



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 545 785 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92403190.9**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 11/18**

(22) Date de dépôt : **26.11.92**

(30) Priorité : **29.11.91 FR 9114777**

(43) Date de publication de la demande :
09.06.93 Bulletin 93/23

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GR IT

(71) Demandeur : **DASSAULT-AVIATION**
9 Rond Point des Champs Elysées
F-75008 Paris (FR)

(71) Demandeur : **SOCIETE DE GALVANOPLASTIE**
INDUSTRIELLE
51 rue Pierre Curie, Z.I. des Gâtines
F-78373 Plaisir (FR)

(72) Inventeur : **Wolf, Robert**
17, rue de la Maladrerie
F-78490 Mere (FR)
Inventeur : **Bevalot, Jean**
77, rue de Paris
F-91570 Bievres (FR)
Inventeur : **Brault, Claude**
4, allée des Cornouillers
F-78540 Vernouillet (FR)

(74) Mandataire : **Colas, Jean-Pierre et al**
Cabinet de Boisse 37, avenue Franklin D.
Roosevelt
F-75008 Paris (FR)

(54) **Procédé de colmatage d'une couche d'anodisation obtenue en bain chromique.**

(57) Pour obtenir simultanément une bonne résistance à la corrosion et une bonne adhérence de la peinture, le colmatage de la couche d'oxyde, obtenue par anodisation chromique est effectué dans les conditions suivantes :

- Composition du bain :
base : eau déminéralisée,
bichromate de potassium ou de sodium :
8 à 12 grammes par litre,
pH : ajusté à : 4,5 à 6,5 par une addition convenable de soude caustique.
- Température du bain : 75 à 85°C.
- Temps d'immersion : suffisant pour assurer un taux d'hydratation du revêtement d'alumine compris entre 8 et 15%.

EP 0 545 785 A1

La présente invention est relative à un procédé de colmatage d'une couche d'anodisation obtenue en bain chromique, et plus précisément d'une telle couche d'anodisation obtenue selon un procédé d'un type permettant l'obtention de performances élevées en ce qui concerne la tenue à la corrosion, notamment en milieu salin.

La tenue à la corrosion est une exigence très importante pour l'industrie aéronautique. Les normes d'essai et les exigences varient quelque peu selon les constructeurs, mais correspondent toujours à un niveau élevé de performances, et il existe plusieurs procédés d'anodisation chromique destinés à les atteindre.

Le problème auquel répond l'invention dérive des constatations suivantes :

Les couches d'anodisation lorsqu'elles ne sont pas colmatées offrent une faible résistance à la corrosion et une bonne adhérence de la peinture. Lorsqu'elles sont colmatées au taux d'hydratation maximum, elles offrent une bonne tenue à la corrosion mais une moins bonne adhérence de la peinture.

La présente invention a donc pour but de concilier deux exigences contradictoires : d'une part, une très bonne résistance à la corrosion en milieu salin, et un très bon accrochage d'une peinture.

Pour atteindre ce résultat, les recherches ont porté principalement sur la maîtrise de la variation du taux d'hydratation de la couche d'oxyde.

Lors des opérations de colmatage classique, ce taux varie très rapidement dans les valeurs intermédiaires, qu'il faut atteindre de façon compatible avec les exigences industrielles pour concilier les exigences opposées plus haut.

Pour obtenir le résultat recherché, l'invention fournit un procédé de colmatage de la couche d'oxyde obtenue par une anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium en bain chromique, cette anodisation étant d'un type permettant l'obtention de performances très élevées en ce qui concerne la tenue à la corrosion, ce procédé ayant pour particularité que ledit colmatage est réalisé dans les conditions suivantes :

- Composition du bain :
 - base : eau déminéralisée,
 - bichromate de potassium ou de sodium :
 - 8 à 12 grammes par litre,
 - pH : ajusté à : 4,5 à 6,5 par une addition convenable de soude caustique.
- Température du bain : 75 à 85°C.
- Temps d'immersion : suffisant pour assurer un taux d'hydratation du revêtement d'alumine compris entre 8 et 15%.

On a constaté que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une variation lente du taux d'hydratation et donc une grande précision dans sa détermination. L'obtention d'une valeur optimale d'hydrata-

tion devient ainsi industriellement réalisable.

Le taux d'hydratation auquel on se réfère ici présente, en masse, la quantité d'eau fixée lors du colmatage, par rapport à la masse totale du revêtement (alumine + eau). Ce taux d'hydratation est déterminé par un essai sur éprouvette.

On décrit, ci-après, le processus d'un tel essai :

Après anodisation, les éprouvettes sont immédiatement rincées (eau déminéralisée), ramenées au laboratoire et séchées à l'air comprimé. Elles sont ensuite pesées, soit P1 le poids de l'éprouvette avant colmatage. Au fur et à mesure des pesées, les éprouvettes sont replacées sur les outillages et stockées dans le laboratoire. La durée de l'opération pesée n'excède pas 5 minutes.

On procède ensuite à un colmatage comme indiqué ci-dessus. Le temps de colmatage écoulé, les montages sont retirés, rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'air comprimé. les éprouvettes sont à nouveau pesées, soit P2 le poids de l'éprouvette après colmatage. Les éprouvettes sont pesées une troisième fois après dissolution de la couche d'oxyde dans une solution phosphochromique, soit P3 le poids de l'éprouvette dépourvue de sa couche d'oxyde.

Toutes ces manipulations d'éprouvettes se font en gants blancs, en tenant les éprouvettes par les tranches.

On procède ensuite au calcul du taux d'hydratation T :

$$\begin{aligned} 30 \quad DP1 = P2 - P1 &: désigne le poids de l'eau pris lors du colmatage, \\ DP2 = P2 - P3 &: désigne le poids de l'alumine avec eau, \\ T = \frac{DP1}{DP2} = \frac{P2 - P1}{P2 - P3}. \end{aligned}$$

Pour évaluer les performances du procédé selon la présente invention, on a traité, selon le procédé décrit ci-dessus, des alliages d'aluminium du type 2024 T3 et 7075 T73, préalablement anodisés selon le procédé "BF5" (marque déposée de la Société de GALVANOPLASTIE INDUSTRIELLE).

Ce procédé d'anodisation est décrit dans le document FR-A-2.278.790, qui décrit un procédé d'oxydation anodique de l'aluminium allié ou non, selon lequel on emploie un bain qui contient, à l'état neuf, entre 20 et 100 grammes par litre d'anhydride chromique CrO_3 et une quantité de chromate de chrome $(\text{CrO}_4)_3 \text{Cr}_2$ comprise entre 0,5 gramme par litre et une limite supérieure qui est, selon le cas, 15 grammes par litre, ou la limite de solubilité de ce composé à la température d'emploi du bain. De préférence, l'électrolyse est conduite sous une tension comprise entre 5 et 90 volts, à une température inférieure à 65°C. Ce procédé permet d'édifier une couche capable d'assurer une bonne résistance à la corrosion, notamment en atmosphère saline, après colmatage, par exemple, en eau déminéralisée à ébullition. Sans colmatage, il est précisé dans le brevet que la couche obtenue fournit une très bonne base pour les colles, vernis et

peintures.

En ce qui concerne la tenue à la corrosion saline en l'absence de peinture, une série d'essais au brouillard salin neutre, selon la norme ISO 9227 - 1990 "NSS" (brouillard salin neutre), a donné le résultat suivant :

- aucune détérioration du substrat après 750 heures d'exposition.

En ce qui concerne l'adhérence de la peinture, des essais ont été faits suivant une technique décrite par la Société INTERNATIONAL CELOMER, qui comprend l'application successive d'une couche de primaire d'accrochage P99, à base de butyral phénolique, puis le dépôt d'un primaire anti-corrosion PAC33, puis une couche de finition PU66, à base de polyuréthane, les désignations ci-dessus étant des marques déposées de la Société INTERNATIONAL CELOMER, la première couche ayant une épaisseur de 4 à 11 micromètres, le total des deux premières couches une épaisseur de 14 à 29 micromètres, et le total des trois couches une épaisseur de 39 à 64 micromètres. Un essai d'adhérence "Q + S" selon la norme ISO 2409-1972 a donné comme résultat, avant et après immersion de 14 jours dans l'eau, le niveau O (excellent) de cette norme.

Revendications

1. Procédé de colmatage de la couche d'oxyde obtenue par une anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium en bain chromique, cette anodisation étant d'un type permettant l'obtention de performances très élevées en ce qui concerne la tenue à la corrosion,
caractérisé en ce que l'édit colmatage est réalisé dans les conditions suivantes :
 - Composition du bain :

base : eau déminéralisée,
bichromate de potassium ou de sodium :

8 à 12 grammes par litre,
pH : ajusté à : 4,5 à 6,5 par une addition convenable de soude caustique.

 - Température du bain : 75 à 85°C.
 - Temps d'immersion : suffisant pour assurer un taux d'hydratation du revêtement d'alumine compris entre 8 et 15%.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux d'hydratation est défini par un essai préalable ainsi défini :

Après anodisation, des éprouvettes sont immédiatement rincées (eau déminéralisée), ramenées au laboratoire et séchées à l'air comprimé. Elles sont ensuite pesées, soit P1 le poids de l'éprouvette avant colmatage. Au fur et à mesure des pesées, les éprouvettes sont replacées sur

les montages et stockées dans le laboratoire. La durée de l'opération pesée n'excède pas 5 minutes.

On procède ensuite à un colmatage comme indiqué ci-dessus. Le temps de colmatage écoulé, les outillages sont retirés, rincés à l'eau déminéralisée et séchés à l'air comprimé. Les éprouvettes sont à nouveau pesées, soit P2 le poids de l'éprouvette après colmatage. Les éprouvettes sont pesées une troisième fois après dissolution de la couche d'oxyde dans une solution phosphochromique, soit P3 le poids de l'éprouvette dépourvue de sa couche d'oxyde.

Toutes ces manipulations d'éprouvettes se font en gants blancs, en tenant les éprouvettes par les tranches.

On procède ensuite au calcul du taux d'hydratation T :

$DP1 = P2 - P1$: désigne le poids de l'eau pris lors du colmatage,

$DP2 = P2 - P3$ désigne le poids de l'alumine avec eau,

$$T = \frac{DP1}{DP2} = \frac{P2 - P1}{P2 - P3}.$$

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est appliqué à une couche d'oxyde obtenue par anodisation d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium dans un bain contenant, à l'état neuf, entre 20 et 100 grammes par litre d'anhydride chromique CrO_3 et une quantité de chromate de chrome $(CrO_4)_3 CR_2$ comprise entre 0,5 gramme par litre et une limite supérieure qui est, selon le cas, 15 grammes par litre, ou la limite de solubilité de ce composé à la température d'emploi du bain.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

FP 92 40 3190

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)		
X	US-A-4 256 547 (TURNS) * colonne 4, ligne 3 - ligne 5; revendication 3 * ---	1,2,3	C25D11/18		
A	S.WERNICK & R.PINNER 'the surface treatment and finishing of aluminium and its alloys' 1972 , ROBERT DRAPER LTD , GREAT BRITAIN * page 686 - page 692 * -----				
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)		
			C25D C23C		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	14 JANVIER 1993	NGUYEN THE NGHIEP N			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
A : arrête-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				