

(19)



(11)

EP 2 354 277 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

10.08.2011 Bulletin 2011/32

(51) Int Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 5/06 (2006.01)

B64C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **11153074.7**

(22) Date de dépôt: **02.02.2011**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME

(72) Inventeurs:

• **Guibert-Claverie, Sylvie**
35500, TAILLIS (FR)

• **Thareau, Yvan**
35650, LE RHEU (FR)

(30) Priorité: **08.02.2010 FR 1050861**

(71) Demandeur: **DALIC**

F-35500 Vitre (FR)

(74) Mandataire: **De Souza, Paula et al**

Cabinet Malemont
42, avenue du Président Wilson
75116 Paris (FR)

(54) **Procédé de protection d'un substrat métallique contre la corrosion et l'abrasion, et substrat métallique obtenu par ce procédé.**

(57) L'invention a pour objet un procédé de protection d'un substrat métallique, notamment en alliage d'aluminium, contre la corrosion et l'abrasion, caractérisé en ce qu'il comprend la formation sur ledit substrat d'un revêtement en alliage de zinc et de nickel, puis polissage

du revêtement ainsi formé.

Ce procédé peut en outre comprendre l'application, sur le revêtement poli en alliage de zinc et de nickel, d'un revêtement de surface transparent et étanche à l'air.

EP 2 354 277 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de protection d'un substrat métallique, notamment en alliage d'aluminium, contre la corrosion et l'abrasion.

[0002] Un tel procédé trouve en particulier son application dans le domaine de l'aéronautique, domaine dans lequel certaines parties d'aéronefs, réalisées en alliage d'aluminium, sont soumises en vol à des phénomènes d'abrasion et de corrosion; ces mêmes parties sont de plus susceptibles d'être rayées ou soumises à des chocs lors de leur séjour au sol ou de leur fabrication.

[0003] Il existe en outre dans ce même domaine de l'aéronautique, une demande pour que certaines surfaces extérieures d'aéronefs aient un aspect brillant.

[0004] A ce jour, les parties d'aéronefs susvisées sont protégées essentiellement par deux procédés.

[0005] Le premier de ces procédés comprend un traitement d'anodisation (réalisé en cuve), de type chromique ou sulfurique, desdites parties, suivi de l'application d'une peinture protectrice et/ou d'un vernis sur les parties ainsi traitées.

[0006] Le second de ces procédés comprend l'utilisation au niveau de ces parties d'aéronefs d'une tôle d'aluminium revêtue d'un placage d'aluminium, ce placage étant poli afin de lui conférer une finition dite poli-miroir.

[0007] Ces procédés présentent de multiples inconvénients.

[0008] Ainsi, ils ne permettent pas une protection suffisante contre la corrosion, l'abrasion, les rayures et les chocs avec pour conséquence préjudiciable, des pertes d'épaisseur (fragilisation) et la formation de piqûres de corrosion localisées et de profondeur variable.

[0009] De plus, le procédé basé sur l'anodisation ne permet pas l'obtention du poli exigé dans certains cas.

[0010] Par ailleurs, l'utilisation d'un placage, qui représente habituellement de 5 à 10% de l'épaisseur des parties d'aéronefs concernées, est de mise en oeuvre délicate et entraîne un surcoût de matière appréciable.

[0011] En outre, les revêtements obtenus avec le procédé connu du placage poli, sont difficilement réparables; en effet, dans ce cas, la réparation exige un ponçage qui peut affecter l'intégrité substrat-placage en perforant ce dernier et aboutir au remplacement de la tôle qui est une opération très complexe et coûteuse.

[0012] Le but de la présente invention est de pallier ces insuffisances des procédés de la technique antérieure et, à cet effet, elle propose un procédé de protection d'un substrat métallique, notamment en alliage d'aluminium, contre la corrosion et l'abrasion, qui est caractérisé en ce qu'il comprend la formation sur ledit substrat d'un revêtement en alliage de zinc et de nickel (en abrégé Zn-Ni), puis le polissage du revêtement ainsi formé.

[0013] Ce revêtement présente une bonne adhérence au substrat, ainsi qu'une dureté plus élevée (250-300HV) que celle obtenue avec l'aluminium non anodisé (25-120HV).

[0014] Le substrat traité présente donc, en raison de

sa dureté accrue, une meilleure protection contre l'abrasion, les rayures et les chocs, ce qui augmente les intervalles entre les opérations d'entretien et facilite l'entretien lui-même.

5 [0015] Ce substrat traité est également supérieur, en termes de résistance à la corrosion, aux substrats d'aluminium polis.

[0016] Ainsi, un substrat traité permet d'obtenir une durée de protection en brouillard salin de plus de 400 heures avant apparition de la corrosion sur ce substrat, alors que dans le cas du procédé d'aluminium plaqué et poli, la corrosion apparaît dans les 20 premières heures d'exposition au brouillard salin.

10 [0017] En outre, le choix de l'alliage Zn-Ni génère un couple galvanique avec le substrat en aluminium favorable à sa protection, également dans le cas où une réparation locale (cas de piqûres ou chocs profonds) aurait été réalisée en utilisant un dépôt de nickel si on recouvre ce dernier d'une couche de finition de Zinc-Nickel.

15 [0018] Par ailleurs, le revêtement selon l'invention est, en cas d'apparition de fissures ou rayures, réparable par simple apport localisé d'alliage Zn-Ni par la technique d'électrolyse au tampon, suivi d'un polissage des zones concernées par cet apport d'alliage.

20 [0019] Outre le fait qu'il répond parfaitement aux contraintes d'esthétique imposées par certaines compagnies aériennes, l'aspect poli-miroir obtenu selon l'invention par l'opération de polissage est au moins d'aussi bonne qualité que celui obtenu actuellement par polissage d'un placage d'aluminium; il permet de ce fait une amélioration de l'écoulement de l'air et par conséquent pourrait générer un gain de carburant par rapport à une structure non polie.

25 [0020] Selon un mode de réalisation préféré, il peut être fait appel pour le dépôt de Zn-Ni à la technique bien connue de dépôt par voie électrolytique, en particulier hors cuve, par exemple par électrolyse au tampon, ce qui permet de traiter localement le substrat, de conserver sa stabilité géométrique et convient parfaitement au cycle de fabrication de ces pièces qui peuvent nécessiter des assemblages et une protection par d'autres procédés sur leur autre face.

30 [0021] Selon un mode de réalisation, le dépôt par voie électrolytique comprend la mise en oeuvre d'une solution électrolytique contenant des ions Ni^{2+} et Zn^{2+} , la concentration des ions Ni^{2+} étant de 9 à 49g/L et la concentration des ions Zn^{2+} étant de 49 à 90g/L.

35 [0022] Avantagusement, lesdites concentrations en ions Ni^{2+} et Zn^{2+} sont choisies pour former un revêtement comprenant 5 à 20% en poids, de préférence 10 à 14% en poids, de nickel.

40 [0023] On ajoutera que la source d'ions Ni^{2+} pourra par exemple comprendre du chlorure de nickel (par exemple hydraté) et la source d'ions Zn^{2+} pourra par exemple comprendre de l'oxyde de zinc.

45 [0024] Selon l'invention, le polissage du revêtement en alliage Zn-Ni n'est pas limité à une technique particulière et peut faire appel à un ponçage manuel ou méca-

nique (notamment ponceuse rotative ou robot), en particulier à l'aide d'un matériau abrasif tel qu'un papier abrasif ou une pâte de polissage.

[0025] Selon l'invention, la formation du revêtement en alliage de zinc-nickel et le polissage sont par exemple réalisés pour obtenir, avant polissage, un revêtement d'une épaisseur de 30 à 50 µm et après polissage, un revêtement d'une épaisseur de 20 à 45 µm.

[0026] Le procédé selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre l'application, sur le revêtement poli en alliage de nickel et de zinc, d'un revêtement de surface transparent et étanche à l'air.

[0027] Ce revêtement de surface, par exemple appliqué par pulvérisation, aérosol ou au pinceau, d'une épaisseur variable jusqu'à 40 µm selon les cas, peut entre autres comprendre un ou plusieurs polymères choisis dans le groupe constitué par les résines acryliques, les résines époxy, les silicones, les polysilanes, les sols-gels et les polyuréthanes, ou être le résultat d'une passivation sans chrome hexavalent.

[0028] A titre d'exemples, on peut citer les compositions pour revêtement de surface commercialisées par les sociétés Socomor, Coventya, Cytec, Map et Akzo Nobel.

[0029] Ledit revêtement de surface permettra notamment de retarder et de limiter l'oxydation du revêtement de Zn-Ni qui se produit surtout dans les atmosphères humides et marines.

[0030] Quant au substrat métallique à traiter, il peut s'agir de substrats en alliage d'aluminium (par exemple alliage 2024 ou 2219) ou de substrats en acier, généralement exposés à des phénomènes d'abrasion et de corrosion, comme cela est le cas dans le domaine aéronautique, de bords d'attaque ou becs d'ailes, d'ailerons ou de dérives d'avion, d'entrées d'air de nacelle de moteur d'avion, de bords de hublots ou cockpits d'avion, d'arêtes de pales d'hélices d'avion ou d'hélicoptère et de certains éléments de trains d'atterrissage.

[0031] La présente invention a également pour objet le substrat métallique protégé obtenu par le procédé décrit ci-dessus, dans lequel le revêtement présente un poli miroir.

[0032] La présente invention va maintenant être illustrée par la description additionnelle ci-après.

[0033] L'application du revêtement en alliage de nickel et de zinc est de préférence précédée par la préparation de la surface du substrat à traiter.

[0034] Cette préparation a pour but de dégraisser cette surface et, si besoin est, de décaper cette dernière, pour en éliminer les graisses, impuretés et oxydes superficiels et ainsi permettre une adhérence optimale du revêtement.

[0035] Selon la nature du substrat (alliage d'aluminium ou acier) et l'état de surface de celui-ci, ladite préparation peut comprendre un ponçage suivi d'une ou plusieurs des opérations suivantes : dégraissage chimique ou électrochimique, décapage chimique ou électrochimique, sablage par voie humide ou à sec, dépassivation

chimique ou électrochimique, activation chimique ou électrochimique et formation éventuelle d'une sous-couche métallique, avec rinçage à l'eau entre ces différentes opérations.

[0036] Pour réaliser le revêtement de zinc-nickel, il est de préférence fait appel à la technique de dépôt par voie électrolytique, hors cuve.

[0037] A cet effet, utilisation peut être faite d'outils d'électrolyse au tampon bien connus. Les conditions mises en oeuvre pour le dépôt électrolytique sont les suivantes :

- composition de l'électrolyte :

- Oxyde de zinc : 62 à 113g/L
- Chlorure de nickel hexahydraté : 38 à 205g/L
- Acide sulfamique : quantité nécessaire pour la dissolution du sel de zinc
- Agent basique : quantité nécessaire pour ajuster le pH entre 8 et 10
- Eau déminéralisée : pour ajuster au volume

- anode : graphite, titane platiné, platine

- courant : continu ou pulsé

- tension : inférieure à 20V

- densité de courant : 50 à 300A/dm²

- durée : 7,7 à 9,6 minutes pour une épaisseur de dépôt de 40 à 50 µm sur 1 dm², en considérant une couverture d'électrode de 10 % de la surface à traiter et une densité de courant de 200A/dm² en contact.

[0038] Après rinçage du substrat ayant reçu son revêtement, celui-ci est soumis à une opération de polissage par mise en oeuvre des techniques listées ci-dessus, jusqu'à l'obtention d'un poli miroir correspondant aux exigences des constructeurs et de leurs clients.

[0039] Si on le souhaite, on complète le procédé ci-dessus par une étape d'application, sur le revêtement de Zn-Ni poli, d'un revêtement de surface étanche à l'air, par exemple par pulvérisation, ayant l'épaisseur et la composition susvisées.

[0040] Certaines caractéristiques du revêtement de Zn-Ni poli ont été testées, notamment son adhérence au substrat, sa dureté, sa résistance à la corrosion et sa résistance aux chocs thermiques.

[0041] L'adhérence au substrat a été vérifiée par coupe micrographique, lors des opérations de polissage qui sollicitent le dépôt d'une façon importante et lors d'essais de chocs thermiques comportant 9 cycles entre -80°C et +200°C, avec passage direct d'une température à l'autre.

[0042] La dureté a été mesurée par des méthodes conventionnelles reconnues.

[0043] La résistance à la corrosion a été vérifiée lors d'essais comparatifs en brouillard salin neutre réalisés selon les normes ISO 9227 et ASTM B117, éventuellement après soumission aux chocs thermiques décrits plus haut.

[0044] Il a aussi été vérifié que le revêtement ne réduit

pas la tenue en fatigue des pièces traitées ; en effet, il n'est noté aucun abattement sur la tenue en fatigue amorçage.

Revendications

1. Procédé de protection d'un substrat métallique d'une partie d'aéronef, notamment en alliage d'aluminium, contre la corrosion et l'abrasion, **caractérisé en ce qu'il** comprend la formation sur ledit substrat d'un revêtement en alliage de zinc et de nickel, puis polissage du revêtement ainsi formé.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la formation dudit revêtement comprend le dépôt par voie électrolytique.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le dépôt par voie électrolytique est réalisé hors cuve, notamment par électrolyse au tampon.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que** le dépôt par voie électrolytique comprend la mise en oeuvre d'une solution électrolytique ayant une concentration en ions Ni^{2+} de 9 à 49g/L et une concentration en ions Zn^{2+} de 49 à 90g/L.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la source d'ions Ni^{2+} comprend du chlorure de nickel et la source d'ions Zn^{2+} comprend de l'oxyde de zinc, la solution électrolytique ayant un pH de 8 à 10.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polissage est effectué par ponçage manuel ou mécanique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la formation du revêtement en alliage de nickel et de zinc et le polissage sont réalisés pour obtenir, avant polissage, un revêtement d'une épaisseur de 30 à 50 μm et, après polissage, un revêtement d'une épaisseur de 20 à 45 μm .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre l'application, sur le revêtement poli en alliage de zinc et de nickel, d'un revêtement de surface transparent et étanche à l'air.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit revêtement de surface présente une épaisseur pouvant aller jusqu'à 40 μm et comprend un ou plusieurs polymères choisis dans le groupe constitué par les résines acryliques, les résines époxy, les silicones, les polysilanes, les sols-gels et

les polyuréthanes, ou est le résultat d'une passivation sans chrome hexavalent.

10. Substrat métallique, notamment en alliage d'aluminium obtenu selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** comprend un revêtement constitué d'un alliage de zinc et de nickel, ce revêtement présentant un aspect poli miroir.
11. Substrat selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit revêtement a une épaisseur de 20 à 45 μm et comprend de 5 à 20% en poids de nickel.
12. Substrat selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un revêtement de surface transparent et étanche à l'air, appliqué sur le revêtement poli.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 15 3074

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	KR 100 297 797 B1 (HYUNDAI MOTOR CO LTD) 25 octobre 2001 (2001-10-25) * abrégé * * revendication 3 *	1-3,6,7, 10,11	INV. C25D3/56 C25D5/06 C25D5/48 B64C1/00
X	US 2006/198988 A1 (TULLIS BRYAN [US] ET AL) 7 septembre 2006 (2006-09-07) * page 1, alinéa 19 - page 3, alinéa 34; revendications 27,28,30,31,37; exemples 1,5 *	1-4,6-12	
X	WO 84/01461 A1 (BOEING CO [US]) 12 avril 1984 (1984-04-12) * revendications 3,4; exemple 1 *	1,6,10	
Y		5	
X	US 6 800 190 B1 (WILCOX STEVEN F [US] ET AL) 5 octobre 2004 (2004-10-05) * colonne 4, ligne 21-38; revendications 1-3 * * colonne 9, ligne 41-54 *	1,2,5, 8-10,12	
X	US 2004/067314 A1 (JOSHI NAYAN H [US] ET AL) 8 avril 2004 (2004-04-08) * page 4, alinéa 52 *	1,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C25D C23C B64C
Y	JP 58 197292 A (NIPPON STEEL CORP) 16 novembre 1983 (1983-11-16) * abrégé *	3	
Y	DATABASE WPI Week 198947 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-340338 XP002593868, & CN 87 103 824 A (ENG COLL PLA ARMOUR) 14 décembre 1988 (1988-12-14) * abrégé *	3	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 21 juin 2011	Examineur Gault, Nathalie
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 15 3074

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	US 2005/133376 A1 (OPASKAR VINCENT C [US] ET AL) 23 juin 2005 (2005-06-23) * page 2, alinéa 11-17; revendications 1,3,18,20 * * page 10, alinéa 107 - alinéa 111 * -----	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 21 juin 2011	Examineur Gault, Nathalie
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 15 3074

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-06-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 100297797	B1	25-10-2001	AUCUN	
US 2006198988	A1	07-09-2006	US 7125613 B1	24-10-2006
WO 8401461	A1	12-04-1984	AU 559076 B2	19-02-1987
			AU 9128882 A	24-04-1984
			BE 897887 A1	16-01-1984
			DE 3279003 D1	13-10-1988
			EP 0120850 A1	10-10-1984
			ES 8600790 A1	01-02-1986
			IE 59736 B1	23-03-1994
			IL 69812 A	20-10-1987
			JP 59501827 T	01-11-1984
US 6800190	B1	05-10-2004	AUCUN	
US 2004067314	A1	08-04-2004	AU 2003304124 A1	03-12-2004
			CA 2502672 A1	25-11-2004
			CN 1703535 A	30-11-2005
			EP 1554414 A2	20-07-2005
			TW I229016 B	11-03-2005
			WO 2004101854 A2	25-11-2004
			US 2004173467 A1	09-09-2004
JP 58197292	A	16-11-1983	JP 61019719 B	19-05-1986
CN 87103824	A	14-12-1988	AUCUN	
US 2005133376	A1	23-06-2005	US 2006201820 A1	14-09-2006

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82