



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 357 206 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
29.10.2003 Bulletin 2003/44

(51) Int Cl.7: **C25D 11/08**, C25D 11/10,
C25D 11/12

(21) Numéro de dépôt: **03290776.8**

(22) Date de dépôt: **27.03.2003**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO

(30) Priorité: **22.04.2002 FR 0204984**

(71) Demandeur: **Messier-Bugatti
78140 Velizy Villacoublay (FR)**

(72) Inventeur: **Viola, Alain
67100 Strasbourg (FR)**

(74) Mandataire: **Jaunez, Xavier et al
Cabinet Boettcher,
22, rue du Général Foy
75008 Paris (FR)**

(54) **Procédé d'anodisation d'une pièce en alliage d'aluminium**

(57) L'invention concerne un procédé d'anodisation d'une pièce en alliage d'aluminium.

Conformément à l'invention, le procédé comprend les étapes successives suivantes :

- on fournit un bain d'anodisation aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique, avec une concentration comprise entre 55 g/l et 85 g/l, à l'exclusion de toute présence d'acide phosphorique ou d'acide borique ;
- on maintient le bain précité à une température constante essentiellement comprise entre 15°C et 27°C ;
- on plonge ladite pièce dans ledit bain ;
- on applique à ladite pièce plongée dans ledit bain

une tension essentiellement comprise entre 5 V et 30 V, avec une faible densité de courant sur ladite pièce ; et

- on maintient ladite pièce dans ledit bain jusqu'à obtention de l'épaisseur de revêtement désirée qui est sensiblement comprise entre 1 µm et 3 µm.

EP 1 357 206 A2

Description

[0001] La présente invention concerne le traitement de pièces en alliage d'aluminium, en particulier de pièces destinées à constituer des composants aéronautiques, et plus spécialement un procédé d'anodisation d'une pièce en alliage d'aluminium.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

[0002] Pour éviter l'utilisation de produits chimiques contenant du chrome hexavalent, on a déjà proposé des procédés d'anodisation de l'aluminium et de ses alliages, utilisant un bain d'anodisation aqueux contenant de l'acide sulfurique et de l'acide borique. Une bonne illustration d'un tel procédé d'anodisation sulfo-borique est donnée dans le document US-A-4,894,127. Dans ce procédé connu, on utilise un bain électrolytique aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique, avec une concentration comprise entre 30,5 g/l et 52 g/l, et de l'acide borique, avec une concentration comprise entre 5,2 g/l et 10,7 g/l.

[0003] Un tel procédé d'anodisation est relativement efficace pour appliquer un revêtement d'oxyde d'aluminium sur un alliage d'aluminium avec une solution d'acide sulfurique et d'acide borique. Le revêtement anodisé ainsi obtenu est au moins comparable et, pour ce qui est de la résistance à la corrosion, équivalent aux revêtements anodisés et colmatés réalisés dans des bains contenant une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'acide chromique. La supériorité du procédé du document US-A-4,894,127 par rapport à d'autres procédés antérieurs d'anodisation sulfo-borique réside dans l'obtention de revêtements de faible épaisseur, en particulier de 1 μm à 3 μm , ce qui est tout particulièrement intéressant dans le domaine de l'aéronautique. Cependant, les compositions indiquées pour la mise en oeuvre d'un tel procédé sont très larges, ce qui peut conduire à l'obtention de caractéristiques d'une grande disparité pour les couches obtenues. En outre, il est délicat de maîtriser l'épaisseur d'oxyde obtenue à l'issue du traitement. Il est à noter que dans le cadre de ce procédé connu, on applique à la pièce qui est plongée dans le bain électrolytique, une tension qui augmente linéairement de 5 V à 20 V, avec une densité de courant sur ladite pièce qui reste voisine de 100 A/m².

[0004] On peut également citer le document EP-A-0 048 909 décrivant un autre procédé d'anodisation utilisant un bain d'anodisation qui est essentiellement constitué d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, avec en particulier des concentrations respectives de [50 g/l ; 50 g/l], [63 g/l ; 37 g/l] et [75 g/l ; 25 g/l]. La présence d'acide sulfurique peut cependant s'avérer indésirable dans certaines situations, si l'on cherche à obtenir de faibles épaisseurs de revêtement, en particulier inférieures à 3 μm .

[0005] On pourra également se référer au document US-A-4 861 440 décrivant l'utilisation d'un bain d'anodi-

sation contenant de l'acide sulfurique et au moins un acide carboxylique, avec une concentration élevée d'acide sulfurique (112 g/l à 150 g/l).

[0006] Il existe par ailleurs d'autres techniques d'anodisation utilisant un bain d'anodisation aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique à l'exclusion de tout autre acide, avec pour l'acide sulfurique une concentration élevée, en général de l'ordre de 200 g/l. Le document US-A-4 554 216 décrit ainsi un procédé d'anodisation utilisant un bain comportant de l'acide sulfurique à une concentration de 166 g/l à 230 g/l. Le bain aqueux est à une température basse (0°C à 5°C), et on applique sur la pièce plongée dans ledit bain une densité de courant élevée (200 A/m² à 300 A/m²). On utilise couramment dans le domaine aéronautique des procédés d'anodisation avec des bains électrolytiques comportant de l'acide sulfurique avec une concentration comprise entre 180 g/l et 250 g/l. Les techniques existantes se sont systématiquement cantonnées dans cette gamme élevée de concentrations en acide sulfurique pour les bains d'anodisation, en raison d'un choix fondé sur la courbe donnant les variations de la conductivité électrique en fonction de la concentration en acide sulfurique. En effet, cette courbe de variations a sensiblement une forme de parabole tournée vers le bas, et présente un maximum dans la zone correspondant aux concentrations comprises entre 180 g/l et 220 g/l pour l'acide sulfurique. Les spécialistes se sont donc invariablement basés sur la recherche d'une conductivité électrique maximale pour le bain électrolytique. En effet, il est connu que cette conductivité électrique élevée est favorable à une croissance rapide de l'épaisseur d'oxyde. Ceci explique le choix systématique de concentrations élevées (au moins égales à 200 g/l) pour l'acide sulfurique présent dans le bain électrolytique.

[0007] Les techniques connues d'oxydation anodique sulfurique présentent cependant le triple inconvénient d'une difficulté à contrôler l'épaisseur de revêtement, et de l'obtention à la fois d'une porosité toujours élevée du fait de la concentration élevée en acide sulfurique et d'une rugosité non maîtrisée. Le contrôle de l'épaisseur ou du poids de revêtement est certes délicat, car on est en présence de deux phénomènes qui se développent concurremment l'un à l'autre au cours du processus d'anodisation, à savoir un phénomène électrolytique qui correspond à la croissance d'une couche interface, et un phénomène chimique de dissolution de la couche barrière formée à l'interface entre le substrat et le revêtement formé et en surface de la couche poreuse en contact avec l'électrolyte. La porosité de la couche de revêtement obtenue, dont on sait qu'elle est dépendante de la composition chimique de l'électrolyte, et en particulier de la concentration en acide sulfurique, est donc systématiquement élevée, ce qui donne un effet globalement défavorable sur les caractéristiques de la couche obtenue.

[0008] L'homme de l'art sait que l'anodisation en milieu acide (pH < 2,5) est essentiellement poreuse, et

que, si l'on veut éviter une porosité élevée sur les pièces traitées, il faut alors se reporter sur des techniques d'anodisation en milieu plus neutre, permettant d'obtenir une anodisation barrière avec une couche non poreuse.

[0009] L'arrière-plan technologique de l'invention est également illustré par les documents US-A-3 563 867, US-A-6 149 795, US-A-4 968 389 et JP-A-2000/026997.

OBJET DE L'INVENTION

[0010] La présente invention a pour objet de proposer un procédé d'anodisation plus performant, qui se rattache essentiellement aux techniques d'oxydation anodique sulfurique, mais permettant un meilleur contrôle de l'épaisseur ou du poids de revêtement, tout en évitant d'obtenir une porosité élevée sur les pièces traitées.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0011] Ce problème est résolu conformément à l'invention grâce à un procédé d'anodisation d'une pièce en alliage d'aluminium, comprenant les étapes successives suivantes :

- on fournit un bain d'anodisation aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique, avec une concentration comprise entre 55 g/l et 85 g/l, à l'exclusion de toute présence d'acide phosphorique ou d'acide borique ;
- on maintient le bain précité à une température constante essentiellement comprise entre 15°C et 27°C ;
- on plonge ladite pièce dans ledit bain ;
- on applique à ladite pièce plongée dans ledit bain une tension essentiellement comprise entre 5 V et 30 V, avec une faible densité de courant sur ladite pièce ; et
- on maintient ladite pièce dans ledit bain jusqu'à obtention de l'épaisseur de revêtement désirée qui est sensiblement comprise entre 1 µm et 3 µm.

[0012] Des modalités particulières relatives aux étapes précitées du procédé d'anodisation selon l'invention seront décrites plus en détail ci-après, et l'on pourra en particulier prévoir que le bain d'anodisation aqueux comporte également un acide-alcool ayant une à trois fonctions acide, afin de limiter la dissolution de la couche de revêtement obtenue, ceci pour avoir une parfaite homogénéité de la porosité dans toute l'épaisseur de la couche, sans pour autant perdre la conductivité électrique du bain qui favorise une bonne croissance de ladite couche.

[0013] On va maintenant décrire plus en détail le procédé d'anodisation selon l'invention, en exposant les différentes plages associées à chacun des paramètres du procédé, avec à chaque fois une indication des valeurs préférées telles qu'elles ont pu être déduites des essais menés par la demanderesse.

[0014] La première étape du procédé d'anodisation selon l'invention consiste à fournir un bain d'anodisation aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique, avec une concentration comprise entre 55 g/l et 85 g/l, à l'exclusion de toute présence d'acide phosphorique ou d'acide borique. Certains auteurs préfèrent mentionner des concentrations indiquées en pourcentage massique : en l'espèce les limites précitées indiquées en g/l correspondent à des valeurs de concentrations allant de 5,36 % à 8,2 % en poids.

[0015] Il est important de noter que la gamme précitée de concentrations est très inférieure aux concentrations utilisées dans les techniques connues d'anodisation sulfurique rappelées plus haut, lesquelles se situaient entre 180 g/l et 220 g/l. Il a fallu donc renverser un préjugé en ne recherchant pas une conductivité électrique maximale du bain électrolytique, et par suite en quittant le domaine systématiquement recommandé des concentrations élevées en acide sulfurique.

[0016] La concentration du bain en acide sulfurique sera de préférence essentiellement comprise entre 57 g/l et 67 g/l, une valeur hautement préférée se situant au voisinage de 62 g/l (soit légèrement au-dessus de 6% en poids).

[0017] La deuxième étape préparatoire du procédé d'anodisation selon l'invention consiste à maintenir le bain d'anodisation aqueux précité à une température constante, qui est essentiellement comprise entre 15°C et 27°C. De préférence, le bain sera maintenu à une température constante voisine de 22°C.

[0018] On plonge donc la pièce en alliage d'aluminium à traiter dans le bain d'anodisation aqueux ainsi préparé.

[0019] Fondamentalement, on applique alors à ladite pièce plongée dans ledit bain une tension essentiellement comprise 5 V et 30 V, avec une faible densité de courant sur ladite pièce.

[0020] La tension appliquée à la pièce plongée dans le bain pourra être calée sur une valeur constante pendant toute la durée du traitement d'anodisation, ladite valeur constante étant alors comprise entre 5 V et 30 V. Avantageusement alors, on choisira une valeur constante de tension comprise entre 7 V et 20 V.

[0021] Il est apparu cependant plus intéressant, pour augmenter encore la maîtrise parfaite de la croissance du revêtement d'oxyde, de prévoir une tension appliquée à la pièce plongée dans le bain qui est d'abord calée sur une première valeur constante, puis, après une durée prédéterminée, sur une seconde valeur constante plus élevée que la première, lesdites première et seconde valeurs constantes étant toutes deux comprises entre 5 V et 30 V.

[0022] A ce titre, il est apparu particulièrement avantageux de choisir une première valeur constante de tension comprise entre 5 V et 11 V, cette valeur faible permettant de maîtriser la croissance modérée de la couche d'oxyde, et une seconde valeur constante de tension comprise entre 15 V et 30 V, ceci pour avoir les

propriétés recherchées de la couche barrière. L'utilisation de deux paliers successifs de tension, dont la durée sera essentiellement fonction de l'épaisseur désirée de revêtement, permet d'édifier plus rapidement la couche barrière tout en conservant la maîtrise de la croissance du revêtement. La demanderesse a effectué de nombreux essais, et a en particulier constaté à la lumière des courbes de cinétique de croissance tracées que l'on obtenait d'excellents résultats avec un premier palier à 10 V, pendant une durée de l'ordre de vingt-cinq minutes, suivi d'un deuxième palier de 20 V pendant une durée de quinze minutes.

[0023] Ainsi que cela a été dit plus haut, on utilise une densité de courant relativement faible sur la pièce qui est plongée dans le bain électrolytique. Le terme « faible » signifie en l'espèce que cette densité de courant est sensiblement inférieure à 100 A/m².

[0024] Dans la pratique, il apparaît intéressant de prévoir une densité de courant essentiellement inférieure à 80 A/m², en étant de préférence comprise entre 30 A/m² et 70 A/m². Des valeurs optimales pour la densité de courant, avec les valeurs de tension précitées, se situent aux alentours de 34 à 35 A/m².

[0025] Dans le cadre du procédé d'anodisation tel que précédemment décrit, on maintient enfin la pièce à traiter dans le bain électrolytique jusqu'à obtention de l'épaisseur de revêtement désirée, laquelle est sensiblement comprise entre 1 µm et 3 µm.

[0026] A ce titre, il est intéressant de noter que l'on avait déjà utilisé des concentrations relativement basses d'acide sulfurique dans des techniques d'anodisation dure, mais les épaisseurs de revêtement concernées n'avaient rien à voir avec les valeurs présentement envisagées, puisque l'on s'intéressait à des revêtements très épais de l'ordre de 250 µm. Les autres paramètres de l'anodisation dure se situaient également largement en dehors des gammes prévues dans le présent procédé (tension élevée allant jusqu'à 120 V, densités de courant élevées de l'ordre de 250 A/m², et températures basses allant de -5°C à +5°C) : on ne saurait donc comparer le présent procédé d'anodisation avec les techniques antérieures d'anodisation dure.

[0027] Dans le cadre de développements plus avancés du procédé d'anodisation précédemment décrit, il est apparu en outre intéressant d'envisager d'ajouter dans le bain d'anodisation aqueux un acide-alcool ayant une à trois fonctions acide, avec une concentration correspondante qui reste faible, mais comprise entre 12 g/l et 22 g/l.

[0028] Cet ajout d'un acide-alcool avec une faible concentration paraît intéressant pour limiter la dissolution de la couche et pour accroître la mouillabilité de l'électrolyte, et ainsi obtenir une parfaite homogénéité de porosité dans toute l'épaisseur de la couche, et tout cela sans altérer la conductivité électrique du bain électrolytique. Les acides-alcools sont particulièrement intéressants dans ce cas, car ils sont totalement miscibles à l'électrolyte à température ambiante. On obtient donc

une grande stabilité dans la vitesse de dissolution avec un maintien très satisfaisant de la conductivité électrique.

[0029] De préférence, l'acide-alcool utilisé dans le bain sera l'acide tartrique (acide-alcool ayant deux fonctions acide, de formule C₄H₆O₆) ou l'acide citrique (acide-alcool ayant trois fonctions acide, de formule C₆H₈O₇). La concentration de l'acide tartrique ou de l'acide citrique sera alors de préférence essentiellement comprise entre 12 g/l et 17 g/l, la concentration optimale relevée lors des essais effectués se situant au voisinage de 17 g/l.

[0030] Le choix de l'acide tartrique et de l'acide citrique apparaît en outre particulièrement intéressant dans la mesure où l'on souhaite d'une part avoir un pH stabilisé à une valeur faible, et d'autre part disposer d'un oxydant fort, dont l'activité électrochimique est élevée sans pour autant être agressive, et donc non génératrice de piqûres. On s'aperçoit ainsi que l'oxydation anodique sulfo-tartrique ou sulfo-citrique apparaît beaucoup plus séduisante que l'oxydation anodique sulfo-borique des techniques antérieures, en particulier celle qui est décrite dans le document US-A-4 894 127. En effet, on obtient ici une excellente stabilité de la dissolution de la couche d'alumine.

[0031] L'ajout d'acide tartrique ou d'acide citrique dans le bain dans le cadre de l'invention permet d'avoir une dissolution de la couche d'alumine qui est plus faible qu'avec l'acide sulfurique seul, et de plus la densité de courant dans le bain ne chute pas comme ce serait le cas avec d'autres acides, comme l'acide borique, en raison de l'action sur les tensions superficielles.

[0032] Il est par ailleurs important de prévoir que la pièce à traiter subisse un traitement préliminaire de dégraissage/décapage ou de désoxydation avant d'être plongée dans le bain.

[0033] Dans les techniques traditionnelles, on utilisait une première étape de dégraissage, suivie d'un rinçage, suivi ensuite d'une deuxième étape de décapage en milieu alcalin ou plus généralement dans une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'acide chromique, suivie enfin d'un nouveau rinçage. Il apparaît cependant plus intéressant d'utiliser un produit capable d'effectuer directement en une seule étape un dégraissage/décapage satisfaisant, et l'on pourra avantageusement utiliser une solution composée d'acide phosphorique additionnée d'agents tensio-actifs anioniques, tel que le produit commercialisé sous la référence «NOVACLEAN AL-85» par la société allemande HENKEL SURFACE TECHNOLOGIES. L'utilisation d'un tel produit permet d'avoir un décapage uniforme, c'est-à-dire sans présence d'une quelconque attaque superficielle.

[0034] Il est enfin intéressant de prévoir que la pièce traitée subisse un traitement ultérieur de colmatage du revêtement.

[0035] Le colmatage de revêtement doit assurer une double fonction qui est de développer à la fois la promotion de l'adhérence et la résistance à la corrosion.

Ce colmatage est classiquement effectué par un trempage dans de l'eau chaude à une température au moins égale à 97°C, ou dans une solution diluée de bichromate de potassium. On préférera une solution d'eau désionisée à une température comprise entre 85°C et 98°C, le trempage étant réalisé pendant une durée qui est fonction de l'épaisseur de revêtement obtenue. En variante, on pourra utiliser également du molybdate de sodium ($\text{MoNa}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ou du sulfate de manganèse ($\text{MnO}_4\text{S}, \text{H}_2\text{O}$), ou encore une immersion dans un produit de colmatage particulièrement efficace à base d'acétates de nickel ou d'acétates de lithium, par exemple en utilisant respectivement le produit commercialisé par la société HENKEL SURFACE TECHNOLOGIES précitée sous la référence «ANOSEAL 1000» ou «EN-VIROSEAL 2500».

[0036] Parmi les nombreux essais effectués par la demanderesse, on peut citer un premier exemple d'oxydation anodique sulfurique, avec un bain d'anodisation aqueux comportant de l'acide sulfurique dans une concentration de 62 g/l. On a observé alors une croissance régulière de la couche de revêtement, avec une parfaite maîtrise des faibles épaisseurs, sans modification de la rugosité initiale du substrat.

[0037] D'autres essais avec un bain d'anodisation sulfo-citrique peuvent être également mentionnés, avec une concentration de 62 g/l en acide sulfurique et de 17 g/l en acide citrique. Pour les autres conditions opératoires, on peut mentionner que la température constante à laquelle le bain a été maintenu était de 22°C, et que la tension appliquée était de 10 V pendant un premier palier de 25 mn puis de 20 V pendant un second palier de 15 mn. On est alors parvenu à obtenir une épaisseur de revêtement de faible porosité, comprise entre 2,8 µm et 3,2 µm.

[0038] A titre indicatif, les essais réalisés ont été effectués sur les alliages d'aluminium de références 2024 T 351 et 7175 T 7351.

[0039] Après colmatage, on a pu constater que les pièces ainsi traitées présentaient encore un aspect très satisfaisant après 500 heures d'exposition au brouillard salin. En outre, les caractéristiques d'abattement en fatigue restaient très satisfaisantes par rapport aux techniques connues d'oxydation anodique sulfo-borique ou chromique.

[0040] On est ainsi parvenu à réaliser un procédé d'anodisation très performant qui permet à la fois de contrôler l'épaisseur ou le poids de revêtement et la rugosité, et d'obtenir une porosité faible à la surface des pièces traitées.

[0041] L'invention n'est pas limitée au procédé qui vient d'être décrit, mais englobe au contraire tout procédé d'anodisation équivalent rentrant dans la définition générale donnée en tête de description.

Revendications

1. Procédé d'anodisation d'une pièce en alliage d'aluminium, comprenant les étapes successives suivantes :

- on fournit un bain d'anodisation aqueux comportant essentiellement de l'acide sulfurique, avec une concentration comprise entre 55 g/l et 85 g/l, à l'exclusion de toute présence d'acide phosphorique ou d'acide borique ;
- on maintient le bain précité à une température constante essentiellement comprise entre 15°C et 27°C ;
- on plonge ladite pièce dans ledit bain ;
- on applique à ladite pièce plongée dans ledit bain une tension essentiellement comprise entre 5 V et 30 V, avec une faible densité de courant sur ladite pièce ; et
- on maintient ladite pièce dans ledit bain jusqu'à obtention de l'épaisseur de revêtement désirée qui est sensiblement comprise entre 1 µm et 3 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration du bain en acide sulfurique est essentiellement comprise entre 57 g/l et 67 g/l, en étant de préférence voisine de 62 g/l.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le bain est maintenu à une température constante voisine de 22°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la tension appliquée à la pièce plongée dans le bain est calée sur une valeur constante pendant toute la durée du traitement d'anodisation, ladite valeur constante étant comprise entre 5 V et 30 V.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la valeur constante de tension est comprise entre 7 V et 20 V.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la tension appliquée à la pièce plongée dans le bain est d'abord calée sur une première valeur constante, puis, après une durée prédéterminée, sur une seconde valeur constante plus élevée que la première, lesdites première et seconde valeurs constantes étant toutes deux comprises entre 5 V et 30 V.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la première valeur constante de tension est comprise entre 5 V et 11 V, et la seconde valeur constante de tension est comprise entre 15 V et 30 V.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications

1 à 7, dans lequel la densité de courant sur la pièce plongée dans le bain reste notablement inférieure à 100 A/m².

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la densité de courant est essentiellement inférieure à 80 A/m², en étant de préférence comprise entre 30 A/m² et 70 A/m². 5
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le bain d'anodisation aqueux comporte également un acide-alcool ayant une à trois fonctions acide, avec une concentration comprise entre 12 g/l et 22 g/l. 10
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'acide-alcool utilisé dans le bain est l'acide tartrique ou l'acide citrique, et la concentration de cet acide-alcool est essentiellement comprise entre 12 g/l et 17 g/l. 15 20
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la pièce à traiter subit un traitement préliminaire de dégraissage/décapage avant d'être plongée dans le bain. 25
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la pièce traitée subit un traitement ultérieur de colmatage du revêtement. 30

35

40

45

50

55