



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
08.01.2014 Bulletin 2014/02

(51) Int Cl.:
C25D 11/08 (2006.01) **C25D 11/16** (2006.01)
C25F 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13174807.1**

(22) Date de dépôt: **02.07.2013**

(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

(30) Priorité: **04.07.2012 FR 1256393**

(71) Demandeurs:
• **Messier-Bugatti-Dowty**
78140 Velizy Villacoublay (FR)
• **Université de Lorraine**
54052 Nancy Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Rocca, Emmanuel**
54670 Malleloy (FR)
• **Tardelli, Joffrey**
57970 Basse -Ham (FR)
• **Augros, Myriam**
67129 Molsheim (FR)

(74) Mandataire: **Berbinau, Pierre Jean Marie et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(54) **Procédé de traitement avec anodisation d'alliages d'aluminium contenant du cuivre**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement d'une pièce (50) en alliage d'aluminium contenant du cuivre en proportion massique de 0,1% à 10%. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- (a) On fournit la pièce (50),
(b) On effectue un prétraitement électrochimique de la pièce (50) dans un premier bain (10) d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un premier composé oxydant, une première différence de potentiel $\Delta V1$ étant établie entre une première cathode (11) et une première anode trempées dans le premier bain (10), la pièce (50)

étant la première anode, la concentration en ce premier composé oxydant étant telle que le potentiel de corrosion de cet alliage d'aluminium est supérieur à +100 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène,
(c) Après l'étape (b), on effectue une anodisation de la pièce (50) dans un second bain (20) d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un second composé oxydant, une seconde différence de potentiel $\Delta V2$ étant établie entre une seconde cathode (21) et une seconde anode trempées dans le second bain, la pièce (50) étant la seconde anode.

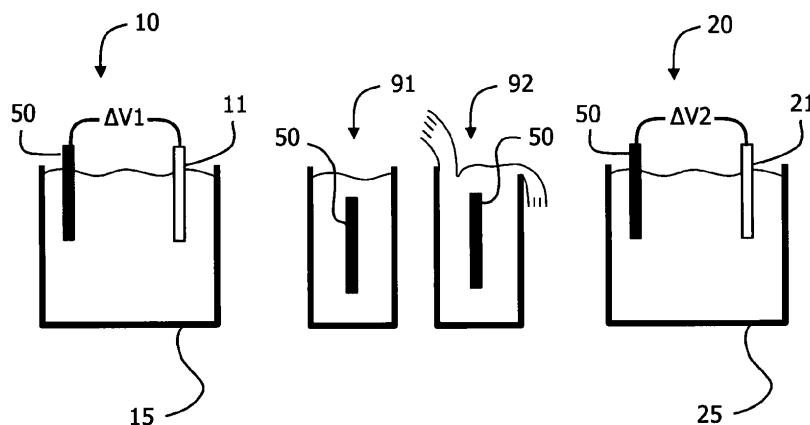


FIG. 1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'une pièce en alliage d'aluminium contenant du cuivre en proportion massique de 0,1% à 10%.

[0002] Les alliages d'aluminium contenant du cuivre se corrodent essentiellement sous forme de corrosion localisée, sous forme de piqûres ou points de corrosion. Ce phénomène intervient à l'aplomb des particules riches en cuivre qui sont présentes dans ces alliages.

[0003] Pour renforcer la résistance à la corrosion d'alliages d'aluminium en général, on effectue une anodisation (ou une conversion chimique) de ces alliages qui augmente l'épaisseur de la couche d'oxydes (oxyde d'aluminium en cas d'anodisation) à leur surface.

[0004] Avant de recevoir ce traitement d'anodisation (ou de conversion chimique), ces alliages nécessitent d'être prétraités. Ce prétraitement a pour objectifs :

- D'enlever les salissures de surface et les oxydes résiduels sans dissoudre le métal sous-jacent (procédé de dégraissage/décapage),
- D'aplanir la surface du métal en dissolvant une partie de celui-ci (procédé de brillantage).

[0005] Ce prétraitement s'effectue habituellement dans un électrolyte aqueux par voie chimique ou par voie électrochimique. Cet électrolyte contient un ou plusieurs acides tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide phosphorique (H_3PO_4). L'ajout d'un ou plusieurs oxydants tels que l'acide nitrique, le persulfate d'hydrogène, le perborate d'hydrogène, et l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène H_2O_2) dans cet électrolyte favorise la dissolution du métal et l'émulsification des salissures ou graisses de surface, et permet un rinçage acceptable de la pièce en alliage d'aluminium. Dans le cas des procédés de brillantage, l'ajout d'un composé organique conduit à la formation en surface de l'alliage d'aluminium d'une couche visqueuse qui contribue à la dissolution des irrégularités de surface.

[0006] Lors du prétraitement d'alliages d'aluminium contenant du cuivre, on observe d'une part que les particules riches en cuivre ne se dissolvent que partiellement, ce qui provoque la présence de nombreux défauts (trous, fissures, cavités) dans les couches d'oxydes formées ultérieurement par anodisation (ou conversion chimique) à la surface de l'alliage, ces défauts fragilisant ces couches et entraînant une corrosion prématurée de l'alliage.

[0007] On observe d'autre part que le cuivre présent dans les bains se redépote très rapidement sous forme de cuivre métallique sur la surface de l'alliage, ce qui entraîne également une corrosion prématurée de l'alliage.

[0008] La présente invention vise à remédier à ces inconvénients.

[0009] L'invention vise à proposer un procédé de traitement d'un alliage d'aluminium contenant du cuivre avec

prétraitement et anodisation qui permette une dissolution complète des particules de cuivre, et qui permette d'éviter une redéposition ultérieure de cuivre sur la surface de l'alliage d'aluminium, ce procédé étant en outre apte à minimiser les variations dimensionnelles de la pièce.

[0010] Ce but est atteint grâce au fait que le procédé comprend les étapes suivantes :

(a) On fournit ladite pièce,

(b) On effectue un prétraitement électrochimique de la pièce dans un premier bain d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un premier composé oxydant, une première différence de potentiel $\Delta V1$ étant établie entre une première cathode et une première anode trempées dans le premier bain, la pièce étant la première anode, la concentration en ce premier composé oxydant étant telle que le potentiel de corrosion de cet alliage d'aluminium est supérieur à +100 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène,

(c) Après l'étape (b), on effectue une anodisation de la pièce dans un second bain d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un second composé oxydant, une seconde différence de potentiel $\Delta V2$ étant établie entre une seconde cathode et une seconde anode trempées dans le second bain, la pièce étant la seconde anode.

[0011] Grâce à ces dispositions, on effectue un nettoyage de la surface de la pièce, on retire les particules riches en cuivre de la surface et on empêche la redéposition ultérieure des particules de cuivre, ce qui permet d'obtenir un dépôt d'oxyde par anodisation de meilleure qualité. La pièce est ainsi plus résistante à la corrosion.

[0012] De plus, le nettoyage de la surface de la pièce entame suffisamment peu celle-ci de telle sorte que les variations de dimensions de la pièce restent dans les tolérances admises.

[0013] Avantageusement, la première différence de potentiel $\Delta V1$ est comprise entre 3 V et 12 V.

[0014] Ainsi, le prétraitement de la pièce est plus rapide tout en aboutissant à une meilleure qualité du prétraitement puis de l'anodisation ultérieure de la pièce.

[0015] L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux, à la lecture de la description détaillée qui suit, d'un mode de réalisation représenté à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 illustre schématiquement les étapes du procédé selon l'invention,
- la figure 2 illustre schématiquement les étapes du procédé selon un autre mode de réalisation de l'invention.

[0016] On fournit une pièce 50 en alliage d'aluminium contenant du cuivre (étape (a) du procédé selon l'invention). La proportion massique de cuivre dans cet alliage

est comprise entre 0.01 % et 10 %.

[0017] On fournit un premier bain électrolytique 10 contenant de l'acide sulfurique et un premier composé oxydant.

[0018] Ce premier bain 10 est contenu dans une première cuve 15. On trempe dans ce premier bain 10 une première cathode 11 et la pièce 50, cette pièce 50 jouant le rôle de première anode.

[0019] La première cathode 11 est par exemple un alliage de titane ou un alliage de plomb ou un acier inoxydable.

[0020] On effectue un traitement électrochimique de la pièce 50 dans le premier bain 10 en appliquant une première différence de potentiel $\Delta V1$ entre la première cathode 11 et la pièce 50. Ce traitement constitue le prétraitement électrochimique (étape (b)) du procédé selon l'invention.

[0021] On choisit la concentration en premier composé oxydant de telle sorte que durant ce prétraitement électrochimique le potentiel de corrosion de l'alliage d'aluminium de la pièce 50 est supérieur à +100 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène.

[0022] En effet, les essais réalisés par les inventeurs montrent que dans ce cas il se produit une dissolution complète des particules riches en cuivre tandis que la quantité d'alliage dissous est suffisamment faible pour que les spécifications dimensionnelles de la pièce 50 restent satisfaites. Ainsi, la quantité d'alliage dissous est inférieure à 0,1 mg/dm²/min (milligrammes/décimètres²/minute).

[0023] De plus, durant le prétraitement électrochimique selon l'invention, il ne se produit pas de redéposition de cuivre sur la pièce 50.

[0024] Au contraire, en effectuant un prétraitement chimique (sans électrolyse) selon l'art antérieur, la quantité d'alliage dissoute est comprise entre 0,4 mg/dm²/min et 4 mg/dm²/min.

[0025] Les concentrations en acide sulfurique et en premier composé oxydant nécessaires pour que le potentiel de corrosion de l'alliage d'aluminium de la pièce 50 soit supérieur à +100 mV dépendent de l'alliage d'aluminium et de la nature du premier composé oxydant.

[0026] Les essais effectués par les inventeurs montrent que pour une concentration en acide sulfurique comprise entre 70 g/L et 250 g/L, la concentration en premier composé oxydant doit être supérieure à 0,1 mol/L.

[0027] Par exemple, si le premier composé oxydant est NaBO₃, sa concentration doit être comprise entre 0,1 mol/L et 0,5 mol/L.

[0028] Par exemple, si le premier composé oxydant est K₂S₂O₈, sa concentration doit être comprise entre 0,1 mol/L et 0,5 mol/L.

[0029] Par exemple, si le premier composé oxydant est l'eau oxygénée H₂O₂, sa concentration doit être comprise entre 0,1 mol/L et 1 mol/L.

[0030] Avantageusement, le premier composé oxydant est de l'eau oxygénée.

[0031] En effet, les essais effectués par les inventeurs montrent que l'eau oxygénée permet d'atteindre un potentiel de corrosion de l'alliage d'aluminium de la pièce 50 par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène qui est supérieur au potentiel de corrosion obtenu avec un autre composé oxydant.

[0032] Avantageusement, la première différence de potentiel $\Delta V1$ est comprise entre 3 V et 12 V.

[0033] En effet, lorsque la première différence de potentiel $\Delta V1$ est inférieure à 3 V, la dissolution de l'alliage aluminium de la pièce 50 est trop lente pour les cadences de production de pièces recherchées.

[0034] Lorsque cette première différence de potentiel $\Delta V1$ est supérieure à 12 V, il se forme à la surface de la pièce 50 une couche anodisée trop rapidement pour permettre aux particules de cuivre de se dissoudre et de s'éloigner de la surface de la pièce 50.

[0035] Avantageusement, la première différence de potentiel $\Delta V1$ est comprise entre 5 V et 10 V.

[0036] Selon l'invention, la durée du prétraitement est comprise entre 2 et 30 minutes.

[0037] Après le traitement électrochimique de la pièce 50 tel que décrit ci-dessus, on effectue une anodisation de la pièce 50 dans un second bain d'électrolyte 20 contenant de l'acide sulfurique et un second composé oxydant. Ce second bain 20 est contenu dans une seconde cuve 25. On trempe dans ce second bain 20 une seconde cathode 21 et la pièce 50, cette pièce 50 jouant le rôle de seconde anode.

[0038] La seconde cathode 21 est par exemple un alliage de plomb ou un alliage de titane ou un acier inoxydable.

[0039] On effectue un traitement électrochimique de la pièce 50 dans le second bain 20 en appliquant une seconde différence de potentiel $\Delta V2$ entre la première cathode 11 et la pièce 50. Ce traitement constitue l'anodisation (étape (c)) du procédé selon l'invention.

[0040] Le second composé oxydant est par exemple choisi dans un groupe constitué de NaBO₃, K₂S₂O₈, et l'eau oxygénée H₂O₂.

[0041] A l'issue du procédé selon l'invention, on obtient sur la pièce 50 une couche d'oxyde d'aluminium par anodisation dont la résistance à la corrosion est supérieure à celle obtenue par un procédé selon l'art antérieur. Ainsi, les essais effectués par les inventeurs sur des alliages d'aluminium 2214 et 7050 (après colmatage de la couche d'oxyde, et après 500 heures d'exposition au brouillard salin neutre) montrent que le nombre de piqures par dm² est inférieur à 1 lorsqu'on utilise le procédé selon l'invention alors que le nombre de piqures par dm² est supérieur à 5 (pour l'alliage 2214) ou 10 (pour l'alliage 7050) lorsqu'on utilise un procédé selon l'art antérieur avec prétraitement chimique.

[0042] La composition chimique nominale de l'alliage 2214 est (norme EN 573-1):

Si : 0,5 - 1,2 ; Fe : 0,3 ; Cu : 3,9 - 5 ; Mn : 0,4 - 1,2 ; Mg : 0,2 - 0,8 ; Cr : 0,1 ; Zn : 0,25 ; Ti : 0,15 ; impuretés : 0,15 ; le reste étant Al.

[0043] La composition chimique nominale de l'alliage 7050 est (norme EN 573-1):

Si : 0,12 ; Fe : 0,15 ; Cu : 2 - 2,6 ; Mn : 0,1 ; Mg : 1,9 - 2,6 ; Cr : 0,04 ; Zn : 5,7 - 6,7 ; Zr : 0,08 - 0,15 ; Ti : 0,6 ; impuretés : 0,15 ; le reste étant Al.

[0044] Les essais effectués par les inventeurs montrent que la couche d'anodisation qui se forme à la surface de la pièce 50 durant l'anodisation offre une protection encore meilleure (l'impédance de la couche d'anodisation est plus élevée) lorsque le prétraitement électrochimique (étape (b)) préalable est effectué avec une première différence de potentiel $\Delta V1$ de 10 V pendant 5 minutes ou de 5 V pendant 10 minutes.

[0045] Les essais effectués par les inventeurs montrent que la couche d'anodisation qui se forme à la surface de la pièce 50 durant l'anodisation offre une meilleure protection (son impédance est plus élevée) lorsque la concentration en eau oxygénée est comprise entre 5 g/L et 25 g/L pour un alliage d'aluminium 7050.

[0046] Les essais effectués par les inventeurs montrent que la couche d'anodisation qui se forme à la surface de la pièce 50 durant l'anodisation offre une meilleure protection (son impédance est plus élevée) lorsque la concentration en eau oxygénée est supérieure à 2 g/L pour un alliage d'aluminium 2214.

[0047] L'anodisation est effectuée avec une concentration en acide sulfurique comprise entre 100 g/L et 300 g/L selon l'épaisseur de la couche d'anodisation recherchée.

[0048] Avantageusement, cette concentration est comprise entre 160 g/L et 240 g/L, ce qui entraîne une meilleure efficacité du procédé.

[0049] Encore plus avantageusement, cette concentration est environ égale à 200 g/L.

[0050] Avantageusement, le second composé oxydant est de l'eau oxygénée.

[0051] Avantageusement, l'anodisation est effectuée avec une concentration en eau oxygénée comprise entre 15 g/L et 20 g/L.

[0052] Avantageusement, l'anodisation est effectuée avec un palier dans le voltage, c'est-à-dire qu'on applique un premier voltage compris entre 12 et 17 V, puis éventuellement un second voltage compris entre 17 et 22 V afin de ne pas endommager les installations électriques.

[0053] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on effectue un rinçage de la pièce 50 entre l'étape (b) (prétraitement) et l'étape (c) (anodisation).

[0054] L'anodisation a donc lieu dans un premier bain 10 qui est distinct du second bain 20, la première cuve 15 étant distincte de la seconde cuve 25.

[0055] Après le prétraitement, on sort la pièce 50 du premier bain 10, et on la rince. Ce rinçage présente l'avantage de débarrasser la pièce 50 de résidus éventuellement présents sur sa surface à l'issue du prétraitement. En outre, le second bain 20 étant distinct du premier bain 10, on évite une pollution du second bain par des éléments dissous durant le prétraitement et qui sont présents dans le premier bain 10.

[0056] Une fois la pièce 50 rincée, on trempe la pièce 50 dans le second bain 20 afin qu'elle y subisse le traitement d'anodisation.

[0057] Avantageusement, le rinçage de la pièce 50 est constitué des étapes suivantes :

(b1) On rince la pièce 50 dans un bain 91 de rinçage statique.

(b2) Puis on rince la pièce 50 dans un bain 92 de rinçage courant avec de l'eau permutée.

[0058] Le rinçage de la pièce 50 est ainsi plus efficace.

[0059] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape (c) d'anodisation s'effectue dans le même bain que le premier bain 10 de l'étape (b) de prétraitement, sans ressortir la pièce 50 du premier bain 10 entre l'étape (b) et l'étape (c).

[0060] La deuxième cuve 25 est donc la première cuve 15, et le second bain 20 est constitué du premier bain 10 à l'issue du prétraitement.

[0061] Ainsi, le procédé selon l'invention est simplifié, et le temps total de traitement de la pièce selon ce procédé est diminué.

Revendications

1. Procédé de traitement d'une pièce (50) en alliage d'aluminium contenant du cuivre en proportion massique de 0.1 % à 10 %, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :

(a) On fournit ladite pièce (50),

(b) On effectue un prétraitement électrochimique de ladite pièce (50) dans un premier bain (10) d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un premier composé oxydant, une première différence de potentiel $\Delta V1$ étant établie entre une première cathode (11) et une première anode trempées dans ledit premier bain (10), ladite pièce (50) étant ladite première anode, la concentration en ledit premier composé oxydant étant telle que le potentiel de corrosion dudit alliage d'aluminium est supérieur à +100 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène,

(c) Après l'étape (b), on effectue une anodisation de ladite pièce (50) dans un second bain (20) d'électrolyte contenant de l'acide sulfurique et un second composé oxydant, une seconde différence de potentiel $\Delta V2$ étant établie entre une seconde cathode (21) et une seconde anode trempées dans ledit second bain, ladite pièce (50) étant ladite seconde anode.

2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que**, à l'étape (b), ladite première différence de potentiel $\Delta V1$ est comprise entre 3 V et 12 V.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ledit premier composé oxydant est de l'eau oxygénée H_2O_2 .
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** l'étape (c) d'anodisation s'effectue dans le même bain que le premier bain (10) de l'étape (b) de prétraitement, sans ressortir ladite pièce (50) dudit premier bain (10) entre l'étape (b) et l'étape (c). 5
10
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce qu'**entre l'étape (b) et l'étape (c), on effectue un rinçage de ladite pièce (50). 15
6. Procédé selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** ledit rinçage est constitué des étapes suivantes :
 - (b1) On rince ladite pièce (50) dans un bain de rinçage statique (91), 20
 - (b2) Puis on rince ladite pièce (50) dans un bain de rinçage courant (92) avec de l'eau permutée. 25

30

35

40

45

50

55

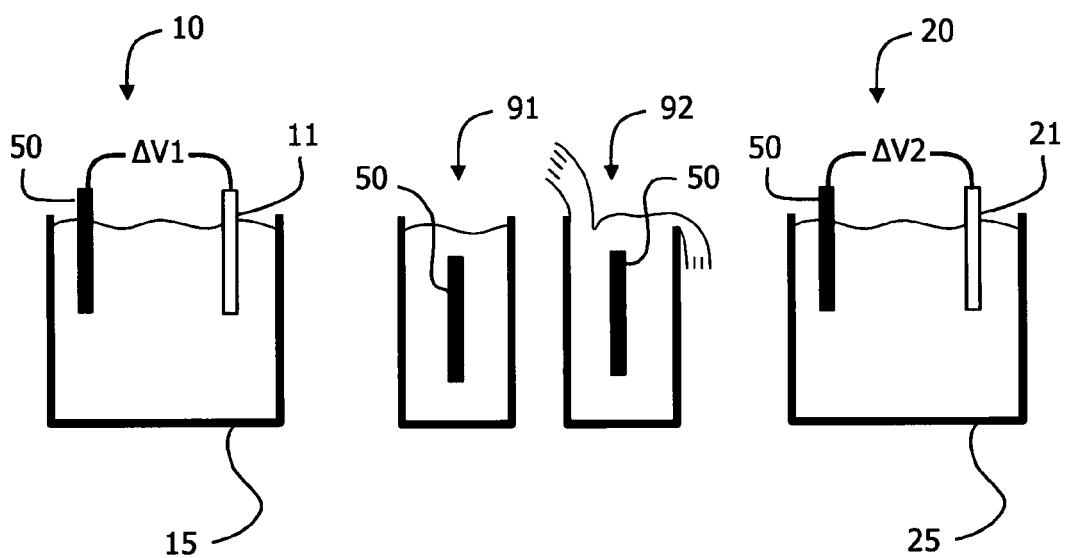


FIG. 1

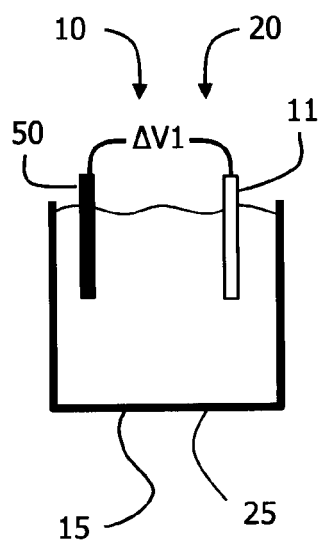


FIG. 2



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 13 17 4807

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 5 635 084 A (MANSFELD FLORIAN B [US] ET AL) 3 juin 1997 (1997-06-03) * colonne 2, ligne 58 - colonne 3, ligne 20 * * colonne 4, ligne 16 - colonne 4, ligne 63 * * exemple 2 * -----	1-6	INV. C25D11/08 C25D11/16 C25F1/00
A	US 5 362 569 A (BAUMAN ALBERT J [US]) 8 novembre 1994 (1994-11-08) * colonne 1, ligne 40 - colonne 3, ligne 24 * * exemple 1 * -----	1-6	
A	US 4 336 113 A (WALLS JOHN E ET AL) 22 juin 1982 (1982-06-22) * revendications 1,8 * -----	1-6	
A	FR 897 693 A (GLAYMANN JACQUES; KOHN MAXIMILIAN) 28 mars 1945 (1945-03-28) * le document en entier * -----	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C25D C25F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 16 juillet 2013	Examineur Le Hervet, Morgan
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)

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

EP 13 17 4807

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.

16-07-2013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5635084	A	03-06-1997	AUCUN	

US 5362569	A	08-11-1994	DE 69403254 D1	26-06-1997
			EP 0617146 A1	28-09-1994
			US 5362569 A	08-11-1994

US 4336113	A	22-06-1982	DE 3222170 A1	13-01-1983
			US 4336113 A	22-06-1982

FR 897693	A	28-03-1945	AUCUN	

EPO FORM P0460

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