

(19)



(11)

**EP 2 954 086 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:

**11.01.2017 Bulletin 2017/02**

(51) Int Cl.:

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/26** (2006.01)

**C23C 2/28** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13762578.6**

(86) Numéro de dépôt international:

**PCT/IB2013/055575**

(22) Date de dépôt: **08.07.2013**

(87) Numéro de publication internationale:

**WO 2014/122507 (14.08.2014 Gazette 2014/33)**

(54) **ÔLE À REVÊTEMENT ZNALMG À MICROSTRUCTURE PARTICULIÈRE ET PROCÉDÉ DE RÉALISATION CORRESPONDANT**

METALLBLECH MIT EINER ZNALMG-BESCHICHTUNG MIT EINER BESONDEREN  
MIKROSTRUKTUR UND ENTSPRECHENDES HERSTELLUNGSVERFAHREN

METAL SHEET WITH A ZNALMG COATING HAVING A PARTICULAR MICROSTRUCTURE, AND  
CORRESPONDING PRODUCTION METHOD

(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**

• **DIEZ, Luc**

**F-57283 Maizieres-les-Metz Cedex (FR)**

• **MACHADO AMORIM, Tiago**

**F-57283 Maizieres-les-Metz Cedex (FR)**

• **MATAIGNE, Jean-Michel**

**F-60300 Senlis (FR)**

(30) Priorité: **06.02.2013 PCT/FR2013/050250**

(43) Date de publication de la demande:

**16.12.2015 Bulletin 2015/51**

(74) Mandataire: **Lavoix**

**2, place d'Estienne d'Orves**

**75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(73) Titulaire: **Arcelormittal**

**1160 Luxembourg (LU)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 1 199 376 EP-A1- 1 466 994**

**EP-A1- 2 119 804 US-A- 3 505 043**

(72) Inventeurs:

• **ALLELY, Christian**

**F-57283 Maizieres-les-Metz Cedex (FR)**

**EP 2 954 086 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention est relative à une tôle comprenant un substrat dont au moins une face est revêtue par un revêtement métallique comprenant de l'Al et du Mg, le reste du revêtement métallique étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique étant inférieure à 0,3%.

**[0002]** Les revêtements métalliques galvanisés comprenant essentiellement du zinc et de 0,1 à 0,4% en poids d'aluminium sont traditionnellement utilisés pour leur bonne protection contre la corrosion.

**[0003]** Ces revêtements métalliques sont à présent concurrencés notamment par les revêtements comprenant du zinc, et des ajouts de magnésium et d'aluminium, pouvant aller respectivement jusqu'à 10% et jusqu'à 20% en poids.

**[0004]** De tels revêtements métalliques seront globalement désignés ici sous le terme de revêtements zinc-aluminium-magnésium ou ZnAlMg.

**[0005]** Les documents US 3,505,043 et EP 2 119 804 divulguent de tels revêtements.

**[0006]** L'ajout de magnésium augmente nettement la résistance à la corrosion contre la rouille rouge de ces revêtements, ce qui peut permettre de réduire leur épaisseur ou d'augmenter la garantie de protection contre la corrosion dans le temps à épaisseur constante.

**[0007]** Ces tôles sont par exemple destinées au domaine de l'automobile, au domaine électroménager ou à la construction.

**[0008]** Elles peuvent être mises en peintures avant ou après leur mise en forme par les utilisateurs de ces domaines. Lorsqu'elles sont peintes avant mise en forme, on parle alors de tôles « prélaquées », celles-ci étant particulièrement destinées au domaine électroménager ou à la construction.

**[0009]** Dans le cas des tôles prélaquées, l'ensemble du procédé de réalisation des tôles étant assuré par le sidérurgiste, les coûts et les contraintes liés à la mise en peinture chez les utilisateurs sont diminués.

**[0010]** Cependant, on observe que les revêtements métalliques connus peuvent être sujets à des problèmes de délamination des couches de peintures, menant à une corrosion locale de la tôle.

**[0011]** Un but de l'invention est de fournir une tôle revêtue dont la résistance à la corrosion, lorsqu'elle est mise en peinture, est accrue.

**[0012]** A cet effet, l'invention a pour premier objet une tôle selon la revendication 1.

**[0013]** La tôle peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 12, prises isolément ou en combinaison.

**[0014]** L'invention a également pour objet un procédé selon la revendication 13.

**[0015]** Le procédé peut également comprendre les caractéristiques des revendications 14 et 15, prises isolément ou en combinaison.

**[0016]** L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique en coupe illustrant la structure d'une tôle selon l'invention, après peinture,
- les figures 2 à 4 sont des schémas illustrant la microstructure de la surface à l'état brut des revêtements métalliques de la tôle de la figure 1,
- la figure 5 est un diagramme illustrant les résultats de tests de délamination menés sur un échantillon de tôle suivant l'invention et de tôles qui ne sont pas conformes à l'invention, et
- la figure 6 est un diagramme illustrant des courbes de densité de courant et de potentiel de corrosion représentatives de différentes phases.

**[0017]** La tôle 1 de la figure 1 comprend un substrat 3 en acier recouvert sur chacune de ses deux faces 5 par un revêtement métallique 7, lui-même recouvert par un film de peinture 9, 11.

**[0018]** On observera que les épaisseurs relatives du substrat 3 et des différentes couches le recouvrant n'ont pas été respectées sur la figure 1 afin de faciliter la représentation.

**[0019]** Les revêtements 7 présents sur les deux faces 5 sont analogues et un seul sera décrit en détail par la suite. En variante (non-représentée), seule une des faces 5 présente un revêtement 7.

**[0020]** Le revêtement 7 a généralement une épaisseur inférieure ou égale à 25  $\mu\text{m}$  et vise à protéger le substrat 3 contre la corrosion.

**[0021]** Le revêtement 7 comprend du zinc, de l'aluminium et du magnésium. La teneur en poids d'aluminium  $t_{\text{Al}}$  du revêtement métallique 7 est comprise entre 3,6 et 3,8%. La teneur en poids en magnésium  $t_{\text{Mg}}$  du revêtement métallique 7 est comprise entre 2,7 et 3,3%.

**[0022]** De préférence, la teneur en magnésium  $t_{\text{Mg}}$  est comprise entre 2,9 et 3,1%.

**[0023]** De préférence, le rapport massique  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  est supérieur ou égal à 0,45, voire supérieur ou égal à 0,50, voire supérieur ou égal à 0,55.

**[0024]** Comme illustré par les figures 2 à 4, le revêtement 7 a une microstructure particulière avec une matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>. Comme on le voit sur la figure 3, la matrice lamellaire 13 forme des grains séparés par des joints 19.

**[0025]** Dans une forme préférée de l'invention, l'eutectique ternaire constitue la totalité de la microstructure du revêtement.

**[0026]** La distance interlamellaire de la matrice lamellaire 13 peut varier assez fortement au sein de ses grains, notamment au voisinage des structures éventuellement englobées par cette matrice, structures qui vont être maintenant décrites.

**[0027]** Outre la matrice lamellaire 13 précitée, la microstructure, en surface et en coupe transversale, peut comprendre en faibles quantités des dendrites 15 de Zn et des fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub>, qui ne sont pas trop préjudiciables à l'amélioration de la résistance à la délamination obtenue selon l'invention.

**[0028]** Pour ce faire, les teneurs surfaciques cumulées de dendrites 15 de Zn et de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> à la surface extérieure 21 à l'état brut sont limitées.

**[0029]** De préférence, la teneur surfacique cumulée de dendrites 15 de Zn à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 5,0%, voire 3,0%, voire 2,0%, voire 1,0%, et idéalement nulle et la teneur surfacique cumulée de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 15,0%, voire 10,0%, voire 5,0%, voire 3,0% et idéalement nulle.

**[0030]** La microstructure peut également comprendre des dendrites d'eutectique binaire Zn/Al ou des îlots de MgZn<sub>2</sub>, en quantités très réduites car ces structures détériorent fortement la résistance à la délamination des tôles revêtues selon l'invention.

**[0031]** En tout état de cause, la teneur surfacique cumulée de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 1,0% et la teneur surfacique cumulée d'îlots de MgZn<sub>2</sub> à la surface extérieure 21 à l'état brut est inférieure à 1,0% et ces teneurs cumulées sont de préférence nulles.

**[0032]** De même, les teneurs cumulées respectives en coupe transversale, de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al et d'îlots MgZn<sub>2</sub> sont de préférence nulles.

**[0033]** Ainsi, de manière générale, la microstructure sera constituée d'une matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire et éventuellement de dendrites 15 de Zn, de fleurs 17 d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub>, de dendrites d'eutectique binaire Zn/Al et d'îlots de MgZn<sub>2</sub>. Cependant, en fonction de la présence d'éléments optionnels additionnels mentionnés plus loin, la microstructure pourra également comprendre de faibles quantités d'autres structures englobées dans la matrice lamellaire 13 d'eutectique ternaire.

**[0034]** Les teneurs surfaciques cumulées pour chaque structure sont par exemple mesurées en prenant au moins 30 vues avec un grossissement X1000 de la surface extérieure 21 à l'état brut (c'est-à-dire sans polissage mais éventuellement dégraissée par solvant organique) grâce à un microscope électronique à balayage.

**[0035]** Pour chacune de ces vues, on extrait les contours de la structure dont la teneur doit être mesurée, puis on calcule par exemple grâce au logiciel AnalysIS Docu 5.0 de Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, le taux d'occupation de la surface extérieure 21 par la structure en question. Le taux d'occupation ainsi calculé est la teneur surfacique cumulée de la structure en question.

**[0036]** Les films de peinture 9 et 11 sont par exemple à base de polymères. Ces polymères peuvent être des polyesters ou des dérivés halogénés de polymères vinyliques tels que des plastisols, PVDF....

**[0037]** Les films 9 et 11 ont typiquement des épaisseurs comprises entre 1 et 200 µm. Pour réaliser la tôle 1, on peut par exemple procéder comme suit.

**[0038]** L'installation utilisée peut comprendre une seule et même ligne ou par exemple deux lignes différentes pour réaliser respectivement les revêtements métalliques et la mise en peinture. Dans le cas où deux lignes différentes sont utilisées, elles peuvent être situées sur le même site ou sur des sites distincts. Dans la suite de la description, on considérera à titre d'exemple une variante où deux lignes distinctes sont utilisées.

**[0039]** Dans une première ligne de réalisation des revêtements métalliques 7, on utilise un substrat 3 obtenu par exemple par laminage à chaud puis à froid. Le substrat 3 est sous forme d'une bande que l'on fait défiler dans un bain pour déposer les revêtements 7 par trempe à chaud.

**[0040]** Le bain est un bain de zinc fondu contenant du magnésium et de l'aluminium. Le bain peut également contenir jusqu'à 0,3% en poids d'éléments optionnels additionnels tels que Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni ou Bi.

**[0041]** Ces différents éléments additionnels peuvent permettre, entre autres, d'améliorer la ductilité ou l'adhésion des revêtements 7 sur le substrat 3. L'homme du métier qui connaît leurs effets sur les caractéristiques des revêtements 7 saura les employer en fonction du but complémentaire recherché. Le bain peut enfin contenir des éléments résiduels provenant des lingots d'alimentation ou résultant du passage du substrat 3 dans le bain, tels que du fer à une teneur allant jusqu'à 0,5% en poids et généralement comprise entre 0,1 et 0,4% en poids.

**[0042]** Le bain a une température Tb comprise entre 360°C et 480°C, de préférence entre 420°C et 460 °C.

**[0043]** A l'entrée du bain, le substrat 3 a une température d'immersion Ti telle que :

$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

où  $T_i$  est exprimée en degrés Kelvin.

**[0044]** Une telle température d'immersion  $T_i$  permet d'obtenir la microstructure précitée avec peu ou pas de structures englobées dans la matrice lamellaire 13.

**[0045]** Généralement, cette température  $T_i$  est déterminée sur site à partir d'une mesure effectuée quelques mètres en amont du bain par une technique pyrométrique puis application d'un modèle thermique pour calculer la température  $T_i$ .

**[0046]** Pour faire varier  $T_i$  et satisfaire l'équation précitée, on modifie les conditions de refroidissement du substrat 3 en amont du bain. Ce refroidissement peut être assuré par soufflage de gaz de refroidissement inerte sur les deux faces 5 du substrat 3 au moyen de caissons de refroidissement, la pression du gaz pouvant être régulée. Il est également possible de jouer sur la vitesse de défilement du substrat 3 dans la zone de refroidissement ou bien encore sur la température du substrat 3 à l'entrée de cette zone, par exemple.

**[0047]** Après dépôt des revêtements 7, le substrat 3 est par exemple essoré au moyen de buses projetant un gaz de part et d'autre du substrat 3.

**[0048]** On laisse ensuite refroidir les revêtements 7 de façon contrôlée pour qu'ils se solidifient.

**[0049]** En variante, un brossage peut être effectué pour enlever le revêtement 7 déposé sur une face 5 de sorte qu'une seule des faces 5 de la tôle 1 sera en définitive revêtue par un revêtement 7.

**[0050]** Le refroidissement contrôlé du ou de chaque revêtement 7 est assuré à une vitesse de préférence supérieure ou égale à 15°C/s entre le début de la solidification (c'est-à-dire lorsque le revêtement 7 tombe juste sous la température du liquidus) et la fin de solidification (c'est-à-dire lorsque le revêtement 7 atteint la température du solidus). De préférence encore, la vitesse de refroidissement du ou de chaque revêtement 7 entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 20°C/s.

**[0051]** La bande ainsi traitée peut ensuite être soumise à une étape dite de skin-pass qui permet de l'écrouir et lui conférer une rugosité facilitant sa mise en forme ultérieure.

**[0052]** La bande peut éventuellement être bobinée avant d'être envoyée vers une ligne de prélaquage.

**[0053]** Les surfaces extérieures 21 des revêtements 7 y sont soumises éventuellement à une étape de dégraissage et éventuellement à une étape de traitement de surface pour augmenter l'adhérence de la peinture et la résistance à la corrosion.

**[0054]** Les éventuelles étapes de dégraissage et de traitement de surface peuvent comprendre d'autres sous-étapes de rinçage, de séchage....

**[0055]** La mise en peinture peut ensuite être réalisée par exemple par dépôt de deux couches de peintures successives, à savoir une couche de primaire et une couche de finition ce qui est généralement le cas pour réaliser le film supérieur 9, ou par dépôt d'une couche de peinture unique, ce qui est généralement le cas pour réaliser le film inférieur 11. D'autres nombres de couches peuvent être utilisés dans certaines variantes.

**[0056]** Le dépôt des couches de peinture est assuré par exemple par des vernisseurs à rouleaux.

**[0057]** Chaque dépôt d'une couche de peinture est généralement suivi d'une étape de cuisson dans un four.

**[0058]** La tôle 1 ainsi obtenue peut à nouveau être bobinée avant d'être découpée, éventuellement mise en forme et assemblée avec d'autres tôles 1 ou d'autres éléments par des utilisateurs.

#### Essai 1

**[0059]** On a préparé un échantillon de tôle 1 selon l'invention et des échantillons de tôles ne correspondant pas à l'invention en faisant varier la température d'immersion  $T_i$ ,  $t_{Al}$  et  $t_{Mg}$  des échantillons. Les microstructures correspondantes ont été analysées pour déterminer les structures existantes et leurs teneurs surfaciques cumulées.

Essai	$t_{Al}$ (%)	$t_{Mg}$ (%)	$T_i$ (K)	Microstructure du revêtement - teneurs surfaciques cumulées				
				Eutectique ternaire (%)	Dendrites de Zn (%)	Fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn <sub>2</sub> (%)	Dendrites d'eutectique binaire Zn/Al (%)	Ilots de MgZn <sub>2</sub> (%)
1*	3,7	3,0	753	100	0	0	0	0
2	3,7	3,0	713	95	0	0	5	0
3*	3,7	3,3	753	100	0	0	0	0

(suite)

Essai	Microstructure du revêtement - teneurs surfaciques cumulées							
	$t_{Al}$ (%)	$t_{Mg}$ (%)	Ti (K)	Eutectique ternaire (%)	Dendrites de Zn (%)	Fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn <sub>2</sub> (%)	Dendrites d'eutectique binaire Zn/Al (%)	Ilots de MgZn <sub>2</sub> (%)
4	3,7	3,3	713	80	0	15	0	5
* selon l'invention								

## Essai 2

**[0060]** On a soumis un échantillon de tôle 1 selon l'invention et de tôles ne correspondant pas à l'invention à des tests de délamination pour mesurer leur résistance à la corrosion sous peinture.

**[0061]** Plus précisément, les revêtements des tôles testées avaient des épaisseurs de 8 µm.

**[0062]** La composition des revêtements 7 des tôles 1 selon l'invention avait une teneur  $t_{Al}$  de 3,7% et une teneur  $t_{Mg}$  de 3,0%. Comme indiqué sous l'axe des abscisses sur la figure 5, les autres compositions de revêtements testées avaient des valeurs de  $t_{Al}$  de 0,3 %, 1,5%, 6,0% et 11,0% et de  $t_{Mg}$  de 1,0%, 1,5%, 3,0 et 3,0%.

**[0063]** La microstructure de la tôle selon l'invention était constituée uniquement d'eutectique ternaire et a été obtenue par immersion dans un bain de revêtement à une température  $T_b = 460^\circ\text{C}$ , la bande présentant une température  $T_i = 480^\circ\text{C}$ .

**[0064]** Les tests de corrosion étaient conformes à la norme VDA 621-415 (10 cycles).

**[0065]** Plus précisément, les tôles testées ont été phosphatées, recouvertes d'une couche de cataphorèse et rayées jusqu'au substrat avec une lame de 1 mm de largeur.

**[0066]** Les largeurs maximales de délamination  $U_d$  mesurées en mm à l'issue des tests corrosion pour les différentes tôles testées sont portées en ordonnées sur la figure 5.

**[0067]** Comme on peut le constater, les largeurs de délamination sont optimales pour la tôle selon l'invention.

**[0068]** De manière tout à fait surprenante, on constate qu'en augmentant les teneurs cumulées en aluminium et en magnésium au-delà des valeurs de l'invention, on détériore la résistance à la délamination et donc à la corrosion.

**[0069]** Les inventeurs estiment à l'heure actuelle que cette bonne résistance à la corrosion sous peinture est due à la microstructure particulière des revêtements 7 qui permet de limiter les risques de couplage électrique entre leurs différentes structures et la matrice lamellaire 13.

**[0070]** Du fait de la faible présence de structures englobées dans la matrice lamellaire 13, à la surface extérieure 21 de chaque revêtement 7, les risques de dissolution sélective de ces phases sont en effet réduits.

**[0071]** Sur la figure 6, le potentiel de corrosion par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) est porté en abscisse et la densité de courant en ordonnée. La courbe 23 correspond à une composition comprenant 3,7% en masse d'Al et 3,0% en masse de Mg, le reste étant du Zn. Cette courbe est donc représentative de la matrice lamellaire 13.

**[0072]** La figure 6 montre que le risque de couplage corrosif de la matrice lamellaire 13 est plus important avec des structures contenant de l'Al (courbe 25), du Mg (courbe 27) et du Zn (courbe 29).

**[0073]** De manière générale, les tôles 1 selon l'invention ne sont pas nécessairement commercialisées sous forme peinte (tôles « prélaquées ») et/ou elles peuvent être revêtues d'au moins une couche d'huile.

## Revendications

1. Tôle (1) comprenant un substrat (3) dont au moins une face (5) est revêtue par un revêtement métallique (7) comprenant de l'Al et du Mg, le reste du revêtement métallique (7) étant du Zn, des impuretés inévitables et éventuellement un ou plusieurs éléments additionnels choisis parmi Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, ou Bi, la teneur en poids de chaque élément additionnel dans le revêtement métallique (7) étant inférieure à 0,3%, le revêtement métallique (7) ayant une teneur en poids d'aluminium  $t_{Al}$  comprise entre 3,6 et 3,8% et une teneur en poids en magnésium  $t_{Mg}$  comprise entre 2,7 et 3,3%,  
le revêtement métallique (7) ayant une microstructure comprenant une matrice lamellaire (13) d'eutectique ternaire Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> et :

- des dendrites de Zn (15) avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure ou égale à 5,0%,

- des fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure ou égale à 15,0%,
- des dendrites d'eutectique binaire Zn/Al avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement métallique (7) à l'état brut nulle ou inférieure à 1,0%,
- des îlots de MgZn<sub>2</sub> avec une teneur surfacique cumulée à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut nulle ou inférieure à 1,0%.

2. Tôle selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en magnésium  $t_{Mg}$  est comprise entre 2,9 et 3,1%.

3. Tôle selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le rapport massique Al/(Al+Mg) est supérieur ou égal à 0,45.

4. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la microstructure ne comprend pas de dendrite d'eutectique binaire Zn/Al.

5. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la microstructure ne comprend pas d'îlot de MgZn<sub>2</sub>.

6. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 10,0%.

7. Tôle selon la revendication 6, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 5,0%.

8. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de fleurs d'eutectique binaire Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 3,0%.

9. Tôle selon la revendication 8, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de dendrites de Zn (15) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 2,0%.

10. Tôle selon la revendication 9, dans laquelle la teneur surfacique cumulée de dendrites de Zn (15) à la surface extérieure (21) du revêtement (7) à l'état brut est inférieure à 1,0%.

11. Tôle selon la revendication 10, dans laquelle la microstructure est uniquement constituée d'eutectique ternaire (13).

12. Tôle selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le revêtement métallique (7) est recouvert d'au moins une couche de peinture et/ou d'une couche d'huile.

13. Procédé de réalisation d'une tôle (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, le procédé comprenant au moins des étapes de :

- fourniture d'un substrat (3) en acier,
- dépôt d'un revêtement métallique (7) sur au moins une face (5) par trempe du substrat (3) dans un bain, le substrat ayant une température d'immersion  $T_i$  à l'entrée dans le bain telle que

$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

où  $T_i$  est exprimée en degrés Kelvin, et  
- solidification du revêtement métallique (7).

14. Procédé de réalisation selon la revendication 13, dans lequel la vitesse de refroidissement du revêtement (7) entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 15°C/s.

15. Procédé de réalisation selon la revendication 14, dans lequel la vitesse de refroidissement du revêtement (7) entre le début de la solidification et la fin de solidification est supérieure ou égale à 20°C/s.

Patentansprüche

1. Blech (1), umfassend ein Substrat (3), von dem mindestens eine Seite (5) mit einer Metallbeschichtung (7) beschichtet ist, umfassend Al und Mg, wobei der Rest der Metallbeschichtung (7) Zn, unvermeidliche Unreinheiten und eventuell ein oder mehrere zusätzliche Elemente, ausgewählt aus Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr oder Bi, ist, wobei der Gehalt in Gewicht jedes zusätzlichen Elements in der Metallbeschichtung (7) unter 0,3 % beträgt, wobei die Metallbeschichtung (7) einen Gehalt in Gewicht von Aluminium  $t_{Al}$  zwischen 3,6 und 3,8 % inklusive und einen Gehalt in Gewicht von Magnesium  $t_{Mg}$  zwischen 2,7 und 3,3 % inklusive hat, wobei die Metallbeschichtung (7) eine Mikrostruktur hat, die eine lamellenförmige ternäre Eutektikum-Matrix (13) Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> umfasst und eventuell:
  - Zn-Dendriten (15) mit einem kumulierten Oberflächengehalt auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter oder gleich 5,0 %,
  - binäre Eutektikumblüten Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) mit einem kumulierten Oberflächengehalt auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter oder gleich 15,0 %,
  - binäre Eutektikumdendriten Zn/Al mit einem kumulierten Oberflächengehalt auf der äußeren Fläche (21) der Metallbeschichtung (7) im Rohzustand unter 1,0 %,
  - MgZn<sub>2</sub>-Inseln mit einem kumulierten Oberflächengehalt auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 1,0 %.
2. Blech nach Anspruch 1, wobei der Magnesiumgehalt  $t_{Mg}$  zwischen 2,9 und 3,1 % inklusive beträgt.
3. Blech nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Massenverhältnis Al/(Al+Mg) über oder gleich 0,45 ist.
4. Blech nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Mikrostruktur keinen binären Eutektikumdendriten Zn/Al umfasst.
5. Blech nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Mikrostruktur keine MgZn<sub>2</sub>-Insel umfasst.
6. Blech nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der kumulierte Oberflächengehalt an binären Eutektikumblüten Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 10,0 % beträgt.
7. Blech nach Anspruch 6, wobei der kumulierte Oberflächengehalt an binären Eutektikumblüten Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 5,0 % beträgt.
8. Blech nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der kumulierte Oberflächengehalt an binären Eutektikumblüten Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 3,0 % beträgt.
9. Blech nach Anspruch 8, wobei der kumulierte Oberflächengehalt an Zn-Dendriten (15) auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 2,0 % beträgt.
10. Blech nach Anspruch 9, wobei der kumulierte Oberflächengehalt an Zn-Dendriten (15) auf der äußeren Fläche (21) der Beschichtung (7) im Rohzustand unter 1,0 % beträgt.
11. Blech nach Anspruch 10, wobei die Mikrostruktur nur aus ternärem Eutektikum (13) besteht.
12. Blech nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Metallbeschichtung (7) mit mindestens einer Farbschicht und/oder einer Ölschicht bedeckt ist.
13. Herstellungsverfahren eines Blechs (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte umfasst:
  - Bereitstellen eines Substrats (3) aus Stahl,
  - Aufbringen einer Metallbeschichtung (7) auf mindestens einer Seite (5) durch Eintauchen des Substrats (3) in ein Bad, wobei das Substrat eine Eintauchtemperatur  $T_i$  am Eingang in das Bad hat, die derart ist, dass

$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

wobei  $T_i$  in Grad Kelvin ausgedrückt ist, und

- Erstarren der Metallbeschichtung (7).

14. Herstellungsverfahren nach Anspruch 13, wobei die Abkühlgeschwindigkeit der Beschichtung (7) zwischen dem Beginn der Erstarrung und dem Ende der Erstarrung größer oder gleich 15 °C/s beträgt.

15. Herstellungsverfahren nach Anspruch 14, wobei die Abkühlgeschwindigkeit der Beschichtung (7) zwischen dem Beginn der Erstarrung und dem Ende der Erstarrung größer oder gleich 20 °C/s beträgt.

## Claims

1. Metal sheet (1) comprising a substrate (3) having at least one face (5) coated by a metal coating (7) comprising Al and Mg, the remainder of the metallic coating (7) being Zn, unavoidable impurities and possibly one or more additional elements selected from among Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, or Bi, wherein the content by weight of each additional element in the metallic coating (7) is less than 0.3%, the metal coating (7) having an aluminium content by weight  $t_{Al}$  of between 3.6 and 3.8% and a magnesium content by weight  $t_{Mg}$  of between 2.7 and 3.3 %, the metal coating (7) having a microstructure comprising a lamellar matrix (13) of ternary eutectic of Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> and:

- dendrites of Zn (15) with an accumulated surface content at the outer surface (21) of the coating (7) in the raw state null or of less than or equal to 5.0%,

- flowers of binary eutectic of Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) with an accumulated surface content at the outer surface (21) of the coating (7) in the raw state null or of less than or equal to 15.0%,

- dendrites of binary eutectic of Zn/Al with an accumulated surface content at the outer surface (21) of the metal coating (7) in the raw state null or of less than or equal to 1.0%,

- islets of MgZn<sub>2</sub> with an accumulated surface content at the outer surface (21) of the coating (7) in the raw state null or of less than or equal to 1.0%.

2. Metal sheet according to claim 1, wherein the  $t_{Mg}$  magnesium content is between 2.9 and 3.1%.

3. Metal sheet according to Claim 1 or 2, wherein the weight ratio Al/(Al+Mg) is greater than or equal to 0.45.

4. Metal sheet according to any preceding claim, wherein the microstructure contains no dendrite of binary eutectic Zn/Al.

5. Metal sheet according to any preceding claim, wherein the microstructure comprises no islet of MgZn<sub>2</sub>.

6. Metal sheet according to any preceding claim, wherein the accumulated surface content of the flowers of binary eutectic Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) at the outer surface (21) of the coating (7) in a raw state is less than 10. 0%.

7. Metal sheet according to claim 6, wherein the accumulated surface content of the flowers of binary eutectic Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) at the outer surface (21) of the coating (7) in a raw state is less than 5.0%.

8. Metal sheet according to one of the preceding claims, wherein the accumulated surface content of the flowers of binary eutectic Zn/MgZn<sub>2</sub> (17) at the outer surface (21) of the coating (7) in a raw state is less than 3.0% .

9. Metal sheet according to Claim 8, wherein the accumulated surface content of dendrites of Zn (15) at the outer surface (21) of the coating (7) in a raw state is less than 2.0%.

10. Metal sheet according to claim 9, wherein the accumulated surface content of dendrites of Zn (15) at the outer surface (21) of the coating (7) in a raw state is less than 1.0%.

11. Metal sheet according to claim 10, wherein the microstructure consists solely of ternary eutectic (13).



12. Metal sheet according to any preceding claim, wherein the metal coating (7) is covered with at least a paint layer and/or an oil layer.

13. Method of manufacturing a metal sheet (1) according to any preceding claim, wherein the method comprises at least the steps of:

- providing a substrate (3) made of steel,
- deposition of a metallic coating (7) on at least one face (5) by dipping the substrate (3) in a bath, wherein the substrate has an immersion inlet temperature  $T_i$  at the inlet in the bath such that

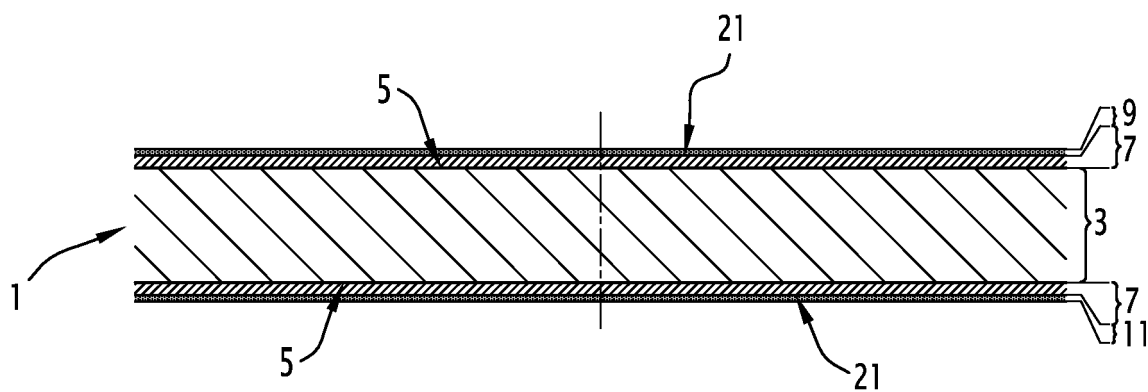
$$(2,34 \times t_{Al} + 0,655 \times t_{Mg} - 10,1) \times 10^{-6} \leq \exp(-10584/T_i)$$

where T is in degrees Kelvin, and

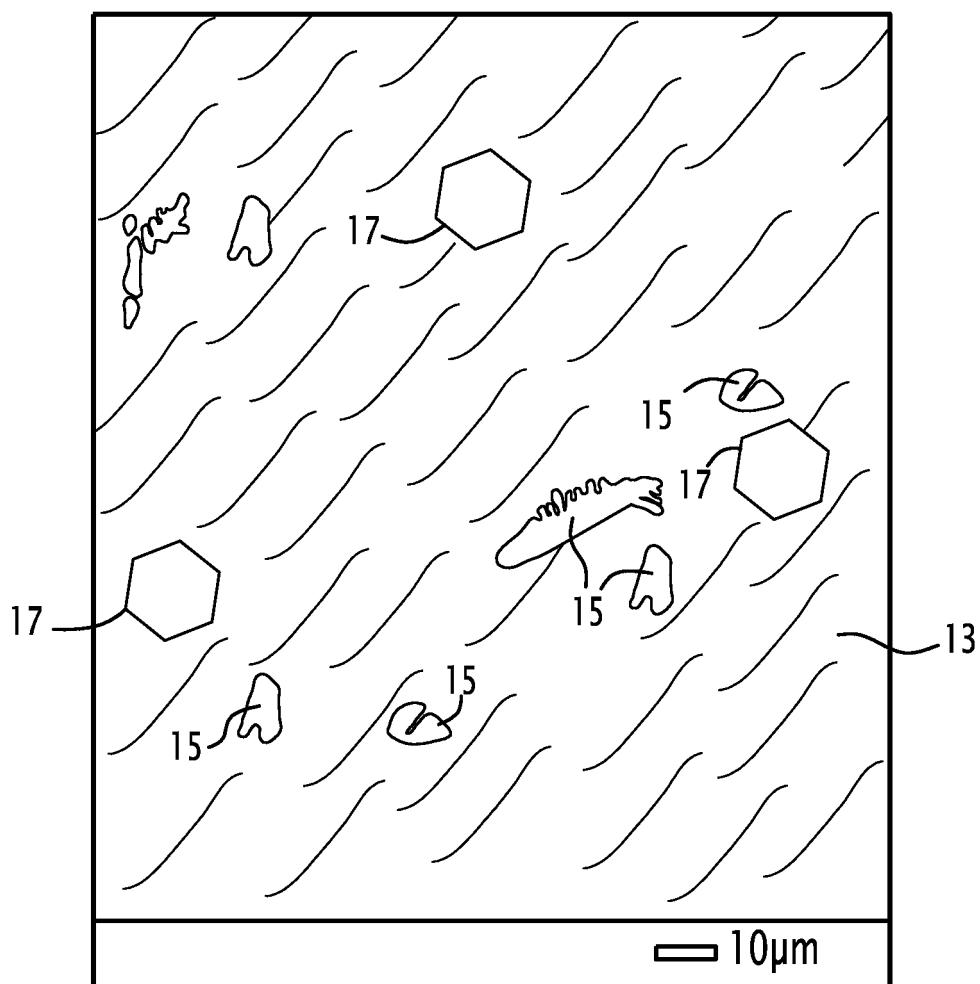
- solidification of the metal coating (7).

14. Manufacturing method according to claim 13, wherein the rate of cooling the coating (7) between the start of solidification and the end of solidification is higher than or equal to 15°C/s.

15. Manufacturing method according to claim 14, wherein the rate of cooling the coating (7) between the start of solidification and the end of solidification is higher than or equal to 20°C/s.



**FIG.1**



**FIG.2**

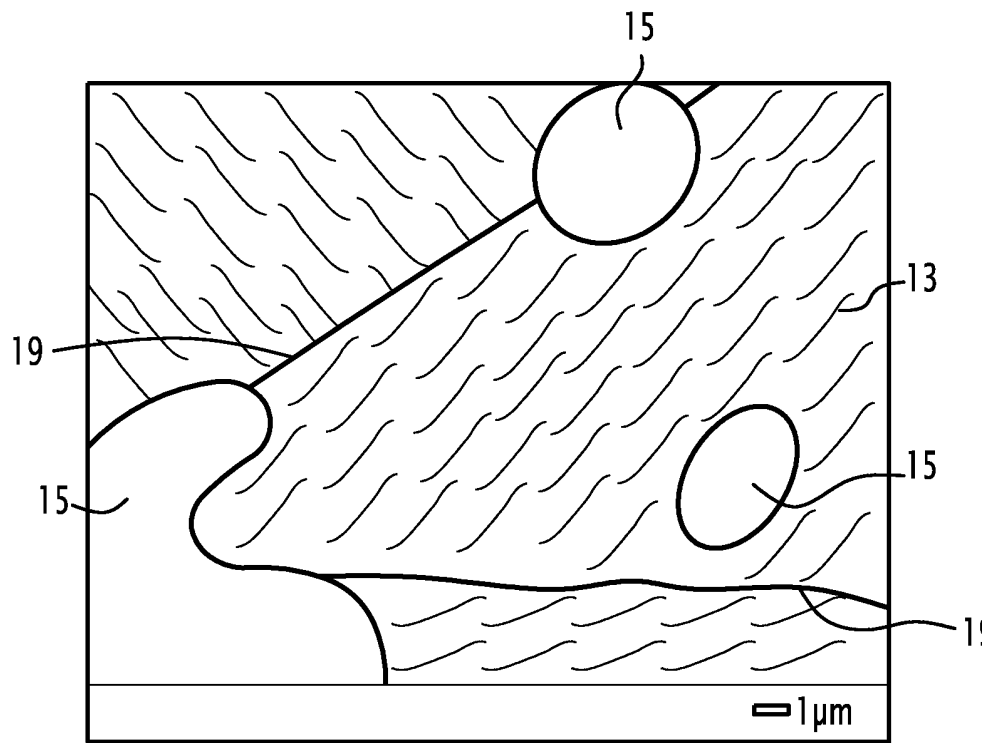


FIG.3

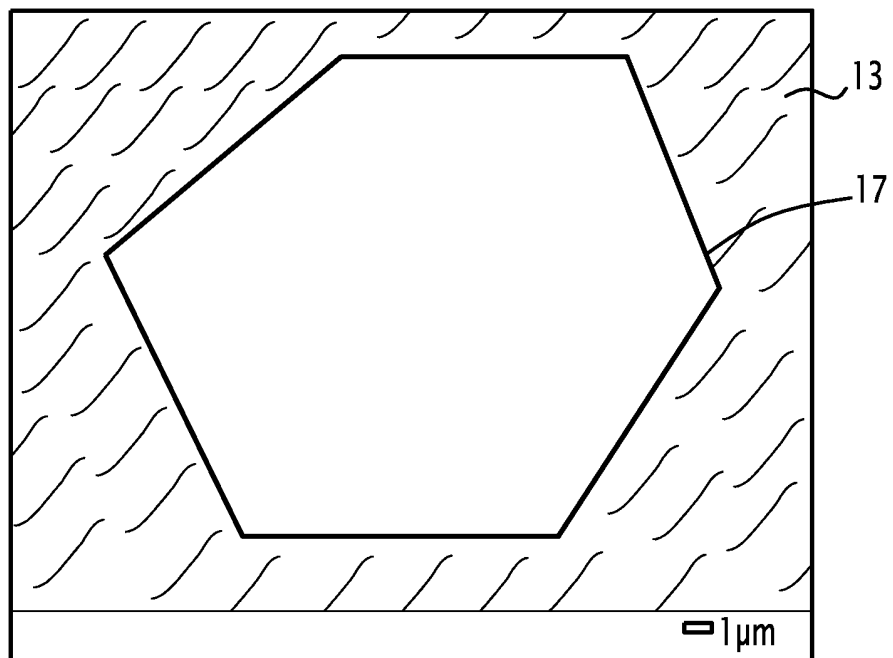
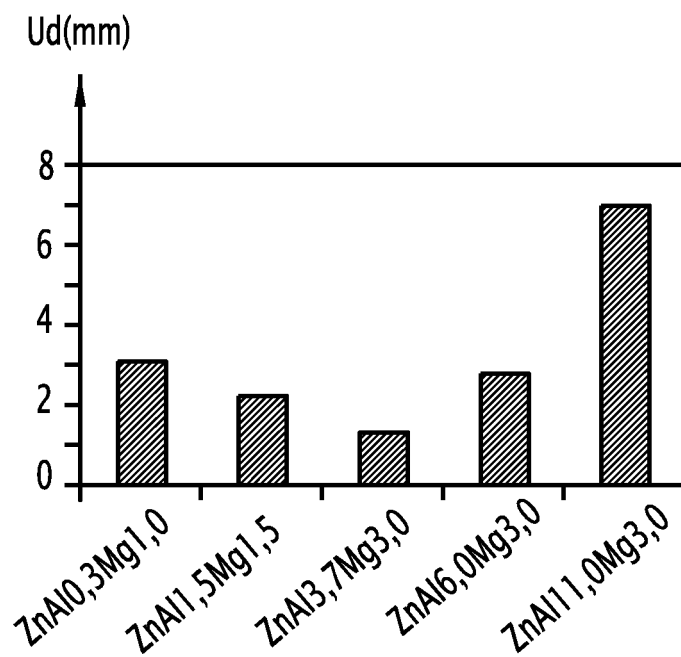
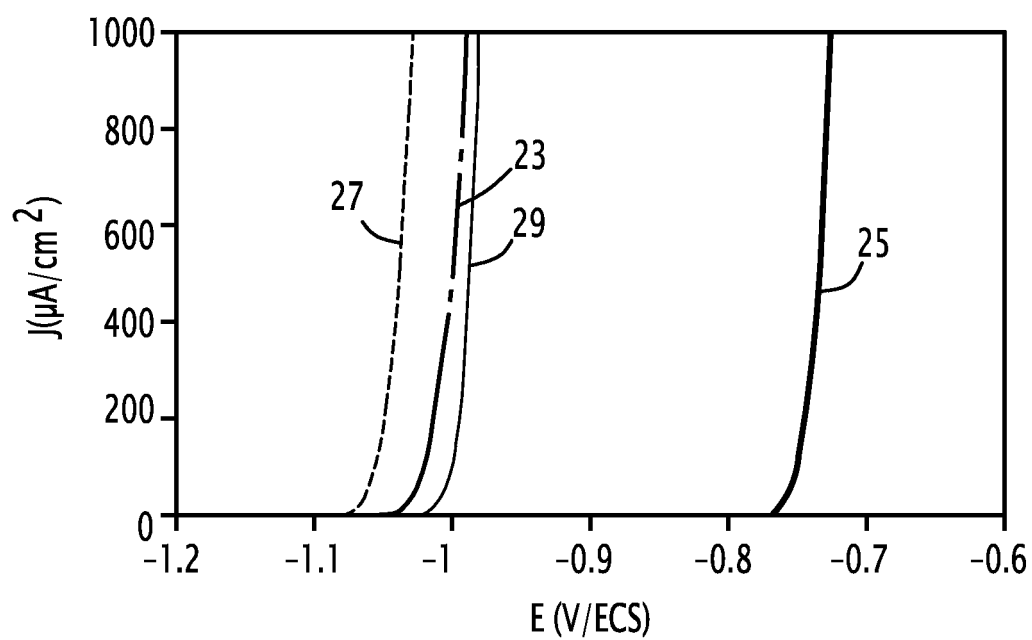


FIG.4

FIG.5FIG.6

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- US 3505043 A [0005]
- EP 2119804 A [0005]