

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 848 076 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**17.06.1998 Bulletin 1998/25**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C23C 2/02**

(21) Numéro de dépôt: **97402985.2**

(22) Date de dépôt: **10.12.1997**

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

(30) Priorité: **11.12.1996 FR 9615195**

(71) Demandeur: **SOLLAC**  
**92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **Guesdon, Philippe**  
**75018 - Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**  
**TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR),**  
**Immeuble " La Pacific ",**  
**1/13 Cours Valmy,**  
**La Défense 7,**  
**TSA 10001**  
**92070 Paris La Défense Cédex (FR)**

(54) **Procédé de revêtement au trempé d'une tôle d'acier; tôle zinguée ou aluminée obtenue par ce procédé**

(57) Procédé dans lequel, avant le revêtement au trempé lui-même :

- on applique, sur la surface nettoyée de la tôle, une première sous-couche d'oxyde d'épaisseur moyenne comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$  ;
- et on applique ensuite, sur ladite première sous-couche, une deuxième sous-couche contenant au

moins 20% en poids de fer.

Simplification des opérations de revêtement sur des nuances différentes d'acier.

Par ce procédé, on peut obtenir:

- une tôle galvanisée alliée ne contenant qu'une seule phase d'alliage dans l'épaisseur du revêtement ;
- une tôle aluminée dont la couche interfaciale d'alliage présente une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

**EP 0 848 076 A1**

## Description

L'invention concerne un procédé de revêtement métallique d'une tôle d'acier dans lequel:

- on nettoie la surface de ladite tôle à revêtir,
- on effectue un traitement thermique de recuit, notamment de recristallisation, de ladite tôle nettoyée,
- on trempe ladite tôle traitée dans un bain liquide de métal de revêtement,
- on extrait ensuite la tôle du bain,
- et on solidifie la couche métallique de revêtement entraînée sur la tôle à la sortie dudit bain.

Pour obtenir une forte adhérence du revêtement métallique sur la tôle d'acier, sans pour autant créer une couche importante d'alliage entre le substrat d'acier et le revêtement, il importe de préparer, avant trempé, une surface bien propre et bien mouillable, l'idéal étant réputé être une surface exempte d'oxydes, c'est à dire de fer pur dans le cas présent de tôle d'acier.

D'une manière générale, les conditions de revêtement, notamment l'atmosphère de traitement thermique de recristallisation et la nature du bain, sont donc adaptées au mieux à la formation et au mouillage d'une surface de fer pur.

Comme la présence d'oxydes à la surface risque de dégrader sa mouillabilité, on empêche l'apparition d'oxydes ou on les élimine généralement en effectuant le traitement thermique de recuit de recristallisation sous atmosphère non oxydante ou même réductrice.

Pour certaines nuances d'acier (acier au silicium, par exemple), cette précaution concernant l'atmosphère de recuit ne suffit malheureusement pas pour éliminer la présence d'oxydes en surface ; il faut alors modifier d'autres étapes du procédé (par exemple : créer une couche d'oxyde en profondeur au moment du nettoyage afin de bloquer la diffusion des éléments d'addition oxydables de l'acier, puis recuire sous atmosphère très réductrice pour retrouver, en extrême surface seulement, une couche de fer pur).

L'inconvénient des procédés de revêtement de tôles d'acier au trempé est qu'il faut adapter les conditions de revêtement au type de nuance d'acier à revêtir, notamment en fonction de la nature et de la proportion des éléments d'addition qu'il contient, pour obtenir une surface mouillable et un revêtement adhérent.

Dans le bain de revêtement et à la sortie du bain, il est également très important de pouvoir bien contrôler l'alliation éventuelle, à l'interface acier-revêtement, entre le métal de revêtement et l'acier.

Dans le cas de la galvanisation, l'addition, dans le bain, d'un inhibiteur d'alliation comme l'aluminium, permet de limiter la couche interfaciale (ici :  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) à une épaisseur très faible, généralement inférieure à 0,01  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas de l'aluminiage, il faut rajouter dans le bain des quantités importantes de silicium pour limiter

l'épaisseur de la couche interfaciale d'alliage Fe, Al, Si dont l'épaisseur reste cependant de l'ordre de 3 à 6  $\mu\text{m}$ .

On obtient dans ce cas, non pas un revêtement d'aluminium, mais un revêtement d'alliage aluminium-silicium.

Une telle couche interfaciale, entre le substrat d'acier et le revêtement d'alliage aluminium-silicium, fragilise fortement le revêtement obtenu.

L'invention a pour but, sur une ligne de revêtement au trempé, d'éviter d'avoir à modifier sensiblement les conditions de revêtement selon les nuances d'acier à revêtir.

L'invention a également pour but, notamment dans le cas de l'aluminiage, de réaliser au trempé des revêtements plus résistants et/ou à plus forte teneur en aluminium.

L'invention a pour objet un procédé du type précité caractérisé en ce que, après l'étape de nettoyage et avant l'étape de trempé :

- on applique sur ladite surface une première sous-couche à base d'au moins un oxyde d'épaisseur moyenne comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$ ,
- et on applique ensuite, sur ladite première sous-couche, une deuxième sous-couche métallique contenant au moins 20% en poids de fer.

Grâce à cette préparation dans laquelle on applique les deux sous-couches, on obtient ainsi une surface « universelle » prête au trempé.

La fonction de la première sous-couche est essentiellement une fonction « barrière » ou « anti-alliation » entre les éléments du substrat, notamment le fer, et ceux du revêtement métallique, comme généralement le zinc et/ou l'aluminium ; à ce titre, la première sous-couche joue un rôle comparable à celui de silicium dans un bain d'aluminium, ou à celui de l'aluminium dans un bain de zinc, c'est à dire un rôle d'inhibition de l'alliation avec le substrat.

L'épaisseur de cette première sous-couche doit donc être suffisamment élevée pour former barrière à la diffusion des éléments du substrat de la tôle vers sa surface, mais doit rester suffisamment faible (inférieure ou égale à 0,1  $\mu\text{m}$ ) pour éviter des risques d'écaillage de la tôle revêtue (par exemple écaillage après pliage).

La fonction de la deuxième sous-couche est essentiellement une fonction de « mouillage » dans le bain de revêtement ; la nature de cette deuxième sous-couche doit donc être adaptée à celle du bain ; le cas échéant, une deuxième fonction de cette deuxième sous-couche est de fournir une « ressource » ou quantité contrôlée en éléments d'addition et d'alliation au revêtement appliqué au trempé.

Dans le cas particulier où cette première sous-couche est appliquée avant l'étape de traitement thermique de recuit, sa fonction est également de limiter la diffusion vers la surface des éléments d'addition de l'acier, où certains d'entre eux risquent de s'oxyder dans l'at-

mosphère de recuit.

L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ladite première sous-couche et ladite deuxième sous-couche sont appliquées après l'étape de recuit.

Cette disposition permet de limiter les risques de détérioration des deux sous-couches appliquées : par oxydation au recuit dans le cas d'une deuxième sous-couche contenant de l'aluminium, ou par suite des contraintes thermiques qui se développent lors du recuit, notamment lorsque ces sous-couches sont plus épaisses (cas des revêtements alliés par exemple).

- ledit acier est un acier allié ou microallié contenant des éléments d'addition oxydables dans les conditions dudit traitement thermique de recuit, notamment du silicium.

Comme exemple d'éléments d'addition qui peuvent être oxydables dans ces conditions, on trouve : Si, Mn, Cr, Al, Ti, Nb, B, Mo, Mg, V, Sb, Cu ; dans les aciers alliés ou microalliés, la teneur totale de ces éléments dépasse 0,1% en poids.

Lors d'un traitement thermique de recuit, il est connu que ces éléments, lorsqu'ils ne sont pas combinés et stabilisés, diffusent vers la surface où ils peuvent être susceptibles de s'oxyder ; cette surface oxydée nuit ensuite à la mouillabilité dans le bain de revêtement ; l'application des première et deuxième sous-couche selon l'invention empêche ces inconvénients.

Des caractéristiques additionnelles du procédé selon l'invention font l'objet des revendications 4 à 12.

L'invention a également pour objet des tôles d'acier susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention :

- tôle revêtue d'une couche métallique à base d'alliage de fer et de zinc appliquée au trempé caractérisée en ce que ladite couche est homogène en épaisseur et est principalement constituée d'une seule phase d'alliage fer-zinc.
- tôle revêtue d'une couche métallique à base d'aluminium appliquée au trempé, ladite couche étant stratifiée et comprenant une couche interfaciale composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer et aluminium, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche interfaciale est inférieure à 1  $\mu\text{m}$  ; de préférence, la couche stratifiée comprend également une couche superficielle dont la teneur en aluminium est supérieure ou égale à 90%.

Des caractéristiques additionnelles des tôles selon l'invention font l'objet des revendications 16 à 17.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la

description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif dans le cas du revêtement en continu d'une bande de tôle d'acier.

L'installation de revêtement en continu comprend, de l'amont vers l'aval, des moyens de nettoyage, des moyens de dépôt d'une première sous-couche mince d'oxyde, des moyens de dépôt d'une deuxième sous-couche mince métallique, des moyens de traitement thermique, des moyens de trempage, des moyens d'essorage et de régulation d'épaisseur et des moyens de solidification.

Dès le début du traitement thermique de recuit de recristallisation jusqu'à la solidification de la couche de revêtement, on prévoit également des moyens de contrôle de l'atmosphère dans laquelle défile la tôle à revêtir.

L'installation de revêtement comprend également des moyens pour faire défiler en continu la bande de tôle à revêtir dans l'installation.

Tous les moyens de l'installation sont connus en eux-mêmes et ne seront donc pas décrits ici en détail.

Les moyens de dépôt d'une première sous-couche et les moyens de dépôt d'une deuxième sous-couche peuvent être par exemple des moyens de dépôt sous vide, des moyens de dépôt par électrodéposition, ou des moyens de dépôt chimique en phase vapeur.

On va maintenant décrire la mise en oeuvre du procédé selon l'invention dans cette installation pour revêtir une bande de tôle en acier, par exemple un acier IF-Ti (Interstitial Free, c'est à dire sans interstitiel au titane) ou un acier au silicium.

Le premier mode de réalisation de l'invention concerne la galvanisation sans alliation : on utilisera donc un bain de zinc additivé d'aluminium à plus de 0,15 % pour inhiber l'alliation fer-zinc d'une manière classique.

On appelle galvanisation sans alliation un revêtement à base de zinc dont la teneur moyenne en fer reste inférieure à environ 1%, tout en étant supérieure à celle du fer dans le bain (qui est généralement de 0,03% en poids).

La tôle à revêtir défile donc dans l'installation de revêtement à l'aide des moyens de défilement.

A l'aide des moyens de nettoyage, on nettoie la surface de tôle à revêtir, par exemple par passage à la flamme nue.

A l'aide des moyens de dépôt de la première sous-couche, on dépose une sous-couche d'oxyde d'épaisseur moyenne comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur de cette sous-couche doit être suffisamment élevée pour former barrière à la diffusion des éléments d'addition de l'acier de la tôle vers sa surface, mais suffisamment faible (inférieure ou égale à 0,1  $\mu\text{m}$ ) pour éviter des risques d'écailage de la tôle revêtue (par exemple au pliage).

Après ce premier dépôt, on peut effectuer un traitement thermique destiné à stabiliser ladite première sous-couche, à savoir, notamment, obtenir un oxyde qui ne risque plus de se transformer dans les étapes sui-

vantes du procédé.

La nature de cette première sous-couche est adaptée pour fournir un ou des oxydes aussi stables que possible dans les conditions des étapes suivantes du procédé.

De préférence, la nature de la première sous-couche est de l'oxyde de chrome (trivalent) ou de l'oxyde de zirconium.

A l'aide des moyens de dépôt de la seconde sous-couche, on dépose ensuite une sous-couche de fer métallique.

L'épaisseur de cette deuxième sous-couche est, dans le cas présent de revêtement non allié, adaptée pour offrir les ressources en fer qui seront nécessaires, au moment du trempé, pour former une couche classique d'inhibition de type  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ; comme cette couche d'inhibition qui se forme au trempé est toujours très mince, une épaisseur de moins de 0,5  $\mu\text{m}$  de fer pour cette deuxième sous-couche offrira toujours en pratique une ressource suffisante.

L'épaisseur de cette deuxième sous-couche doit, à l'inverse, rester suffisamment faible pour éviter la formation d'alliage fer-zinc en quantité significative, qui risquerait d'ailleurs de se disperser dans l'épaisseur de la couche de revêtement et d'en détériorer les propriétés.

On obtient alors une surface prête au revêtement au trempé à proprement parler, la tôle étant à ce stade revêtue de deux sous-couches superposées, une sous-couche d'oxyde recouverte d'une sous-couche de fer métallique.

La surface obtenue présente une bonne mouillabilité grâce à la deuxième sous-couche, externe, de fer métallique.

L'avantage de cette préparation de surface préalable est qu'on peut fixer ainsi une surface « universelle » identique pour toutes les nuances d'acier à revêtir dans la même installation, et qu'on peut alors utiliser les mêmes conditions de revêtement au trempé (atmosphère du recuit, température du bain de trempage etc.) pour toutes ces nuances d'acier (pour un type de revêtement donné).

Pour la suite du procédé selon l'invention, on procède d'une manière classique, connue en elle-même : traitement thermique de recuit de recristallisation, trempé, essorage pour réguler l'épaisseur déposée et enfin solidification du revêtement.

Ainsi, grâce à la préparation de surface qui consiste à déposer deux sous-couches au préalable sur la tôle nettoyée on parvient, sur une même installation, à revêtir des tôles d'acier de nuances différentes dans les mêmes conditions, ce qui simplifie considérablement l'exploitation des installations de revêtement et permet d'améliorer sensiblement leur productivité.

Comme ici, les première et deuxième sous-couches ont été appliquées avant le traitement thermique de recuit, la première sous-couche empêche la diffusion vers la surface des éléments d'addition de l'acier et leur oxydation au voisinage de cette surface.

Selon une variante de l'invention, on peut appliquer les première et deuxième sous-couches après l'étape de traitement thermique de recuit ; cette disposition est avantageuse parce qu'on évite une détérioration du « bicouche » par le traitement thermique, risque d'autant plus grand que ce « bicouche » est épais comme, généralement, dans le cas des revêtements alliés décrits ci-après.

Dans le cas des revêtements alliés, la fonction « barrière » de la première sous-couche permet d'éviter, au moment du trempé, la formation « d'outburst » (en langue anglaise) ou d'excroissances d'alliage dans l'interface substrat-revêtement.

Le deuxième mode de réalisation de l'invention concerne la galvanisation avec alliation ; à cet effet, on utilisera d'une manière classique un bain de zinc additivé d'aluminium à moins de 0,15 % (ou sans aluminium) ; l'installation comporte alors, en aval, des moyens classiques de traitement thermique d'alliation.

On met alors en oeuvre le procédé selon l'invention comme dans le premier mode de réalisation précédemment décrit à la différence près que :

- on applique la première sous-couche et la deuxième sous-couche après le traitement thermique de recuit ;
- l'épaisseur de la deuxième sous-couche (de fer métallique) est, dans le cas présent de revêtement allié, adaptée pour offrir la ressource ou quantité de fer nécessaire pour l'alliation de la couche de revêtement ; l'épaisseur de cette sous-couche est alors fonction de l'épaisseur de revêtement et du taux d'alliation visés ;
- directement après essorage de la tôle, on la traite thermiquement dans des conditions adaptées de manière à obtenir l'alliation du fer contenu dans la deuxième sous-couche avec le métal du revêtement entraîné après trempé.

Selon ce mode de réalisation, l'épaisseur de la première sous-couche (d'oxyde) doit être aussi suffisamment élevée pour former barrière à la diffusion du fer du substrat dans le revêtement, aux températures du traitement thermique d'alliation (classiquement de l'ordre de 500°C dans le cas des revêtements à base de zinc) qui sont en général inférieures aux températures de recuit (classiquement de l'ordre de 800°C).

Grâce à la sous-couche de fer, on peut contrôler avec une grande précision la quantité totale de fer dans le revêtement allié, toujours indépendamment de la nuance d'acier de la tôle à revêtir.

On voit donc que la facilité d'exploitation déjà mentionnée pour l'installation de revêtement non allié vaut également pour une installation de revêtement allié.

Classiquement, la structure d'un revêtement galvanisé allié est stratifiée en plusieurs sous-couches superposées de phases différentes d'alliage fer-zinc, plus riches en zinc auprès de la surface, plus riches en fer

auprès de l'interface substrat-revêtement.

Un revêtement galvanisé allié pris dans son ensemble présente généralement une teneur moyenne en fer comprise entre 8 et 14% en poids.

Du substrat vers la surface, on peut ainsi trouver les sous-couches suivantes : une phase gamma ( $\Gamma$ ), plusieurs phases delta ( $\delta$  dite « compacte » et  $\delta$ ), une phase dzéta ( $\zeta$ ).

Si l'alliation est incomplète, on trouve encore, en surface, de la phase éta ( $\eta$ ) correspondant à du revêtement initial de galvanisation non allié au fer.

Grâce à l'invention, notamment à la première sous-couche d'oxyde, on peut maintenant adapter d'une manière connue en elle-même les conditions du traitement thermique d'alliation de façon à obtenir un revêtement galvanisé allié dont la structure n'est plus stratifiée en plusieurs phases différentes d'alliages fer-zinc ; on obtient alors un revêtement ne contenant plus, essentiellement, qu'une seule phase d'alliage dans son épaisseur.

La tôle obtenue présente alors la structure suivante, en partant du substrat d'acier :

- une sous-couche à base d'au moins un oxyde qui est intercalée entre le substrat d'acier et ladite couche de revêtement et dont l'épaisseur moyenne est comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$  ;
- une couche de revêtement d'une phase d'alliage fer-zinc, telle qu'une phase  $\Gamma$ ,  $\delta$  ou  $\zeta$ .

L'épaisseur de cette couche est en général supérieure à 6  $\mu\text{m}$ .

La structure de la couche de revêtement est donc homogène dans son épaisseur ; la phase qui la constitue principalement peut évidemment contenir des impuretés ou inclusions.

Ces tôles galvanisées alliées selon l'invention présentent des propriétés différentes selon la nature de cette phase ; selon les cas, on obtient ainsi une très bonne résistance au poudrage, ou une très bonne résistance à l'écaillage, ou une très bonne dureté, voire d'autres propriétés connues attachées à la phase considérée.

Grâce à l'invention, on peut facilement adapter la nature du revêtement galvanisé allié en fonction de l'utilisation de la tôle.

Le troisième mode de réalisation de l'invention concerne la galvanisation sans alliation à l'aide d'un bain de zinc additivé d'aluminium à moins de 0,15 %, c'est à dire d'un bain de zinc normalement utilisé dans l'art antérieur pour la préparation de revêtement de zinc allié.

En procédant (à cette différence près) comme dans le premier mode de réalisation, on parvient, avec le même bain que pour réaliser des revêtement alliés, à un revêtement non allié comme dans le premier mode de réalisation de l'invention.

De préférence, pour limiter les risques d'alliation avec du fer de la deuxième sous-couche, l'épaisseur de cette deuxième sous-couche est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ .

Un avantage de l'invention est donc de pouvoir utiliser les mêmes types de bains pour des revêtement non alliés et pour des revêtements alliés.

L'invention permet donc de faciliter la gestion des bains métalliques de revêtement.

Le quatrième mode de réalisation de l'invention concerne l'aluminisation « sans alliation » ; on utilisera donc d'une manière classique un bain d'aluminium contenant plus de 6% de silicium pour limiter l'alliation à l'interface acier-revêtement.

On appelle aluminisation « sans alliation » un revêtement à base d'aluminium dont la teneur moyenne en fer est de l'ordre de 10%, tout en étant supérieure à celle du fer dans le bain (qui est généralement de l'ordre de 3% en poids).

Il s'agit donc ici d'un revêtement considéré comme « non allié » au fer.

On nettoie la surface de tôle à revêtir puis on effectue le traitement thermique de recuit, comme pour une opération classique d'aluminage.

Comme précédemment, à l'aide des moyens de dépôt de la première sous-couche, on dépose une sous-couche d'oxyde d'épaisseur moyenne comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$  et adaptée à la fonction barrière précédemment décrite.

De préférence, la nature de la première sous-couche est de l'oxyde de chrome (trivalent) ou de l'oxyde de zirconium.

A l'aide des moyens de dépôt de la seconde sous-couche, on dépose ensuite une sous-couche d'une phase d'un alliage de fer et d'aluminium qui, à l'état solide, est susceptible d'être en équilibre avec le bain de revêtement à l'état liquide.

Les paramètres qui définissent cet équilibre et, donc, ladite phase et sa composition, comprennent la température du bain pendant l'étape de trempé et la composition du bain, qui, en pratique, est saturé en fer.

Comme cette phase est en équilibre avec le bain, elle ne se dissout pas significativement dans le bain au moment du trempé.

La teneur en silicium du bain étant supérieure à 6%, de préférence ledit alliage de fer et d'aluminium correspond à la phase dite  $\tau 5$  ou à la phase dite  $\tau 6$  qui sont des alliages d'aluminium, de fer et de silicium.

La phase  $\tau 5$  a une structure hexagonale ; elle est parfois appelée  $\alpha_H$  ou H ; la teneur en fer de cette phase est généralement comprise entre 29 et 36% en poids ; la teneur en silicium de cette phase est généralement comprise entre 6 et 12% en poids ; le solde se compose essentiellement d'aluminium.

La phase  $\tau 6$  a une structure monoclinique ; elle est parfois appelée  $\beta$  ou M ; la teneur en fer de cette phase est généralement comprise entre 26 et 29% en poids ; la teneur en silicium de cette phase est généralement comprise entre 13 et 16% en poids ; le solde se compose essentiellement d'aluminium.

L'épaisseur de cette deuxième sous-couche est, dans le cas présent de revêtement non allié, adaptée

pour offrir une bonne adhérence à la couche d'aluminium à appliquer au trempé.

On obtient alors une surface prête au revêtement au trempé à proprement parler, la tôle étant à ce stade revêtue de deux sous-couches superposées une sous-couche d'oxyde recouverte d'une sous-couche métallique contenant du fer.

Pour la suite du procédé selon l'invention, on procède d'une manière classique, connue en elle-même : trempé dans le bain de revêtement, essorage pour réguler l'épaisseur déposée et enfin solidification du revêtement.

On obtient alors une tôle d'acier revêtue d'un alliage aluminium-silicium comparable à ceux de l'art antérieur avec, au niveau du procédé, les avantages identiques à ceux précédemment décrits, notamment à ceux du premier mode de réalisation.

La tôle aluminisée obtenue peut être identique aux tôles aluminisées, c'est à dire que la couche de revêtement comporte aux moins deux strates :

- une couche interfaciale d'alliage d'aluminium, de fer et de silicium, se présentant par exemple sous forme de phases  $\tau 5$  et/ou  $\tau 6$ .
- une couche superficielle présentant une composition proche de celle du bain, dont l'épaisseur est généralement sensiblement supérieure à celle de la couche interfaciale.

La couche interfaciale est réputée fragile ; cet inconvénient se traduit par l'apparition de fissures dans le revêtement lorsqu'on plie la tôle ; l'addition de plus de 6% de silicium dans le bain a généralement pour but de limiter l'épaisseur de cette couche interfaciale à une valeur de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ .

Cette couche superficielle contient par exemple de l'ordre de 3% en poids de fer, de l'ordre de 9% en poids de silicium, le reste étant essentiellement constitué d'aluminium ; cette couche comprend donc généralement des inclusions de phases à base de silicium ou d'alliage d'aluminium, de fer et de silicium ; il semble que la présence de ces phases entraîne une fragilisation de cette couche superficielle et une diminution de la protection contre la corrosion.

Avantageusement, lorsque l'épaisseur de la deuxième sous-couche selon l'invention est faible, notamment inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , on obtient un revêtement dont la couche interfaciale d'alliage fer-aluminium-silicium présente une épaisseur inférieure à celle que l'on rencontre dans les tôles aluminisées au trempé de l'art antérieur, notamment inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

La tôle obtenue présente alors la structure suivante, en partant du substrat d'acier :

- une sous-couche à base d'au moins un oxyde qui est intercalée entre le substrat d'acier et ladite couche de revêtement et dont l'épaisseur moyenne est comprise entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}$  ;

- une couche interfaciale composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer et aluminium, notamment sous forme de phase dite  $\tau 5$  ou  $\tau 6$ , dont l'épaisseur est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .
- une couche superficielle à base d'aluminium, dont l'épaisseur est en général supérieure à 5  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur totale de la couche métallique est supérieure à 6  $\mu\text{m}$ .

La teneur en aluminium de la couche superficielle dépend de la teneur en aluminium dans le bain de revêtement ; elle est en général supérieure à 80% ; elle est couramment de l'ordre de 87% en poids.

La teneur moyenne en fer du revêtement (qui prend en compte le fer contenu dans la couche interfaciale) est alors nettement inférieure à 10% en poids ; elle est alors inférieure ou égale à 6% en poids.

Grâce à la faible épaisseur de la couche interfaciale, on obtient une tôle aluminisée résistant mieux à la fissuration.

Sur le plan du procédé, on peut même réaliser des tôles aluminisées selon l'invention présentant la structure précédemment décrite en utilisant un bain d'aluminium dont la teneur en silicium est inférieure à 6%, c'est à dire un bain réputé conduire à des revêtements aluminisés alliés.

Selon cette variante du procédé, il conviendra alors d'appliquer une deuxième sous-couche répondant à la formule  $\text{FeAl}_3$ , qui est une phase en équilibre avec ce type de bain saturé en fer.

Ainsi, alors que le bain de revêtement ne contient pas ou contient peu d'inhibiteur d'alliation, comme du silicium, on obtient une tôle revêtue d'une couche à base d'aluminium dont la couche interfaciale d'alliage présente pourtant une faible épaisseur.

Les deux sous-couches selon l'invention servent donc d'inhibiteur d'alliation en remplacement du silicium dans le bain.

Puisqu'il n'est plus nécessaire d'introduire un inhibiteur d'alliation dans le bain de revêtement, il devient possible d'obtenir des revêtements ne contenant pas d'inhibiteur d'alliation.

On peut ainsi obtenir des revêtements plus riches en aluminium que dans l'art antérieur ; comme le bain est, en pratique, saturé en fer (3% en poids) et pour des teneurs en silicium inférieures à 6%, on obtient des revêtements contenant plus de 90% en poids d'aluminium, voire plus de 96% en poids d'aluminium.

La couche superficielle du revêtement contient alors beaucoup moins d'inclusions des phases précédemment citées, ce qui améliore la résistance à la fissuration du revêtement et la protection contre la corrosion.

L'exemple suivant illustre le premier mode de réalisation de l'invention :

On cherche à revêtir deux tôles d'acier : l'une de nuance IF-Ti et l'autre de marque SOLDUR de la Société SOLLAC qui présente la composition suivante : C :

0,099 % - Mn : 1,260 % - P : 0,011 % - S : 0,01 % - Si : 0,259 % - Al : 0,028 % - Ni : 0,017 % - Cr : 0,016 % - Cu : 0,006 % - Mo : 0,001 % - Sn : 0,001 % - Nb : 0,057 % - V : 0,002 % - Ti : 0,003 % - N : 0,004 %.

Selon l'invention, après nettoyage de la surface, on dépose la première et la deuxième sous-couches sous vide par pulvérisation magnétron.

Première sous-couche : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - épaisseurs : un essai à 30 nm et un essai à 50 nm.

Deuxième sous-couche : fer pur - épaisseurs : un essai à 30 nm et un essai à 50 nm.

Galvanisation :

- recuit : maintien de la tôle à revêtir à la température de environ 800°C pendant environ 1 minute sous une atmosphère d'azote contenant 5 à 10% d'hydrogène.
- bain de zinc contenant 0,16% d'aluminium, 0,03% de fer, à 455°C.
- conditions de trempé : avant trempé, la tôle d'acier est refroidie à 470°C; le temps d'immersion étant fixé à environ 3 secondes.
- épaisseur couche déposée (après essorage) : 10 µm.

Par le même procédé, on réalise la même qualité de revêtement sur les deux nuances d'acier, pourtant fort différentes ; on constate notamment que les deux types de tôles présentent une excellente mouillabilité dans le bain de galvanisation.

## Revendications

1. Procédé de revêtement métallique d'une tôle d'acier dans lequel:

- on nettoie la surface de ladite tôle à revêtir,
- on effectue un traitement thermique de recuit de ladite tôle nettoyée,
- on trempe ladite tôle traitée dans un bain liquide du métal de revêtement,
- on extrait ensuite la tôle dudit bain,
- et on solidifie la couche métallique de revêtement entraînée sur la tôle à la sortie dudit bain,

caractérisé en ce que, après l'étape de nettoyage et avant l'étape de trempé :

- on applique sur ladite surface une première sous-couche à base d'au moins un oxyde d'épaisseur moyenne comprise entre 0,01 et 0,1 µm,
- et on applique ensuite, sur ladite première sous-couche, une deuxième sous-couche métallique contenant au moins 20% en poids de fer.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite première sous-couche et ladite deuxième sous-couche sont appliquées après l'étape de recuit.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit acier est un acier allié ou microallié contenant des éléments d'addition oxydables dans les conditions dudit traitement thermique de recuit, notamment du silicium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ladite première sous-couche est à base d'oxyde de chrome trivalent ou d'oxyde de zirconium.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que :

- ledit métal de revêtement est à base de zinc,
- ladite deuxième sous-couche métallique est à base de fer.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que :

- ledit métal de revêtement est à base d'aluminium,
- ladite deuxième sous-couche métallique est à base d'un alliage de fer et d'aluminium en équilibre avec ledit bain saturé en fer.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que :

- la teneur en silicium dudit bain est inférieure à 6%,
- ledit alliage de fer et d'aluminium correspond au composé FeAl<sub>3</sub>.

8. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que :

- la teneur en silicium dudit bain est supérieure à 6%,
- ledit alliage de fer et d'aluminium contient également du silicium et présente une composition correspondant à une phase dite τ<sub>5</sub> ou à une phase dite τ<sub>6</sub>.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la préparation d'un revêtement dit « non allié » au fer, caractérisé en ce que l'épaisseur moyenne de ladite deuxième sous-couche appliquée est inférieure à 0,5 µm.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que, lorsque ledit métal de revêtement est à base

de zinc, la teneur en aluminium dans ledit bain de métal est inférieure à 0,15%.

11. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que, lorsque ledit métal de revêtement est à base d'aluminium, la teneur en silicium dans ledit bain de métal est inférieure à 6%. 5
  
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la préparation d'un revêtement dit « allié » au fer contenant une quantité de fer prédéterminée, caractérisé en ce que : 10
  - l'épaisseur de ladite deuxième sous-couche est adaptée pour fournir ladite quantité de fer du revêtement, 15
  - après extraction de la tôle dudit bain, on effectue un traitement thermique d'alliation dans des conditions adaptées pour allier le fer contenu dans ladite deuxième sous-couche avec ladite couche métallique de revêtement entraînée sur la tôle. 20
  
13. Tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base d'alliage de fer et de zinc appliquée au trempé susceptible d'être obtenue par un procédé selon la revendication 12, caractérisée en ce que ladite couche est homogène en épaisseur et est principalement constituée d'une seule phase d'alliage fer-zinc. 25  
30
  
14. Tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base d'aluminium appliquée au trempé susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, et 9 et 11 dépendantes de l'une quelconque des revendications 6 à 8, ladite couche étant stratifiée et comprenant une couche interfaciale composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer et aluminium, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche interfaciale est inférieure à 1 µm. 35  
40
  
15. Tôle selon la revendication 14 dont ladite couche métallique stratifiée comprend également une couche superficielle caractérisée en ce que en ce que la teneur en aluminium dans ladite couche superficielle est supérieure ou égale à 90%. 45
  
16. Tôle selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 caractérisée en ce qu'elle comporte une sous-couche à base d'au moins un oxyde qui est intercalée entre le substrat d'acier et ladite couche de revêtement et dont l'épaisseur moyenne est comprise entre 0,01 et 0,1 µm. 50  
55
  
17. Tôle selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche métallique est supérieure à 6 µm.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 2985

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                      | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                            | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 499 (C-1109), 9 septembre 1993<br>& JP 05 132747 A (KAWASAKI STEEL CORP),<br>28 mai 1993,<br>* abrégé *   | 1                                                                                                                                                                                                                                                                  | C23C2/02                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | LU 60 512 A (LA CONTINENTALE NUCLEAIRE)<br>* revendications 1-15 *                                                                                   | 1                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 014, no. 582 (C-0792), 26 décembre 1990<br>& JP 02 254145 A (NIPPON STEEL CORP), 12<br>octobre 1990,<br>* abrégé * |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 011, no. 018 (C-398), 17 janvier 1987<br>& JP 61 194186 A (NIPPON STEEL CORP), 28<br>août 1986,<br>* abrégé *      |                                                                                                                                                                                                                                                                    | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 011, no. 089 (C-411), 19 mars 1987<br>& JP 61 243162 A (NIPPON STEEL CORP), 29<br>octobre 1986,<br>* abrégé *      |                                                                                                                                                                                                                                                                    | C23C                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                       | DE 31 50 998 A (PERI-WERK ARTUR SCHWORER)                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                              |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                              |
| Lieu de la recherche<br><b>LA HAYE</b>                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                      | Date d'achèvement de la recherche<br><b>17 mars 1998</b>                                                                                                                                                                                                           | Examineur<br><b>Elsen, D</b>                 |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                      | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                              |

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)