



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 35901 B1** (51) Cl. internationale : **C25D 11/02; C25D 11/08; C25D 11/38; C25D 11/24; C25D 11/16**
- (43) Date de publication : **01.12.2014**

- 
- (21) N° Dépôt : **37272**
- (22) Date de Dépôt : **07.08.2014**
- (30) Données de Priorité : **10.02.2012 FR 1251273**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2013/052686 11.02.2013**
- (71) Demandeur(s) : **MECAPROTEC INDUSTRIES, 34 Boulevard Joffrery F-31600 Muret (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **BARES, Pierre ; GAZEAU, Céline ; STEPHAN, Cédric ; PEDELMAS, David ; ROSSIGNOL, Claude ; BRUET, Sylvain ; BRUCELLE, Olivier ; DEDIEU, Paul ; COMBES, Philippe ; ARURAUULT, Laurent ; TURQ, Viviane ; ROUSSE, Jean-Jacques ; KLEPMAN, Kevin**
- (74) Mandataire : **M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI**

- 
- (54) Titre : **PROCÉDÉ D'ANODISATION DE PIÈCES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'anodisation d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, par immersion de la pièce dans un bain aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique à une concentration comprise entre 150 et 250 g/L et à une température comprise entre 5 et 25 °C, puis application à la pièce d'une tension continue selon un profil de tension comportant une montée en tension à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min, puis le maintien de la tension à une valeur de tension dite de plateau comprise entre 12 et 20 V pendant une durée adéquate pour obtenir en surface de la pièce une couche anodique d'épaisseur comprise entre 3 et 7 µm et/ou de poids de couche compris entre 20 et 150 mg/dm

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

---

**TITRE**

---

**PROCÉDÉ D'ANODISATION DE PIÈCES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM****ABREGÉ**

---

L'invention concerne un procédé d'anodisation d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, par immersion de la pièce dans un bain aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique à une concentration comprise entre 150 et 250 g/L et à une température comprise entre 5 et  
5 25 °C, puis application à la pièce d'une tension continue selon un profil de tension comportant une montée en tension à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min, puis le maintien de la tension à une valeur de tension dite de plateau comprise entre 12 et 20 V pendant une durée adéquate pour obtenir en surface de la pièce une couche anodique d'épaisseur comprise entre 3 et  
10 7 µm et/ou de poids de couche compris entre 20 et 150 mg/dm<sup>2</sup>.

## PROCÉDÉ D'ANODISATION DE PIÈCES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM

La présente invention s'inscrit dans le domaine du traitement de surface de pièces en aluminium ou en alliage d'aluminium, visant à améliorer leurs propriétés de résistance à la corrosion. Plus particulièrement, elle concerne un procédé d'anodisation d'une pièce en aluminium ou un de ses  
5 alliages, ainsi qu'un procédé plus général de traitement de surface d'une telle pièce mettant en œuvre ledit procédé d'anodisation suivi d'une étape de colmatage.

Les pièces en alliage d'aluminium destinées à être utilisées dans le secteur aéronautique, ou dans d'autres secteurs dans lesquels elles sont  
10 susceptibles d'être exposées à des risques de corrosion pouvant s'avérer problématiques, reçoivent généralement, avant leur mise en œuvre, un traitement de surface visant à les protéger contre la corrosion.

Une des techniques les plus répandues à cet effet est l'anodisation, également nommée oxydation anodique, qui consiste à former en surface de la  
15 pièce une couche d'oxydes/hydroxydes d'aluminium poreuse, dite couche anodique, par application d'un courant à la pièce immergée dans un bain électrolytique contenant un électrolyte de type acide fort, la pièce constituant l'anode du dispositif électrolytique. La couche anodique ainsi formée en surface  
20 de la pièce, après avoir été soumise à un post-traitement de colmatage, protège la pièce contre la corrosion. Cette couche anodique constitue également un support pour l'accroche des systèmes de peinture conventionnels.

Les bains électrolytiques mis en œuvre à l'heure actuelle pour l'anodisation de pièces en alliage d'aluminium, qui procurent les performances  
25 les plus avantageuses en termes notamment de protection contre la corrosion de la pièce, d'accroche mécanique de revêtements de peinture à la surface de la pièce, et d'abattement en fatigue, sont formés à base de chrome hexavalent. Les substances chimiques contenant du chrome hexavalent s'avèrent cependant nocives pour la santé et l'environnement.

Afin d'éviter l'utilisation de substances à base de chrome hexavalent pour l'anodisation des pièces en alliage d'aluminium, il a été proposé par l'art antérieur des procédés d'anodisation mettant en œuvre d'autres acides forts dans le bain électrolytique, et en particulier l'acide sulfurique. Aucun de tels bains ne présente cependant de performances satisfaisantes en termes à la fois de protection de la pièce contre la corrosion, d'adhérence des systèmes de peinture conventionnels sur la pièce, et d'abatement en fatigue de la pièce. Ces performances s'avèrent notamment insuffisantes par rapport aux exigences imposées dans le domaine aéronautique.

10 La présente invention vise à remédier aux inconvénients des procédés d'anodisation de pièces en alliage d'aluminium de l'art antérieur, notamment à ceux exposés ci-avant, en proposant un tel procédé qui ne mette en œuvre aucune substance nocive, notamment à base de chrome hexavalent, tout en présentant des performances au moins équivalentes aux procédés de l'art  
15 antérieur mettant en œuvre du chrome hexavalent, en particulier en termes de résistance à la corrosion de la pièce traitée, d'abatement en fatigue de la pièce et d'adhérence des systèmes de peinture conventionnels sur sa surface.

Il a maintenant été découvert par les présents inventeurs qu'un procédé d'anodisation de type sulfurique, mis en œuvre dans des conditions  
20 particulières, permettait d'atteindre ces objectifs.

Il est ainsi proposé selon la présente invention un procédé d'anodisation d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, selon lequel la pièce est immergée dans un bain aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique à une concentration comprise entre 150 et 250 g/L et  
25 maintenu à une température constante comprise entre 5 et 25 °C. On entend, par comportant essentiellement de l'acide sulfurique, le fait que le bain ne contient aucune autre substance électrolytique active, notamment acide fort, en quantité suffisante pour intervenir dans l'anodisation. Le bain ne contient notamment pas d'acide phosphorique, borique, chromique ou tartrique, ou  
30 seulement à l'état de traces.

Ce procédé selon l'invention se caractérise par l'application à la pièce

immergée dans le bain d'une tension continue selon un profil de tension comportant une montée en tension, depuis une valeur de départ de 0 V, à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min, puis le maintien de la tension à une valeur de tension dite de plateau comprise entre 12 et 20 V pendant une durée  
5 adéquate pour obtenir en surface de la pièce une couche anodique, d'oxydes/hydroxydes d'aluminium, d'épaisseur comprise entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ , et/ou de poids de couche compris entre 20 et 150  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

Une telle couche anodique présente des propriétés d'adhérence à la  
10 peinture et de résistance à la corrosion après colmatage équivalentes à celles des couches anodiques obtenues par les procédés d'anodisation chromique de l'art antérieur, tout en ne mettant pas en œuvre de substance à base de chrome hexavalent.

Ce résultat est en outre avantageusement obtenu avec une épaisseur  
15 de la couche anodique faible, c'est-à-dire inférieure ou égale à 7  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ , quand les procédés d'anodisation sulfurique dite standard proposés par l'art antérieur requièrent, pour atteindre des performances acceptables, qui restent cependant moindres que celles du procédé selon l'invention, de former sur la pièce une couche anodique  
20 d'épaisseur bien supérieure, typiquement entre 8 et 12  $\mu\text{m}$ . En cela, le procédé selon l'invention présente un avantage supplémentaire, qui est de s'affranchir des problèmes de redimensionnement et d'abattement en fatigue engendrés par les procédés d'anodisation sulfurique standard de l'art antérieur.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, le profil  
25 de tension appliqué à la pièce comporte une montée en tension à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min jusqu'à atteindre la valeur de tension dite de plateau comprise entre 12 et 20 V, puis le maintien de la tension à ladite valeur de tension de plateau pendant une durée adéquate pour obtenir en surface de la pièce une couche anodique, d'oxydes/hydroxydes d'aluminium, d'épaisseur  
30 comprise entre 3 et 7  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ , et/ou de poids de

couche compris entre 20 et 150 mg/dm<sup>2</sup>.

Dans des modes de mise en œuvre différents, le profil de tension appliqué à la pièce comporte une pluralité de phases de montée en tension, dont au moins une est effectuée à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min, et  
5 qui peuvent être séparées deux à deux par un palier durant lequel la tension est maintenue temporairement à une valeur fixe, avant la mise en œuvre de la phase finale de maintien de la tension à la valeur de tension de plateau comprise entre 12 et 20 V.

Il est du ressort de l'homme du métier de déterminer la durée de  
10 maintien de la tension à la valeur de plateau, pour obtenir l'épaisseur de couche anodique souhaitée sur la pièce, en fonction notamment des caractéristiques de l'alliage particulier et des conditions de mise en œuvre ultérieure de la pièce.

Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, la tension est  
15 maintenue à la valeur de plateau pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes, en fonction de l'alliage d'aluminium et de l'épaisseur de la couche anodique souhaitée.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, en termes de performances de protection de la pièce contre la corrosion, la vitesse de  
20 montée en tension est comprise entre 1 et 6 V/min, de préférence égale à 3 V/min.

Préférentiellement, la valeur de tension de plateau est comprise entre 14 et 16 V. Il est du ressort de l'homme du métier de déterminer la valeur de tension optimale à l'intérieur de cette fourchette, en fonction notamment des  
25 caractéristiques de l'alliage constituant la pièce.

La concentration en acide sulfurique dans le bain est quant elle de préférence comprise entre 180 et 220 g/L, par exemple égale à 200 g/L.

Dans des modes de mise en œuvre de l'invention, la température du bain est comprise entre 15 et 25 °C, de préférence entre 18 et 20 °C, et par  
30 exemple égale à 19 °C.

Tous ces paramètres préférentiels assurent la meilleure performance du bain du point de vue des propriétés de la couche anodique formée en surface de la pièce.

5 La pièce peut être soumise à une étape de préparation de surface par dégraissage et/ou de décapage préalablement à son immersion dans le bain, de sorte à éliminer les graisses, salissures et oxydes présents sur sa surface.

Cette étape préalable de préparation de surface peut comporter une ou plusieurs des opérations suivantes :

10 - 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 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 ;

15 - dégraissage alcalin, 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 réalisée par trempage dans un mélange de TURCO 4215 NCLT (Henkel), à 40 à 60 g/L, et du TURCO 4215 additif (Henkel), à 5 à 20 g/L, à une température  
20 comprise entre 50 et 70 °C, pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes ;

25 - 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 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 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  
30 décapage acide ;

- décapage acide, pour dissoudre les oxydes naturellement formés à 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  
5 par exemple être réalisée par trempage dans une solution de SMUT-GO NC (Henkel) à 15 à 25 %v/v, à une température comprise entre 10 et 50 °C, pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes ; ou par trempage dans une solution de ARDROX 295GD (Chemetall) à 15 à 30 %v/v, à une température comprise entre 10 et 30 °C, pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes.

10 Des rinçages intercalaires, notamment à l'eau, sont de préférence réalisés entre les étapes successives ci-dessus, et avant le traitement de la pièce par anodisation.

Un autre aspect de l'invention est un procédé plus général de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium,  
15 selon lequel on soumet la pièce à un procédé d'anodisation répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, puis à une étape de colmatage de la couche anodique alors formée sur la pièce.

L'étape de colmatage de la couche anodique poreuse peut être de tout type connu de l'homme du métier. Il peut par exemple s'agir d'un colmatage  
20 hydrothermal, d'un colmatage à chaud aux sels de chrome hexavalent ou aux sels de nickel, etc. Les procédés de colmatage ne mettant en œuvre aucune substance nocive pour l'environnement et/ou la santé sont particulièrement préférés dans le cadre de l'invention.

Dans des modes de mise en œuvre avantageux de l'invention, cette  
25 étape de colmatage comporte l'immersion de la pièce dans un bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant, de température comprise entre 20 et 80 °C, de préférence entre 20 et 60 °C, plus particulièrement entre 35 et 45 °C, et/ou l'immersion de la pièce dans de l'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C, et de pH par exemple compris  
30 entre 4,5 et 8.



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, par chrome hexavalent, du chrome à l'état d'oxydation +6.

Le composé oxydant peut être de tout type connu en lui-même pour  
5 les bains de colmatage post-anodisation de l'aluminium ou ses alliages. Des  
composés ne présentant pas d'effet nocif sur l'environnement sont  
particulièrement préférés dans le cadre de l'invention. Des exemples non  
limitatifs de tels composés oxydants sont des substances à base de fluorures,  
telles que le fluorure d'ammonium ou le fluoro-zirconate de potassium  $K_2ZrF_6$ ,  
10 de permanganate, telles que le permanganate de potassium, de peroxyde de  
dihydrogène  $H_2O_2$ , etc. La concentration en composé oxydant dans le bain  
peut notamment être comprise entre 0,1 et 50 g/L.

Le sel de chrome trivalent et le composé oxydant présents dans le  
bain peuvent être constitués par deux composés différents, ou par un seul et  
15 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  $CrF_3$ .

Le sel de chrome trivalent peut être amené sous toute forme classique  
en elle-même pour des traitements de colmatage post-anodisation de  
l'aluminium, notamment sous forme de fluorure, chlorure, nitrate, acétate,  
20 acétate hydroxyde, sulfate, potassium sulfate, etc., de chrome trivalent, par  
exemple  $CrF_3 \cdot xH_2O$ ,  $CrCl_3 \cdot xH_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $(CH_3CO_2)_2Cr \cdot xH_2O$ ,  
 $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2 \cdot xH_2O$ ,  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ,  $CrK(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ , etc.

Dans des modes de mise en œuvre préférés de l'invention, le sel de  
chrome trivalent présent dans le bain est un fluorure. Il s'agit par exemple de  
25 trifluorure de chrome  $CrF_3$ .

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

- la température du bain est comprise entre 20 et 80 °C, de  
30 préférence entre 20 et 60°C, de préférence encore entre 35 et 60 °C, et

préférentiellement entre 35 et 45 °C, par exemple égale à 40 °C ;

- le pH du bain est compris entre 3 et 4,5, préférentiellement entre 3 et 4, par exemple égal à 3,5 ;

- la durée d'immersion dans le bain est comprise entre 5 et 40 min, préférentiellement entre 10 et 30 minutes, par exemple égale à 15 ou 20 minutes.

La concentration en sel de chrome trivalent, dans le bain est préférentiellement comprise entre 0,5 et 50 g/L.

L'immersion de la pièce dans de l'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C, peut être réalisée avec une durée d'immersion comprise entre 10 et 60 minutes, conformément aux paramètres opératoires des procédés de colmatage dit hydrothermal traditionnels.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, l'étape de colmatage comprend l'immersion de la pièce successivement dans le bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant, et dans de l'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C. Ces étapes peuvent être effectuées dans tout ordre, et notamment être séparées par un ou plusieurs rinçages à l'eau intercalaires.

Par exemple, l'étape de colmatage peut comprendre l'immersion de la pièce dans le bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant, puis, après rinçage(s) éventuels, dans de l'eau à une température de 98 à 100 °C. Autrement, l'étape de colmatage peut comprendre l'immersion de la pièce dans de l'eau à une température de 98 à 100 °C, puis, après rinçage(s) éventuels, dans le bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples de mise en œuvre ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatif de l'invention, avec l'appui des figures 1A à 1E, qui montrent des micrographies de couches anodiques formées en surface de pièces en aluminium par, figure 1A, anodisation chromique (OAC),

figure 1B, anodisation sulfurique standard (OASstandard), figure 1C, anodisation sulfo-tartrique (OAST), figure 1D, anodisation sulfo-borique (OASB) et figure 1E, anodisation selon un mode de mise en œuvre de l'invention.

5            EXEMPLE 1

1.1/ Procédés d'anodisation de pièces en alliage d'aluminium

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

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

- dégraissage alcalin, par trempage de la pièce dans un mélange de 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 ;

15 - 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 ;

- rinçages à l'eau.

Des pièces sont ensuite soumises à un procédé d'anodisation conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, de la façon suivante.

20 Un bain est préparé par dilution d'une solution d'acide sulfurique dans l'eau pour obtenir une concentration en acide sulfurique de 200 g/L, à l'exclusion de tout autre composé. Ce bain est porté et maintenu à une température de 19 °C.

25 La pièce est immergée dans le bain, et on lui applique une tension continue selon le profil de tension suivant : montée en tension, depuis une valeur initiale de 0 V, à une vitesse de 3 V/min, jusqu'à une valeur dite de plateau de 16 V. La tension est maintenue à la valeur de plateau pendant 16 minutes.

Il se forme en surface de la pièce une couche anodique d'oxyde/hydroxyde d'aluminium d'épaisseur d'environ 4 à 5  $\mu\text{m}$ .

A titre d'exemples comparatifs, des pièces identiques ayant été soumises aux mêmes opérations de préparation de surface sont anodisées selon les méthodes conventionnelles d'anodisation chromique (OAC), d'anodisation sulfurique standard (OAS standard), d'anodisation sulfo-tartrique (OAST) et d'anodisation sulfo-borique (OASB).

Les paramètres opératoires pour l'OAS standard, l'OAST, l'OASB et l'OAC sont indiqués dans le Tableau 1 ci-dessous.

	OAS standard	OAST	OASB	OAC
Composition du bain	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 200 g/L	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 40 g/L C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> : 80 g/L	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 45 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 8 g/L	CrO <sub>3</sub> : 60 g/L C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 2 g/L
Température du bain (°C)	16 – 20	36 - 39	25 - 28	38 – 42
Montée en tension (V/min)	3,4	2,8	5,3	4
Tension et temps de plateau	17 V 40 min	14 V 25 min	15 V 23 min	20V 50 min
Epaisseur de la couche anodique formée sur la pièce ( $\mu\text{m}$ )	8 à 10	2 à 5	1 à 3	3 à 5

10 Tableau 1 - paramètres opératoires mis en œuvre pour les différents procédés d'anodisation de l'art antérieur OAS standard, OAST, OASB et OAC

Les différentes pièces ainsi obtenues sont soumises aux tests suivants.

15 1.2/ Analyse morphologique de la couche anodique

Une analyse morphologique de la couche anodique formée en surface de chacune des pièces ainsi traitées est réalisée par microscopie électronique à effet de champ (MEB-FEG). Les micrographies sont montrées sur les figures

1A à 1E. La figure 1E, correspondant à la couche anodique obtenue par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, montre une morphologie homogène dans l'épaisseur de la couche, avec l'absence de micro-précipités provenant du substrat au sein de la couche. A partir des observations micrographiques, les diamètres de pores ont été mesurés pour chacune des couches anodiques et les résultats sont montrés dans le Tableau 2 ci-après.

Procédé d'anodisation	OAC	OAST	OASB	Anodisation conforme à l'invention
Diamètre des pores de la couche anodique (nm)	20-30	5-10	5-10	10-20

Tableau 2 - Diamètre des pores de la couche anodique formée sur les pièces en alliage d'aluminium 2024 T3 laminé en fonction du procédé d'anodisation mis en œuvre

On observe sur ce tableau que la morphologie de la couche anodique formée sur les pièces par le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention se rapproche de celle d'une couche obtenue par anodisation chromique, par rapport aux autres procédés d'anodisation mettant en œuvre l'acide sulfurique proposés par l'art antérieur.

### 1.3/ Essais d'abattement en fatigue

Les différentes pièces anodisées sont soumises à un essai de fatigue afin d'évaluer l'abattement en fatigue lié à la formation de la couche anodique sur leur surface. Les paramètres de l'essai de fatigue sont les suivants :

- sollicitation : flexion rotative
- température : 20 °C
- R = -1
- Fréquence : 100 Hz
- Kt = 1,035
- type d'éprouvettes : FFRT16
- nombre d'éprouvettes : 12

Les résultats de ce test, en termes de limite en fatigue et abattement par rapport aux pièces non anodisées, pour des pièces traitées par le procédé selon un mode de mise en œuvre de l'invention et par différents procédés conventionnels, sont montrés dans le Tableau 3 ci-après.

	Pièce non traitée	Pièce traitée par OAC	Pièce traitée par OAS standard	Pièce traitée par anodisation conforme à l'invention
Limite en fatigue (10 <sup>7</sup> cycles) 90 % de survie (MPa)	147	120	107	136
Abattement	Référence	- 22,5 %	- 37 %	- 8 %

5            Tableau 3 – Abattement en fatigue évalué par un essai de fatigue pour des pièces en alliage d'aluminium 2024 T3 en fonction du procédé d'anodisation mis en œuvre

Ces résultats démontrent clairement que l'abattement en fatigue engendré par le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention est nettement inférieur à celui engendré par les procédés d'anodisation conventionnels, qu'il s'agisse de l'anodisation sulfurique (OAS) standard mais même également de l'anodisation chromique (OAC), pour une épaisseur de la couche anodique équivalente. Les pièces traitées par le procédé d'anodisation conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention présentent notamment une meilleure résistance aux efforts que celles traitées par les procédés d'anodisation de l'art antérieur. En particulier, en comparaison avec l'anodisation sulfurique standard, elles permettent un allègement des structures au sein desquelles elles sont mises en œuvre. Ces pièces peuvent en outre avantageusement être substituées aux pièces traitées par anodisation chromique déjà mises en œuvre, notamment dans des avions, sans qu'il soit nécessaire d'en effectuer un redimensionnement.

#### 1.4/ Essais d'adhérence de revêtements peintures

Des pièces anodisées par le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, comme indiqué ci-dessus, sont soumises à des tests

d'adhérence de systèmes de peinture conventionnels.

Deux systèmes de peinture sont testés : un système à base époxy 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 subir le test d'adhérence suivant la norme.

Les résultats sont montrés dans le Tableau 4 ci-après.

Système de peinture		Adhérence sèche	Adhérence humide
Base solvantée	PAC33	Grade 0	-
	PAC33 + PU66	Grade 0	Grade 0
Base hydrodiluable	P60	Grade 0	-
	P60 + F70	Grade 0	Grade 0

**Tableau 4** - Résultats de tests d'adhérence de deux systèmes de peinture sur des pièces en alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention

A titre comparatif, des tests similaires sont réalisés sur des pièces traitées par anodisation sulfurique standard (OAS standard) comme indiqué ci-avant. Les résultats de ces tests sont indiqués dans le Tableau 5 ci-après.

Système de peinture		Adhérence sèche	Adhérence humide
Base solvantée	PAC33	Grade 0	-
	PAC33 + PU66	Grade 0	Grade 1
Base hydrodiluable	P60	Grade 1	-
	P60 + F70	Grade 1	Grade 2

**Tableau 5** - Résultats de tests d'adhérence de deux systèmes de peinture sur des pièces en alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par un procédé d'anodisation sulfurique standard

Ces résultats montrent que les pièces traitées par le procédé conforme à un mode de réalisation de l'invention présentent une adhérence aux systèmes de peinture, qu'ils soient du type hydrodiluable ou solvanté, équivalentes à celles traitées par les procédés d'anodisation conventionnels OAST et OASB, qui présentent également, de manière connue, des résultats s'exprimant en Grade 0 aux tests d'adhérence ci-dessus. Cette adhérence, pour l'un comme l'autre des deux systèmes de peinture, est bien supérieure à celle obtenue par le procédé d'anodisation sulfurique standard proposé par l'art antérieur.

10

#### 1.5/ Résistance à la corrosion après colmatage

Les pièces traitées par le procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, par OAC, OAST ou OASB, comme indiqué ci-dessus, sont soumises au procédé de colmatage C1 conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention suivant :

15

- immersion dans un bain aqueux de composition :  $\text{CrF}_3$  : 6 g/L et  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  : 1 g/L, dans l'eau, à un pH de 3,5 et une température de 40 °C, pendant 15 minutes,

- puis immersion dans de l'eau à un pH de 6,5, à une température de 98 °C, pendant 40 minutes.

20

A titre d'exemples comparatifs, des pièces anodisées sont également soumises aux différents procédés de colmatage conventionnels suivants : colmatage hydrothermal, colmatage à chaud aux sels de chrome hexavalent, colmatage à chaud aux sels de nickel, suivant les conditions opératoires indiquées dans le Tableau 6 ci-après.

25



	Colmatage hydrothermal	Colmatage aux sels de chrome VI	Colmatage aux sels de nickel
Composition	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 30 mg/L	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni : 10 g/L
pH	6,5	6	5,5
Température (°C)	98	98	98
Durée d'immersion (min.)	40	20	30

**Tableau 6** - paramètres opératoires mis en œuvre pour différents procédés de colmatage

On obtient, sur chaque pièce traitée, une couche anodique colmatée.

Les 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 7 ci-après.

Type d'anodisation	Tenue au brouillard salin (apparition de la 1 <sup>ère</sup> piqure de corrosion) (h)			
	Type de colmatage			
	Colmatage hydrothermal	Colmatage aux sels de chrome VI	Colmatage aux sels de nickel	Colmatage C1
OAC	300	1 500	-	-
OAST	96	1 300	450	550
OASB	96	1 000	336	450
Anodisation conforme à l'invention	300	1 500	850	1 600

**Tableau 7** - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, l'anodisation étant réalisée par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par des procédés d'anodisation de l'art antérieur

Des résultats moyens plus précis concernant l'apparition des

premières piques de corrosion (plus précisément de la 1<sup>ère</sup> pique de corrosion (« 1<sup>ère</sup> ») et la généralisation de la corrosion (« G<sup>on</sup> »)), obtenus sur un nombre de pièces plus important, sont montrés sur le Tableau 8 ci-après.

Type d'anodisation	Tenue au brouillard salin (h)							
	Type de colmatage							
	Colmatage hydrothermal		Colmatage aux sels de chrome VI		Colmatage aux sels de nickel		Colmatage C1	
	1 <sup>ère</sup>	G <sup>on</sup>	1 <sup>ère</sup>	G <sup>on</sup>	1 <sup>ère</sup>	G <sup>on</sup>	1 <sup>ère</sup>	G <sup>on</sup>
OAC	336	1056	1320	2136	-	-	-	-
OAST	72	192	1176	1368	336	840	480	1344
OASB	48	168	912	1056	288	744	384	1128
Anodisation conforme à l'invention	312	1008	1296	2064	792	1344	1488	2520

**Tableau 8** - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium

- 5 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, l'anodisation étant réalisée par un procédé conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention ou par des procédés d'anodisation de l'art antérieur

10 Ces résultats démontrent clairement que le procédé d'anodisation conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, suivi d'une étape de colmatage, de quelque type que ce soit, permet de conférer à la pièce traitée une résistance à la corrosion au moins équivalente à celle obtenue par les procédés d'anodisation conventionnels suivis du même colmatage.

15 En particulier, le procédé d'anodisation conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention présente des performances anticorrosion équivalentes à une anodisation chromique (OAC) en association avec un colmatage hydrothermal ou un colmatage à chaud aux sels de chrome hexavalent, et bien supérieures aux anodisations diluées sulfo-tartrique (OAST) ou sulfo-borique (OASB).

20 Cette capacité de la couche anodique formée par le procédé conforme à l'invention à être colmatée lors d'un post-traitement pour lui apporter des

propriétés de résistance à la corrosion pourrait notamment s'expliquer par sa morphologie à pores de taille supérieure à 10 nm, qui facilite son hydratation lors d'un colmatage hydrothermal par exemple, entraînant l'obturation des pores et une protection contre la corrosion par effet de couche barrière.

- 5 On observe enfin que la combinaison particulière du procédé d'anodisation conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, avec le procédé de colmatage C1 conforme à un mode de mise en œuvre de l'invention, permet d'obtenir des résultats en termes de résistance à la corrosion de la pièce traitée, qui sont nettement supérieurs à ceux obtenus  
10 pour toute autre combinaison anodisation / colmatage.

## EXEMPLE 2

Différents paramètres du procédé d'anodisation conforme à l'invention sont faits varier par rapport à l'Exemple 1 ci-avant.

15

### 2.1/ Variantes de concentration en acide sulfurique

- Des pièces en alliage d'aluminium similaires à celles de l'Exemple 1, ayant été préalablement soumises à des étapes de préparation de surface comme indiqué dans l'Exemple 1 ci-avant, sont soumises à un procédé  
20 d'anodisation conforme à l'invention par immersion dans un bain à 19 °C contenant de l'acide sulfurique à une concentration de 150 ou 250 g/l, à l'exclusion de tout autre composé. Il est ensuite appliqué à chaque pièce une tension continue selon le profil de tension suivant : montée en tension, depuis une valeur initiale de 0 V, à une vitesse de 6 V/min, jusqu'à une valeur dite de  
25 plateau de 16 V. La tension est maintenue à la valeur de plateau pendant 16 minutes.

La couche anodique est ensuite colmatée par immersion de la pièce dans un bain d'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C, pendant 40 min.

Il se forme en surface de chaque pièce une couche anodique d'oxyde/hydroxyde d'aluminium d'épaisseur d'environ 3,5 à 4,5 µm.

A titre d'exemple comparatif, le même procédé de traitement par anodisation puis colmatage est appliqué à une pièce similaire, mais en mettant  
5 en œuvre une concentration d'acide sulfurique dans le bain de 100 g/l seulement.

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.

Concentration en acide sulfurique dans le bain d'anodisation (g/l)	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 <sup>ère</sup> pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
100	120	288
150	264	888
250	264	864

10 Tableau 9 - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, pour différentes concentrations en acide sulfurique du bain d'anodisation

Ces résultats montrent l'efficacité, en terme de résistance à la corrosion des pièces traitées, des procédés d'anodisation conformes à  
15 l'invention mettant en œuvre une concentration en acide sulfurique dans le bain comprise entre 150 et 250 g/l. Cette efficacité est notamment largement supérieure au procédé comparatif mettant en œuvre une concentration en acide sulfurique de 100 g/l, inférieure à celle préconisée par la présente invention.

20

## 2.2/ Variantes de vitesse de montée en tension

Des pièces en alliage d'aluminium similaires à celles de l'Exemple 1,

ayant été préalablement soumises à des étapes de préparation de surface comme indiqué dans l'Exemple 1 ci-avant, sont soumises à un procédé d'anodisation conforme à l'invention par immersion dans un bain à 19 °C contenant de l'acide sulfurique à une concentration de 200 g/l, à l'exclusion de tout autre composé. Il est ensuite appliqué à chaque pièce une tension continue selon le profil de tension suivant : montée en tension, depuis une valeur initiale de 0 V, jusqu'à une valeur dite de plateau de 16 V. La tension est ensuite maintenue à la valeur de plateau pendant 16 minutes. Différentes vitesses de montée en tension sont testées : 1 V/min, 20 V/min, 32 V/min.

10 La couche anodique est ensuite colmatée par immersion de la pièce dans un bain d'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C, pendant 40 min.

Il se forme en surface de chaque pièce une couche anodique d'oxyde/hydroxyde d'aluminium d'épaisseur d'environ 4 à 4,5 µm.

15 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 10 ci-après.

Vitesse de montée en tension (V/min)	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 <sup>ère</sup> pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
1	312	984
20	288	960
32	288	984

20 Tableau 10 - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, pour différentes vitesses de montée en tension

Ces résultats montrent l'efficacité, en terme de résistance à la corrosion des pièces traitées, des procédés d'anodisation conformes à l'invention mettant en œuvre une montée en tension à une vitesse comprise

entre 1 et 32 V/min.

### 2.3/ Variantes de valeur de tension de plateau

Des pièces en alliage d'aluminium similaires à celles de l'Exemple 1, ayant été préalablement soumises à des étapes de préparation de surface comme indiqué dans l'Exemple 1 ci-avant, sont soumises à un procédé d'anodisation conforme à l'invention par immersion dans un bain à 19 °C contenant de l'acide sulfurique à une concentration de 200 g/l, à l'exclusion de tout autre composé. Il est ensuite appliqué à chaque pièce une tension continue selon le profil de tension suivant : montée en tension, depuis une valeur initiale de 0 V, avec une vitesse de 3 V/min, jusqu'à une valeur dite de plateau de 14 V ou de 16 V. La tension est ensuite maintenue à la valeur de plateau pendant 16 minutes.

La couche anodique est ensuite colmatée par le procédé de colmatage C1 décrit dans l'Exemple 1 ci-avant.

Il se forme en surface de chaque pièce une couche anodique d'oxyde/hydroxyde d'aluminium d'épaisseur d'environ 4 à 5 µm.

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 11 ci-après.

Valeur de tension de plateau (V)	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 <sup>ère</sup> pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
14	1176	2376
16	1320	2544

Tableau 11 - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, pour différentes valeurs de tension de plateau

Ces résultats montrent l'efficacité, en terme de résistance à la corrosion des pièces traitées, des procédés d'anodisation conformes à l'invention mettant en œuvre le maintien final de la tension à une valeur de plateau comprise entre 14 ou 16 V.

5

#### 2.4/ Variantes de température du bain d'anodisation

Des pièces en alliage d'aluminium similaires à celles de l'Exemple 1, ayant été préalablement soumises à des étapes de préparation de surface comme indiqué dans l'Exemple 1 ci-avant, sont soumises à un procédé  
10 d'anodisation conforme à l'invention par immersion dans un bain contenant de l'acide sulfurique à une concentration de 200 g/l, à l'exclusion de tout autre composé. Plusieurs températures du bain sont testées, plus particulièrement 6 °C, 12 °C et 25 °C.

Il est ensuite appliqué à chaque pièce une tension continue selon le  
15 profil de tension suivant : montée en tension, depuis une valeur initiale de 0 V, à une vitesse de 3 V/min, jusqu'à une valeur dite de plateau de 16 V. La tension est maintenue à la valeur de plateau pendant une durée comprise entre 10 et 60 minutes, selon la valeur de température du bain. Cette durée est fixée pour obtenir en surface de chaque pièce une épaisseur de couche anodique  
20 d'oxyde/hydroxyde d'aluminium d'épaisseur d'environ 4 à 5 µm.

La couche anodique est ensuite colmatée par le procédé de colmatage C1 décrit dans l'Exemple 1 ci-avant.

A titre d'exemple comparatif, le même procédé de traitement par  
25 anodisation puis colmatage est appliqué à une pièce similaire, mais en mettant en œuvre une température du bain d'anodisation de 30 °C.

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 12 ci-après.

Température du bain d'anodisation (°C)	Tenue au brouillard salin (h)	
	Apparition de la 1 <sup>ère</sup> pique de corrosion	Généralisation de la corrosion
6	1272	2304
12	1224	2280
25	1320	2424
30	624	1536

**Tableau 12** - Tenue au brouillard salin de pièces d'alliage d'aluminium 2024 T3 laminé traitées par anodisation puis colmatage, pour différentes températures du bain d'anodisation

Ces résultats montrent l'efficacité, en terme de résistance à la corrosion des pièces traitées, des procédés d'anodisation conformes à l'invention mettant en œuvre une température du bain d'anodisation comprise entre 5 et 25 °C. Cette efficacité est notamment largement supérieure au procédé comparatif mettant en œuvre une température du bain de 30 °C, supérieure à celle préconisée par la présente invention.

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 d'anodisation de pièces en alliage d'aluminium qui évite la mise en œuvre de substances à base de chrome hexavalent, tout en présentant des performances, en termes notamment de résistance à la corrosion de la pièce traitée, d'abattement en fatigue et d'adhérence des revêtements de peinture sur la surface de la pièce, qui sont au moins équivalentes à celles des procédés d'anodisation chromique, et supérieures à celles des procédés d'anodisation sulfurique proposés par l'art antérieur.



## REVENDICATIONS

1. Procédé d'anodisation d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, selon lequel :

- ladite pièce est immergée dans un bain aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique à une concentration comprise entre 150 et 5 250 g/L et à une température comprise entre 5 et 25 °C,

caractérisé en ce que :

- on applique à ladite pièce immergée dans ledit bain une tension continue selon un profil de tension comportant une montée en tension à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min, puis le maintien de la tension à une 10 valeur de tension dite de plateau comprise entre 12 et 20 V pendant une durée adéquate pour obtenir en surface de ladite pièce une couche anodique d'épaisseur comprise entre 3 et 7  $\mu\text{m}$  et/ou de poids de couche compris entre 20 et 150  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la tension 15 est maintenue à ladite valeur de plateau pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la vitesse de montée en tension est comprise entre 1 et 6 V/min, de préférence égale à 3 V/min.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la valeur de tension de plateau est comprise entre 14 et 16 V.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en acide sulfurique dans le bain est comprise entre 180 et 220 g/L, de préférence égale à 200 g/L.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température du bain est comprise entre 15 et 25 °C, de préférence entre 18 et 20 °C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite pièce est soumise à une étape de dégraissage et/ou de décapage préalablement à son immersion ledit bain.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le profil de tension appliqué à la pièce comporte une montée en tension à une vitesse comprise entre 1 et 32 V/min jusqu'à atteindre ladite valeur de tension de plateau.

9. Procédé de traitement de surface d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, selon lequel on soumet ladite pièce à un procédé d'anodisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, puis à une étape de colmatage de la couche anodique formée sur ladite pièce.

10. Procédé de traitement de surface selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite étape de colmatage comporte l'immersion de ladite pièce dans un bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant, et/ou l'immersion de ladite pièce dans de l'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C.

11. Procédé de traitement de surface selon la revendication 10, caractérisé en ce que la température du bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant est comprise entre 20 et 80 °C, de préférence entre 20 et 60 °C.

12. Procédé de traitement de surface selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que ladite étape de colmatage comporte l'immersion de ladite pièce successivement dans ledit bain aqueux contenant un sel de chrome trivalent et un composé oxydant, puis dans de l'eau à une température comprise entre 98 et 100 °C.

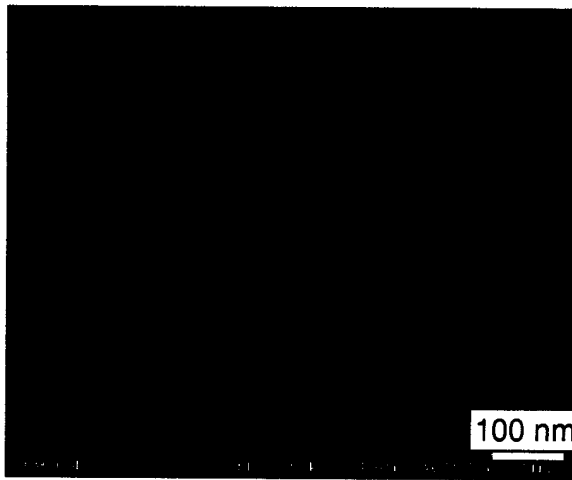


FIG. 1A

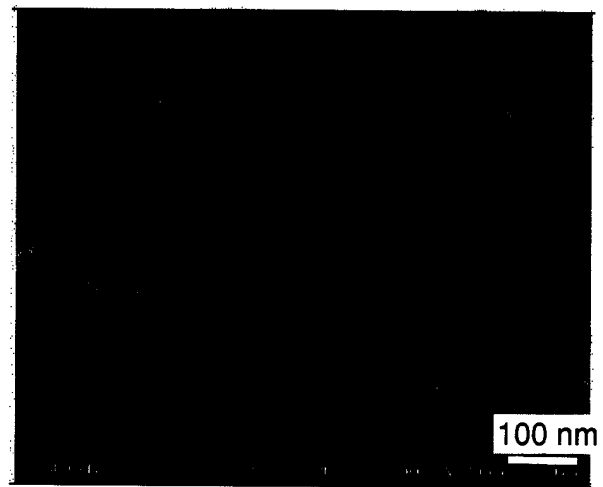


FIG. 1B

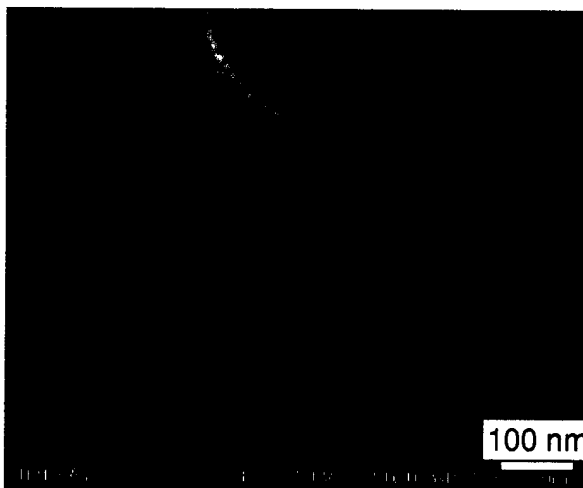


FIG. 1C

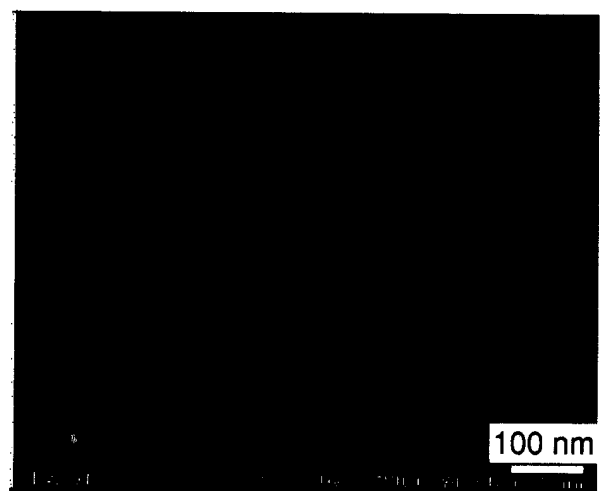


FIG. 1D

FIG. 1E

