précipitation sous forme

d'oxydes / d'hydroxydes des composés actifs, c'est-à-dire du métal issu du sel métallique du premier bain, par exemple du chrome trivalent, et du métal constituant la pièce. Des exemples non limitatifs de tels composés oxydants sont des substances à base de fluorures, telles que le fluorure d'ammonium ou
5 le fluoro-zirconate de potassium K_2ZrF_6 , de permanganate, telles que le permanganate de potassium, de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , etc. La concentration en composé oxydant dans le premier bain peut notamment être comprise entre 0,1 et 50 g/L.

Le sel métallique inhibiteur de corrosion et le composé oxydant
10 présents dans le premier bain peuvent être constitués par deux composés différents, ou par un seul et même composé apte à assurer à lui seul les deux fonctions d'inhibition de la corrosion et d'oxydation, par exemple par le fluorure de chrome trivalent CrF_3 .

Concernant le deuxième bain, le composé oxydant est choisi pour être
15 apte à oxyder la surface de la pièce, entraînant ainsi sa propre réduction simultanée, avec, là encore, augmentation locale de pH et précipitation d'oxydes / hydroxydes de terre rare / chrome trivalent / métal constituant la pièce. Des exemples non limitatifs de tels composés oxydants sont des substances à base de fluorures, telles que le fluorure d'ammonium ou le fluoro-
20 zirconate de potassium K_2ZrF_6 , de permanganate, telles que le permanganate de potassium, de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , etc.

Suivant des modes de réalisation particuliers, l'invention répond en outre aux caractéristiques suivantes, mises en œuvre séparément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

25 Le sel de chrome trivalent peut être amené sous toute forme classique en elle-même pour des traitements de conversion chimique de substrat métallique, notamment sous forme de fluorure, chlorure, nitrate, acétate, acétate hydroxyde, sulfate, potassium sulfate, etc., de chrome trivalent, par exemple $CrF_3 \cdot xH_2O$, $CrCl_3 \cdot xH_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $(CH_3CO_2)_2Cr \cdot xH_2O$,
30 $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2 \cdot xH_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $CrK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, etc.

Dans des modes de mise en œuvre préférés de l'invention, le sel de chrome trivalent présent dans le premier bain est choisi parmi les fluorures et les sulfates. Il s'agit par exemple de trifluorure de chrome CrF_3 , de sulfate de chrome de potassium $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$, ou de sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

5 Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, l'étape d'immersion dans le premier bain répond à l'un ou plusieurs des paramètres opératoires suivants :

- la température du premier bain est comprise entre 10 et 80 °C, de préférence entre 20 et 50 °C, par exemple égale à 40 °C ;

10 - le pH du premier bain est compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5, par exemple égal à 3,5 ;

- la durée d'immersion dans le premier bain est comprise entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 30 minutes, et préférentiellement entre 10 et 20 minutes ;

15 La concentration en sel métallique, par exemple en sel de chrome trivalent, dans le premier bain est préférentiellement comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L.

20 Des compositions particulièrement préférées du premier bain mettent en œuvre le fluoro-zirconate de potassium K_2ZrF_6 en tant que composé oxydant, et répondent aux compositions respectives suivantes :

- $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à une concentration comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L, préférentiellement égale à 6 g/L ; et K_2ZrF_6 à une concentration comprise entre 0,1 et 30 g/L, de préférence entre 0,5 et 10 g/L, préférentiellement égale à 1 g/L ;

25 - ou $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une concentration comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L, préférentiellement égale à 2 g/L ; et K_2ZrF_6 à une concentration comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L, préférentiellement égale à 5 g/L ;

- ou $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à une concentration comprise entre 0,5 et 50 g/L,

de préférence entre 1 et 20 g/L, préférentiellement égale à 2 g/L ; et K_2ZrF_6 à une concentration comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L, préférentiellement égale à 2 g/L.

Le cérium ou le lanthane pouvant être présents dans le deuxième bain
5 présentent de préférence un état d'oxydation +3. Le sel de cérium ou de lanthane peut être amené sous toute forme, notamment de chlorure, fluorure, nitrate, sulfate, acétate, etc., de cérium, par exemple $CeCl_3 \cdot xH_2O$, $CeF_3 \cdot xH_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $Ce(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, etc. ; ou de lanthane, par exemple $LaCl_3 \cdot xH_2O$, $LaF_3 \cdot xH_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$,
10 $La(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$, etc.

Dans des modes de mise en œuvre préférés de l'invention, le sel de terre rare présent dans le deuxième bain est le nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3$ ou le nitrate de lanthane $La(NO_3)_3$.

Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, l'étape d'immersion
15 dans le deuxième bain répond à l'un ou plusieurs des paramètres opératoires suivants :

- la température du deuxième bain est comprise entre 10 et 80 °C, de préférence entre 15 et 40 °C, et préférentiellement entre 20 et 30 °C ;
- le pH du deuxième bain est compris entre 1 et 7, de préférence
20 entre 2 et 5, par exemple égal à 3 ou à 3,5 ;
- la durée d'immersion dans le deuxième bain est comprise entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 2 et 20 minutes, et préférentiellement entre 5 et 10 minutes ;

La concentration en sel de terre rare, notamment en sel de cérium ou
25 de lanthane, dans le deuxième bain est comprise entre 0 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 10 g/L, par exemple égale à 5 g/L.

Une composition particulièrement préférée pour le deuxième bain met en œuvre le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 en tant que composé oxydant, et répond à l'une des compositions suivantes : $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ou

La(NO₃)₃·6H₂O, à une concentration comprise entre 0,1 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 10 g/L, préférentiellement égale à 5 g/L, et H₂O₂, solution à 35 % v/v, à une concentration comprise entre 5 et 500 mL/L, de préférence entre 5 et 200 mL/L, de préférence encore entre 10 et 100 mL/L, 5 préférentiellement égale à 50 mL/L.

De manière plus générale, lorsque le composé oxydant choisi pour le deuxième bain est le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, ce dernier est incorporé sous forme d'une solution aqueuse par exemple à 35 % v/v ou à 30 % v/v, pour obtenir une concentration dans le bain comprise entre 5 et 500 ml/l, de 10 préférence entre 5 et 200 mL/L, de préférence encore entre 10 et 100 mL/L, et préférentiellement égale à 50 mL/L.

Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, la pièce est soumise à une étape de traitement par anodisation préalablement à son immersion dans le premier bain et le deuxième bain. L'invention s'exprime 15 alors également en termes de procédé de colmatage post-anodisation. L'étape préalable de traitement par anodisation peut être mise en œuvre selon toute méthode connue en elle-même. De préférence, elle ne met en œuvre aucune substance à base de chrome hexavalent. Sont particulièrement préférées dans le cadre de l'invention les anodisations du type anodisation sulfurique, diluée 20 ou non, telles que l'Oxydation Anodique Sulfurique standard (dite OAS standard), l'Oxydation Anodique Sulfurique diluée (dite OAS diluée), l'Oxydation Anodique Sulfo-Tartrique (OAST), l'Oxydation Anodique Sulfo-Borique (OASB), etc. Ces méthodes sont bien connues de l'homme du métier.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, la pièce 25 est soumise à une étape de dégraissage et/ou de décapage préalablement à son immersion le premier bain et le deuxième bain, de sorte à éliminer les graisses, salissures et oxydes présents sur sa surface. Dans le cas où le procédé comprend une étape de traitement par anodisation, cette étape de préparation de surface part dégraissage et/ou décapage est avantageusement 30 mise en œuvre avant l'anodisation.

Plus particulièrement, l'étape préalable de préparation de surface peut

comporter une ou plusieurs des opérations suivantes :

- dégraissage au solvant, pour dissoudre des graisses présentes à la surface de la pièce. Cette opération peut être réalisée par trempage, aspersion, ou toute autre technique connue en elle-même. Elle peut par exemple être
5 réalisée par trempage dans du methoklone ou de l'acétone, à une température inférieure à 42 °C, pendant une durée comprise entre 5 secondes et 3 minutes ;
- dégraissage alcalin, pour dissoudre des graisses présentes à la surface de la pièce. Cette opération peut être réalisée par trempage, aspersion,
10 ou toute autre technique connue en elle-même. Elle peut par exemple être réalisée par trempage dans un mélange de TURCO 4215 NCLT à 40 à 60 g/L, et du TURCO 4215 additif à 5 à 20 g/L, commercialisés par la société HENKEL, à une température comprise entre 50 et 70 °C, pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes ;
- décapage alcalin, pour dissoudre les oxydes naturellement formés à la surface de la pièce. Cette opération peut être réalisée par trempage, aspersion, ou toute autre technique connue en elle-même. Elle peut par
15 exemple être réalisée par trempage dans une solution d'hydroxyde de sodium à 30 à 70 g/L, à une température comprise entre 20 et 60 °C, pendant une
20 durée comprise entre 10 secondes et 2 minutes. A l'issue de cette opération, la pièce est recouverte d'une couche pulvérulente formée de produits d'oxydation des composés intermétalliques, qu'il convient d'éliminer par une étape de décapage acide ;
- décapage acide, pour dissoudre les oxydes naturellement formés à
25 la surface de la pièce et/ou la couche d'oxydation formée à la surface de la pièce lors de l'étape de décapage alcalin. Cette opération peut être réalisée par trempage, aspersion, ou toute autre technique connue en elle-même. Elle peut par exemple être réalisée par trempage dans une solution de SMUT-GO NC à 15 à 25 % v/v, commercialisé par la société HENKEL, à une température
30 comprise entre 10 et 50 °C, pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes ; ou par trempage dans une solution de ARDROX 295GD à 15 à

30 % v/v, commercialisé par la société CHEMETALL, à une température comprise entre 10 et 30 °C, pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes.

Des rinçages intercalaires, notamment à l'eau, sont de préférence réalisés entre les étapes successives ci-dessus, et avant l'immersion de la
5 pièce dans le premier bain.

Lorsque le procédé ne comporte pas d'étape d'anodisation, l'invention s'exprime en termes de procédé de conversion chimique de l'aluminium ou un de ses alliages, ou du magnésium ou un de ses alliages.

Les caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention
10 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.

EXEMPLE 1 – Traitement de conversion chimique de pièces en alliage d'aluminium

1.1/ Procédés de traitement

15 Des pièces en alliage d'aluminium 2024 T3 laminé, de dimensions 120x80x2 mm, sont traitées comme suit.

Des étapes de préparation de surface de chaque pièce sont tout d'abord réalisées successivement :

- dégraissage alcalin, par trempage de la pièce dans un mélange de
20 TURCO 4215 NCLT à 50 g/L et TURCO 4215 additif à 10 g/L, à une température de 60 °C, pendant 20 min ;

- rinçages à l'eau ;

- décapage acide, par trempage de la pièce dans une solution de SMUT-GO NC à 19 % v/v, à une température de 20°C, pendant 5 min ;

25 - rinçages à l'eau.

Les pièces sont ensuite soumises à immersions successives dans le premier bain aqueux suivant, et dans respectivement un des deuxièmes bains aqueux suivants.

Le premier bain, à base de chrome trivalent, nommé Bain 1, répond à la composition : $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$ à 2 g/L + K_2ZrF_6 à 5 g/L, dans l'eau.

Son pH est fixé à 3,5, et sa température est portée à 40 °C.

La durée d'immersion dans ce premier bain est égale à 10 min.

- 5 Le deuxième bain aqueux, nommé Bain 2, répond à l'une des compositions indiquées dans le Tableau 1 ci-après. Trois de ces bains, comprenant un composé oxydant et un sel de terre rare, respectivement de cérium (bains D1 et D2) ou de lanthane (bain D3) sont conformes à la présente invention, et deux d'entre eux, Comp.1 et Comp.2, constituent des exemples comparatifs.
- 10

Bain	Composé oxydant	Sel de terre rare	pH
D1	H_2O_2 , 35 % v/v, 50 mL/L	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3
D2	H_2O_2 , 35 % v/v, 50 mL/L	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5
D3	H_2O_2 , 35 % v/v, 50 mL/L	$\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5
Comp.1	H_2O_2 , 35 % v/v, 50 mL/L	-	3,5
Comp.2	-	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L	3,5

Tableau 1 – Compositions des deuxième bains aqueux (Bain 2)

La température de chacun de ces bains est la température ambiante, soit une température comprise entre 18 et 25 °C environ. La durée d'immersion dans chacun de ces deuxième bains est égale à 5 min.

- 15 Des pièces sont également traitées, après préparation de surface, par immersion uniquement dans le Bain 1 décrit ci-avant.

- En tant qu'autres exemples comparatifs, des pièces identiques, ayant subi une préparation de surface identique, sont traitées par les procédés de conversion chimique commerciaux proposés par l'art antérieur suivants :
- 20 Alodine® 1 200 (Henkel) (mettant en œuvre du chrome hexavalent),

SurTec® 650 (SurTec) (mettant en œuvre du chrome trivalent), et Lanthane® VS 613.3 (Coventya) (mettant en œuvre du chrome trivalent).

Les conditions opératoires pour ces exemples comparatifs sont indiquées dans le Tableau 2 ci-après.

Procédé	Concentration dans le bain	Température (°C)	pH	Durée d'immersion dans le bain (min)
Alodine® 1 200	15 g/L	20	1,8	1
SurTec® 650	20 % v/v	40	3,9	4
Lanthane® VS 613.3	Part A 100 ml/L Part B 75 ml/L	38	3,5	5

5 Tableau 2 – Conditions opératoires de procédés de conversion chimique de l'art antérieur

1.2/ Tests de résistance à la corrosion

L'ensemble des pièces ainsi traitées sont soumises à un test de tenue au brouillard salin conforme à la norme ISO 9227. Des premiers résultats
10 moyens approximatifs, obtenus sur un petit nombre de pièces, sont montrés dans le Tableau 3 ci-après.

Procédé de traitement	Tenue au brouillard salin (apparition de la 1 ^{ère} piqure de corrosion) (h)
Alodine ® 1 200	168
SurTec® 650	48
Lanthane ® VS 613.3	72
Immersion dans le Bain 1 uniquement	96
Immersion dans le Bain 1 puis le Bain D1 conformément à un mode de mise en œuvre de l'invention	408

15 Tableau 3 – Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention et par des procédés de conversion chimique de l'art antérieur

Des résultats moyens plus précis concernant l'apparition de la

première pique de corrosion et la généralisation de la corrosion, obtenus sur un nombre de pièces plus important (30 pièces traitées de manière similaire), sont montrés dans le Tableau 4 ci-après.

Procédé de traitement	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 ^{ère} pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
Alodine ® 1 200	168	240
SurTec® 650	24	48
Lanthane ® VS 613.3	48	72
Immersion dans le Bain 1 uniquement	48	96
Immersion dans le Bain 1 puis dans le bain Comp.1	120	192
Immersion dans le Bain 1 puis dans le bain Comp.2	96	144
Immersion dans le Bain 1 puis dans le bain D1 (cérium)	192	288
Immersion dans le Bain 1 puis dans le bain D2 (cérium)	192	288
Immersion dans le Bain 1 puis dans le bain D3 (lanthane)	216	312

Tableau 4 – Tenue au brouillard salin, en termes d'apparition de la première pique de corrosion et de la généralisation de la corrosion, de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention et par des procédés de conversion chimique de l'art antérieur

Les résultats ci-dessus montrent clairement que les procédés conformes à l'invention, mettant en œuvre du chrome trivalent, permettent de conférer à la pièce traitée une résistance à la corrosion supérieure à celle obtenue par les procédés de conversion chimique conventionnels, y compris celui mettant en œuvre du chrome hexavalent (Alodine® 1 200). Cette résistance est également largement supérieure à celle conférée par un traitement ne prévoyant qu'une immersion de la pièce dans le premier bain, et non dans le deuxième, ainsi qu'à celle conférée par un traitement dans lequel

le deuxième bain est dénué soit de sel de terre rare (Comp.1), soit de composé oxydant (Comp.2).

1.3/ Test d'adhérence de systèmes de peinture

Un test d'adhérence de systèmes de peinture conventionnels sur la
5 couche de conversion formée sur la pièce, d'une part par un procédé conforme à l'invention ci-dessus, comprenant l'immersion de la pièce dans le Bain 1 puis dans le Bain 2 désigné D1 (sel de cérium), et d'autre part par le procédé de l'art antérieur Alodine® 1 200, est réalisé comme suit.

Deux systèmes de peinture sont testés : un système à base époxy
10 hydrodiluable (P60 + F70) et un système à base polyuréthane solvanté (PAC33 + PU66). Les tests sont réalisés conformément à la norme ISO 2409, pour l'adhérence sèche, après séchage du système de peinture, et pour l'adhérence humide : après séchage du système de peinture, les échantillons sont immergés dans de l'eau déminéralisée pendant 14 jours, puis séchés avant de
15 subir le test d'adhérence suivant la norme.

Les résultats sont montrés dans le Tableau 5 ci-après.

Système de peinture		Alodine® 1 200		Procédé conforme à l'invention (Bain 1 puis Bain 2 D1)	
		Adhérence sèche	Adhérence humide	Adhérence sèche	Adhérence humide
Base solvantée	PAC33	Grade 0	-	Grade 0	-
	PAC33 + PU66	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Grade 0
Base hydrodiluable	P60	Grade 0	-	Grade 0	-
	P60 + F70	Grade 0	Grade 0	Grade 0	Grade 0

Tableau 5 - Résultats de tests d'adhérence de deux systèmes de peinture sur des pièces traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par un procédé de conversion chimique de l'art
20 antérieur

Ces résultats montrent que les pièces traitées par le procédé conforme

à un mode de mise en œuvre de l'invention présentent une adhérence des systèmes de peinture, qu'ils soient du type hydrodiluable ou solvanté, comparable à celle obtenue pour les pièces traitées par le procédé de l'art antérieur Alodine® 1 200.

5 1.4/ Test de conductivité électrique de la couche formée à la surface de la pièce par le procédé de traitement

Les pièces traitées par le procédé conforme à l'invention, comprenant l'immersion de la pièce dans le Bain 1 puis dans le Bain 2 désigné D1 (sel de cérium), sont soumises à un test de conductivité électrique conforme à la
10 norme MIL-DTL-81760B, qui consiste à mesurer la résistivité du système couche/substrat/couche.

En tant qu'exemples comparatifs, sont également soumises au même test des pièces traitées par le procédé de conversion chimique commercial proposé par l'art antérieur Alodine® 1 200, tel que décrit dans le tableau 2 ci-
15 avant (« Alodine® 1200 couche épaisse »), ainsi que des pièces traitées par le même procédé de conversion chimique Alodine® 1 200, mais comprenant une immersion dans le bain de traitement pendant 30 secondes seulement ((« Alodine® 1200 couche fine »).

Selon l'art antérieur, la couche épaisse d'Alodine® 1200 est
20 préconisée quand de bonnes propriétés de résistance à la corrosion sont recherchées, au détriment des propriétés de conduction électrique. A l'inverse, la couche fine d'Alodine® 1200 est préconisée lorsque sont recherchées de bonnes propriétés de conduction électrique, avec cependant un abattement de moitié des performances anti-corrosion du traitement.

25 Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 6 ci-après.

	Résistivité de la couche (mΩ)
Alodine® 1 200 couche fine	59
Alodine® 1 200 couche épaisse	84
Procédé conforme à l'invention (Bain 1 puis Bain 2 D1)	69

Tableau 6 - Résultats de tests de conductivité électrique sur des pièces traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par des procédés de conversion chimique de l'art antérieur

Ces résultats montrent que la couche formée sur la pièce par le
5 procédé conforme à l'invention présente de bonnes propriétés de conduction électrique, proches de celles obtenues par le procédé Alodine® 1200 couche fine de l'art antérieur.

Le procédé selon l'invention permet ainsi de former sur la pièce une
couche alliant avantageusement des performances de protection contre la
10 corrosion supérieures à celles obtenues par le procédé de l'art antérieur Alodine® 1200 couche épaisse, et une bonne conductivité électrique.

EXEMPLE 2 – Traitement de conversion chimique de pièces en alliage d'aluminium

15 Par rapport à l'Exemple 1 ci-avant, plusieurs paramètres opératoires du procédé conforme à l'invention sont fait varier.

2.1/ Variantes de composés oxydants dans le Bain 2

Des pièces en aluminium similaires à celles utilisées pour l'Exemple 1
sont soumises aux étapes préalables de préparation de surface décrites dans
20 l'Exemple 1.

Ces pièces sont ensuite soumises à une première immersion dans le
Bain 1 suivant : $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 2 g/L + K_2ZrF_6 à 5 g/L, dans l'eau, pH =
3,5, température = 40 °C ; la durée d'immersion dans ce premier bain est égale
à 10 min.

25 Elles sont ensuite soumises à immersion dans un Bain 2 conforme à l'invention, plus particulièrement soit dans le bain D1 décrit précédemment, soit dans un bain aqueux D4 de composition : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 5 g/L ; KMnO_4 à 10 ml/l ans l'eau ; pH = 3.

Pour chacun de ces procédés, la température est la température

ambiante, et la durée d'immersion dans le Bain 2 est de 5 min.

Les pièces ainsi traitées sont soumises à un test de tenue au brouillard salin conforme à la norme ISO 9227. Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau 7 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 ^{ère} pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
Bain 1 puis bain D1	240	336
Bain 1 puis bain D4	216	312

- 5 Tableau 7 – Tenue au brouillard salin, en termes d'apparition de la première pique de corrosion et de la généralisation de la corrosion, de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par deux variantes de procédés conformes à l'invention

- 10 Il ressort de ces résultats que le procédé conforme à l'invention, mettant en œuvre du permanganate de potassium en tant que composé oxydant dans le 2^{ème} bain, présente, tout comme lorsque ce composé oxydant est le peroxyde d'hydrogène, des performances très élevées en terme de protection contre la corrosion des pièces traitées.

2.2/ Variantes de sels de chrome trivalent dans le Bain 1

- 15 Des pièces en aluminium similaires à celles utilisées pour l'Exemple 1 sont soumises aux étapes préalables de préparation de surface décrites dans l'Exemple 1.

- 20 Ces pièces sont ensuite soumises à une première immersion, pendant 10 min, dans les Bains 1 indiqués dans le Tableau 8 ci-après, dont le pH est fixé à 3,5 et la température portée à 40 °C.

Bain 2	Sel métallique	Composé oxydant
P1	CrF ₃ ·4H ₂ O à 6 g/l	K ₂ ZrF ₆ à 1 g/l
P2	CrK(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O à 2 g/l	K ₂ ZrF ₆ à 5 g/l
P3	Cr ₂ (SO ₄) ₃ à 2 g/l	K ₂ ZrF ₆ à 1 g/l

Tableau 8 – Composition des premiers bains aqueux (Bain 1)

Chaque pièce est ensuite soumise à immersion dans le Bain 2 conforme à l'invention D1 décrit précédemment, à température ambiante, pendant 5 min.

Les pièces ainsi traitées sont soumises à un test de tenue au brouillard salin conforme à la norme ISO 9227. Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau 9 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 ^{ère} piqure de corrosion	Généralisation de la corrosion
Bain P1 puis bain D1	216	312
Bain P2 puis bain D1	240	360
Bain P3 puis bain D1	240	336

Tableau 9 – Tenue au brouillard salin, en termes d'apparition de la première piqure de corrosion et de la généralisation de la corrosion, de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par trois variantes de procédés conformes à l'invention

Il ressort de ces résultats que le procédé conforme à l'invention présente des performances élevées en terme de protection contre la corrosion des pièces traitées quel que soit le sel de chrome trivalent mis en œuvre dans le 1^{er} bain.

15

EXEMPLE 3 – Traitement de conversion chimique de pièces en alliage de magnésium

Une pièce en alliage de magnésium Elektron 21 extrudé, de dimensions 120x80x6 mm, est traitée comme suit.

Des étapes de préparation de surface de la pièce sont tout d'abord réalisées successivement :

- dégraissage alcalin, par trempage de la pièce dans un mélange de Na_3PO_4 à 20 g/L et de Na_2CO_3 à 40 g/L, à une température de 60 °C, pendant 10 min ;

- rinçages à l'eau ;
- décapage acide, par trempage de la pièce dans une solution d'acide nitrique à 50 g/L, à une température de 30 °C, pendant 40 secondes ;
- rinçages à l'eau.

5 La pièce est ensuite soumise à immersions successives dans le premier et le deuxième bains aqueux suivants.

Le premier bain, à base de chrome trivalent, nommé Bain 1, répond à la composition :

$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 2 g/L + K_2ZrF_6 à 5 g/L, dans l'eau.

10 Son pH est fixé à 3,5, et sa température est portée à 40 °C.

La durée d'immersion dans ce premier bain est égale à 10 min.

Le deuxième bain, à base de cérium, nommé Bain 2, répond à la composition : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 5 g/L ; H_2O_2 , solution à 35 % v/v, 50 mL/L, dans l'eau.

15 Son pH est fixé à 3, et sa température est la température ambiante, soit une température comprise entre 18 et 25 °C environ.

La durée d'immersion dans ce deuxième bain est égale à 5 min.

En tant qu'exemple comparatif, des pièces identiques, ayant subi une préparation de surface identique, sont traitées par un procédé de conversion chimique proposé par l'art antérieur : Mordançage® (mettant en œuvre du chrome hexavalent), mis en œuvre dans les conditions suivantes :

20

- composition : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 40 g/L + $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ à 2,2 g/L + KOH à 2 g/L
- température : 75°C
- 25 - durée d'immersion : 5 min.

L'ensemble des pièces ainsi traitées sont soumises à un test de tenue au brouillard salin conforme à la norme ISO 9227. De premiers résultats

moyens approximatifs, obtenus sur un petit nombre de pièces, sont montrés dans le Tableau 10 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (apparition de la 1 ^{ère} pique de corrosion) (h)
Mordançage®	24
Immersion dans le Bain 1 puis le Bain 2 conformément à un mode de mise en œuvre de l'invention	48

Tableau 10 – Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage de magnésium Elektron 21 extrudé traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention et par un procédé de conversion chimique de l'art antérieur

Des résultats moyens plus précis concernant l'apparition de la première pique de corrosion et la généralisation de la corrosion, obtenus sur un nombre de pièces plus important (30 pièces traitées de manière similaire), sont montrés dans le Tableau 11 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 ^{ère} pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
Mordançage®	4	24
Immersion dans le Bain 1 puis le Bain 2 conformément à un mode de mise en œuvre de l'invention	7	48

Tableau 11 – Tenue au brouillard salin, en termes d'apparition de la première pique de corrosion et de la généralisation de la corrosion, de pièces d'alliage de magnésium Elektron 21 extrudé traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention et par un procédé de conversion chimique de l'art antérieur

Les résultats ci-dessus montrent que le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, mettant en œuvre du chrome trivalent, permet, pour l'alliage de magnésium comme pour l'alliage d'aluminium de

l'Exemple 1 ci-dessus, de conférer à la pièce traitée une résistance à la corrosion bien supérieure à celle obtenue par le procédé de conversion chimique conventionnel.

5 EXEMPLE 4 – Traitement par anodisation et colmatage de pièces en alliage d'aluminium

Des pièces en alliage d'aluminium 2024T3 laminé de dimensions 120x80x2 mm sont traitées par anodisation, puis colmatage, suivant les méthodes ci-après.

10 Préalablement, elles sont soumises à des étapes de préparation de surface, par dégraissage alcalin et décapage acide, comme indiqué dans l'Exemple 1 ci-dessus.

15 Pour l'étape d'anodisation, trois méthodes d'anodisation différentes, à savoir l'OAS diluée, l'OAST et l'OASB, sont mises en œuvre, pour obtenir en surface des pièces une couche anodique d'épaisseur de 2 à 5 µm.

Les paramètres opératoires pour l'OAS diluée, l'OAST et l'OASB sont indiqués dans le Tableau 12 ci-dessous.

	OAS diluée	OAST	OASB
Composition du bain	H ₂ SO ₄ : 62 g/L	H ₂ SO ₄ : 40 g/L C ₄ H ₆ O ₆ : 80 g/L	H ₂ SO ₄ : 45 g/L H ₃ BO ₃ : 8 g/L
Température du bain (°C)	22	37	27
Cycle de tension	14 V – 24 min	14 V – 25 min	15 V – 23 min

Tableau 12 - Paramètres opératoires mis en œuvre pour les différentes étapes d'anodisation

20 A l'issue de l'étape d'anodisation, les pièces obtenues sont soumises à une étape de colmatage, soit du type hydrothermal, soit du type hydrothermal aux sels de nickel, soit selon le procédé conforme à l'invention mis en œuvre dans les conditions indiquées dans l'Exemple 1 ci-dessus, concernant l'immersion dans le Bain 1 et le Bain 2.

Les conditions opératoires pour le colmatage hydrothermal et le colmatage hydrothermal aux sels de nickel sont les suivantes :

- colmatage hydrothermal : immersion de la pièce dans de l'eau déminéralisée à une température de 98 °C pendant 40 min ;
- 5 - colmatage hydrothermal aux sels de nickel : immersion de la pièce dans de l'eau déminéralisée additionnée d'acétate de nickel $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ à 10 g/L, à une température de 98 °C et un pH de 5,5, pendant 30 min.

On obtient, sur chaque pièce traitée, une couche anodique colmatée d'épaisseur comprise entre 2 et 5 μm .

- 10 L'ensemble des pièces ainsi traitées sont soumises à un test de tenue au brouillard salin conforme à la norme ISO 9227. De premiers résultats moyens approximatifs, obtenus sur un petit nombre de pièces, sont montrés dans le Tableau 13 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (apparition de la 1 ^{ère} pique de corrosion) (h)		
	OAS diluée	OAST	OASB
Colmatage hydrothermal	72	96	48
Colmatage hydrothermal aux sels de nickel	312	336	240
Colmatage par un procédé conforme à l'invention	696	744	552

Tableau 13 – Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium

- 15 2024 T3 laminé traitées par anodisation et colmatage, le colmatage étant réalisé par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par des procédés de colmatage de l'art antérieur

- 20 Des résultats moyens plus précis, en termes d'apparition de la première pique de corrosion (« 1^{ère} ») et la généralisation (« G^{on} ») de la corrosion, obtenus sur un nombre de pièces plus important (30 pièces), sont montrés dans le Tableau 14 ci-après.

	Tenue au brouillard salin (h)					
	OAS diluée		OAST		OASB	
	1 ^{ère}	G ^{on}	1 ^{ère}	G ^{on}	1 ^{ère}	G ^{on}
Colmatage hydrothermal	72	168	72	192	48	168
Colmatage hydrothermal aux sels de nickel	312	792	336	840	288	744
Colmatage par un procédé conforme à l'invention	432	1272	480	1344	384	1128

Tableau 14 – Tenue au brouillard salin, en termes d'apparition de la première pique de corrosion (« 1^{ère} ») et de la généralisation de la corrosion (« G^{on} »), de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation et colmatage, le colmatage étant réalisé par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par des procédés de colmatage de l'art antérieur

Les résultats ci-dessus démontrent clairement que le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, mettant en œuvre du chrome trivalent, mis en œuvre après une étape d'anodisation, de quelque type que ce soit, permet de conférer à la pièce traitée une résistance à la corrosion bien supérieure à celle obtenue par les procédés de colmatage conventionnels, et ce quel que soit le procédé d'anodisation mis en œuvre au préalable.

La description ci-avant illustre clairement que par ses différentes caractéristiques et leurs avantages, la présente invention atteint les objectifs qu'elle s'était fixés. En particulier, elle fournit un procédé de traitement de surface de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, ou en magnésium ou en alliage de magnésium, qui, sans mettre en œuvre de chrome hexavalent, permet d'obtenir des performances en termes de protection de la pièce contre la corrosion qui sont supérieures à celles obtenues par les procédés de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium, en magnésium ou en un de leurs alliages respectifs, comprenant l'immersion de ladite pièce successivement dans :

- un premier bain aqueux contenant un sel métallique inhibiteur de corrosion, à l'exclusion d'un sel de chrome hexavalent, et un composé oxydant,

- et un deuxième bain aqueux contenant un composé oxydant,

caractérisé en ce que le deuxième bain contient en outre un sel de terre rare inhibiteur de corrosion.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel métallique présent dans le premier bain est un sel d'un métal de transition inhibiteur de corrosion.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le sel métallique présent dans le premier bain est un sel de chrome trivalent, de préférence choisi parmi les fluorures et les sulfates.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température du premier bain est comprise entre 10 et 80 °C, de préférence entre 20 et 50 °C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le pH du premier bain est compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la durée d'immersion dans le premier bain est comprise entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 30 minutes, et préférentiellement entre 10 et 20 minutes.

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

caractérisé en ce que la concentration en sel métallique inhibiteur de corrosion dans le premier bain est comprise entre 0,5 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 20 g/L.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
5 caractérisé en ce que le sel de terre rare inhibiteur de corrosion présent dans le deuxième bain est un sel de lanthane.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
caractérisé en ce que le sel de terre rare présent dans le deuxième bain est un
sel de cérium, de préférence à l'état d'oxydation +3, préférentiellement le
10 nitrate de cérium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
caractérisé en ce que la concentration en sel de terre rare dans le deuxième
bain est comprise entre 0 et 50 g/L, de préférence entre 1 et 10 g/L.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
15 caractérisé en ce que la température du deuxième bain est comprise entre 10
et 80 °C, de préférence entre 15 et 40 °C, et préférentiellement entre 20 et
30 °C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,
caractérisé en ce que le pH du deuxième bain est compris entre 1 et 7, de
20 préférence entre 2 et 5.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
caractérisé en ce que la durée d'immersion dans le deuxième bain est
comprise entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 2 et 20 minutes, et
préférentiellement entre 5 et 10 minutes.

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13,
caractérisé en ce que ladite pièce est soumise à une étape de traitement par
anodisation préalablement à son immersion dans ledit premier bain et ledit
deuxième bain.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/34 C23C22/83 C25D11/24
ADD.

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)
C23C C25D

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.
A	US 5 304 257 A (PEARLSTEIN FRED [US] ET AL) 19 April 1994 (1994-04-19) column 3, line 7 - column 10, line 2; claims	1-14
A	----- US 5 374 347 A (PEARLSTEIN FRED [US] ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) the whole document ----- -/--	1-14



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

12 April 2013

Date of mailing of the international search report

23/04/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, Jeremy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/052701

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PEARLSTEIN F ET AL: "TRIVALENT CHROMIUM SOLUTIONS FOR APPLYING CHEMICAL CONVERSION COATINGS TO ALUMINUM ALLOYS OR FOR SEALING ANODIZED ALUMINUM", PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE, US, vol. 81, no. 7, 1 July 1994 (1994-07-01), pages 50-55, XP000465840, ISSN: 0360-3164 the whole document -----	1-14
A	WO 2006/088519 A2 (US NAVY [US]; MATZDORF CRAIG A [US]; NICKERSON JR WILLIAM C [US]; GREE) 24 August 2006 (2006-08-24) page 7, line 1 - page 10, line 15; claims; examples page 16, lines 10-21 -----	1-14
A	US 3 969 152 A (MELOTIK DONALD J) 13 July 1976 (1976-07-13) claims -----	1-14
A	US 6 248 184 B1 (DULL DENNIS L [US] ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) claims -----	1-14
X	US 2011/300390 A1 (MORRIS ERIC L [US]) 8 December 2011 (2011-12-08) -----	1,2,4-7, 11-14
A	paragraph [0012] - paragraph [0047]; claims; example 7B -----	3,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052701

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5304257	A	19-04-1994	NONE
US 5374347	A	20-12-1994	NONE
WO 2006088519	A2	24-08-2006	AU 2005327546 A1 24-08-2006 BR PI0519957 A2 29-09-2009 CA 2598396 A1 24-08-2006 EP 1848841 A2 31-10-2007 JP 5060963 B2 31-10-2012 JP 2008530361 A 07-08-2008 KR 20080000565 A 02-01-2008 WO 2006088519 A2 24-08-2006
US 3969152	A	13-07-1976	CA 1014831 A1 02-08-1977 JP S50116338 A 11-09-1975 US 3969152 A 13-07-1976
US 6248184	B1	19-06-2001	US 6248184 B1 19-06-2001 US 2002003093 A1 10-01-2002
US 2011300390	A1	08-12-2011	EP 2576083 A1 10-04-2013 US 2011300390 A1 08-12-2011 WO 2011153518 A1 08-12-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052701

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C22/34 C23C22/83 C25D11/24 ADD.		
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) C23C C25D		
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
A	US 5 304 257 A (PEARLSTEIN FRED [US] ET AL) 19 avril 1994 (1994-04-19) colonne 3, ligne 7 - colonne 10, ligne 2; revendications	1-14
A	US 5 374 347 A (PEARLSTEIN FRED [US] ET AL) 20 décembre 1994 (1994-12-20) le document en entier ----- -/-	1-14
☒ 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 12 avril 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/04/2013
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 Mauger, Jeremy

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PEARLSTEIN F ET AL: "TRIVALENT CHROMIUM SOLUTIONS FOR APPLYING CHEMICAL CONVERSION COATINGS TO ALUMINUM ALLOYS OR FOR SEALING ANODIZED ALUMINUM", PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE, US, vol. 81, no. 7, 1 juillet 1994 (1994-07-01), pages 50-55, XP000465840, ISSN: 0360-3164 le document en entier -----	1-14
A	WO 2006/088519 A2 (US NAVY [US]; MATZDORF CRAIG A [US]; NICKERSON JR WILLIAM C [US]; GREE) 24 août 2006 (2006-08-24) page 7, ligne 1 - page 10, ligne 15; revendications; exemples page 16, ligne 10-21 -----	1-14
A	US 3 969 152 A (MELOTIK DONALD J) 13 juillet 1976 (1976-07-13) revendications -----	1-14
A	US 6 248 184 B1 (DULL DENNIS L [US] ET AL) 19 juin 2001 (2001-06-19) revendications -----	1-14
X	US 2011/300390 A1 (MORRIS ERIC L [US]) 8 décembre 2011 (2011-12-08) alinéa [0012] - alinéa [0047]; revendications; exemple 7B -----	1,2,4-7, 11-14 3,8-10
A		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/052701

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5304257	A	19-04-1994	AUCUN	
US 5374347	A	20-12-1994	AUCUN	
WO 2006088519	A2	24-08-2006	AU 2005327546 A1 BR PI0519957 A2 CA 2598396 A1 EP 1848841 A2 JP 5060963 B2 JP 2008530361 A KR 20080000565 A WO 2006088519 A2	24-08-2006 29-09-2009 24-08-2006 31-10-2007 31-10-2012 07-08-2008 02-01-2008 24-08-2006
US 3969152	A	13-07-1976	CA 1014831 A1 JP S50116338 A US 3969152 A	02-08-1977 11-09-1975 13-07-1976
US 6248184	B1	19-06-2001	US 6248184 B1 US 2002003093 A1	19-06-2001 10-01-2002
US 2011300390	A1	08-12-2011	EP 2576083 A1 US 2011300390 A1 WO 2011153518 A1	10-04-2013 08-12-2011 08-12-2011