



(11) Numéro du brevet d'invention: **88 554**

(12)

BREVET D'INVENTION

(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **02 10.1995**

(51) Int. Cl.: **C23C2/12, C23C2/28**

(22) Date de dépôt: **09.11.1994**

(54) Tôle en acier pourvue d'un revêtement à base de zinc-aluminium présentant une ductilité améliorée.

(73) Titulaire: **GALVALANGE S.A.R.L.
Zone Industrielle Wolser
L-3401 Dudelange (LU)**

(72) Inventeur: **De Cooman Bruno Charles
Fortlaan 67
B-9000 Gand (BE)**

**Feron Stéphane
Trixhelette 90
B-4537 Verlainne (BE)**

**Fiorucci Maurizio
47, rue Henri Lück
L-3737 Rumelange (LU)**

**Kuhn Marc
19, Am Bockelsfeld
L-4397 Pontpierre (LU)**

**Laux André
7, rue Ry Boissaux
L-3430 Dudelange (LU)**

(74) Mandataire: **Freylinger, Ernest T., Armand Schmitt et/ou Pierre Kihn
c/o Office de Brevets Ernest T. Freylinger
321, route d'Arion
Boîte Postale 48
L-8001 Strassen (LU)**

Brevet N° **88554**
 du 09 novembre 1994
 Titre délivré



Monsieur le Ministre de l'Économie
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

(1)

I. Requête

La Société dite: GALVALANGE S.à.r.l., Zone Industrielle (2)
 Wolser, B.P.92, L-3401 Dudelange/Luxembourg

Représentée par: MM. Ernest T. FREYLINGER, Armand SCHMITT et/ou
 Pierre KIHN, OFFICE DE BREVETS ERNEST T. FREYLINGER, B.P.48,
 321, route d'Arlon, L-8001 Strassen/Luxembourg (3)

dépose(nt) ce neuf novembre mil neuf cent quatre-vingt-quatorze (4)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: (5)
"Tôle en acier pourvue d'un revêtement à base de zinc-
 aluminium présentant une ductilité améliorée"

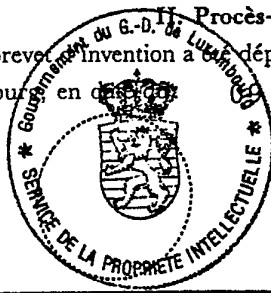
2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;
 3. 2 (deux) planches de dessin, en trois exemplaires;
 4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 09.11.1994 ;
 5. la délégation de pouvoir, datée de Dudelange le 16.11.1994 ;
 6. le document d'ayant cause (autorisation) du ;
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Bruno Charles DE COOMAN, Fortlaan 67, B-9000 Gand/Belgique
Stéphane FERON, Trixelette 90, B-4537 Verlaine/Belgique
Maurizio FIORUCCI, 47, rue Henri Lück, L-3737 Rumelange/Luxembourg
Marc KUHN, 19, Am Bockelsfeld, L-4397 Pontpierre/Luxembourg
André LAUX, 7, rue Ry Boissaux, L-3430 Dudelange/Luxembourg

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
 déposée(s) en (8)
 le (9) /
 sous le N° (10) /
 au nom de (11) /
 élit(élient) domicile pour lui(eux) et, si désigné, pour son(leur) mandataire, à Luxembourg
321, route d'Arlon, B.P.48, L-8001 Strassen/Luxembourg (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmen-
 tionnées, avec ajournement de la délivrance et de la publication à 18 (dix-huit) mois. (13)

Un des XXXXXXXXXX / mandataire(s): [Signature] (14)

C23C 2/12
 C23C 2/28



Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du 09 novembre 1994

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie,
 p.d.
 Le chef du service de la propriété intellectuelle.

A 68089

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT
 (1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No ... de ... "ou" Demande d'engagement de la procédure nationale de délivrance d'un brevet luxembourgeois sur le fondement de la demande internationale déposée le ... (No ...) et publiée le ... (No ...)"; (2) inscrire le nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou le dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire le nom, prénom, adresse du mandataire agréé, coassé en propriété industrielle ou avocat, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu; "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication " (voir désignation séparée (suivra) ", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner"; lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile réel ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

P-ARB-52/LU

En

Du

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de :

GALVALANGE S.à.r.l.
Zone Industrielle Wolser
B.P.92
L-3401 DUDELANGE

pour: "Tôle en acier pourvue d'un revêtement à base de zinc-
aluminium présentant une ductilité améliorée"

**TOLE EN ACIER POURVUE D'UN REVETEMENT A BASE DE ZINC-
ALUMINIUM PRESENTANT UNE DUCTILITE AMELIOREE**

5 La présente invention concerne une tôle en acier pourvue d'un revêtement à base d'un alliage hypereutectique de zinc-aluminium, qui présente une ductilité améliorée.

10 Les tôles en acier pourvues d'un revêtement métallique sont généralement produites en continu, par immersion de la tôle dans un bain fondu de l'alliage du revêtement désiré.

15 Dans le cadre de cette technique, on utilise couramment des alliages de zinc-aluminium à base de zinc contenant typiquement, en poids, outre le zinc, 55% d'aluminium et 1,6% de silicium. Ces alliages combinent la haute résistance à la corrosion de l'aluminium et la protection cathodique assurée par le zinc.

20 Il est cependant apparu que ce revêtement connu présente de graves défauts d'adhérence et de ductilité lorsqu'il est soumis à des flexions ou à des profilages, fréquemment imposés aux panneaux destinés notamment à la construction ou à la fabrication d'électro-ménagers. Ces défauts conduisent à la fissuration du revêtement, les fissures formées pouvant quelquefois mener à l'écaillage et même à la pelade du revêtement. Ces fissures sont très gênantes dans le cas d'une mise en peinture des tôles revêtues car elles sont à l'origine de cloques. C'est pourquoi ce type d'application est actuellement réservé à des revêtements plus ductiles tels que le GALFAN[®] ou le galvanisé CRACK-FREE[®] mais qui sont beaucoup moins résistants à la corrosion.

30 On a déjà cherché à remédier à ces inconvénients au moyen de traitements thermiques spécifiques. On a notamment proposé d'effectuer un post recuit à 150°C pendant 24 heures. Ces traitements diminuent très sensiblement la tendance à la fissuration de l'aluzinc lors d'une déformation. Cependant les solutions de chromate utilisées généralement pour la passivation de l'aluzinc se détériorent lors du post recuit et ne confèrent plus la résistance à la formation de rouille noire lors du transport et du stockage des tôles aluzinc dans des conditions défavorables.

40 Le but de la présente invention est de proposer une tôle en acier pourvue d'un revêtement à base de zinc-aluminium qui ne présente plus les inconvénients précités, c'est-à-dire une tôle revêtue aluzinc qui possède une excellente ductilité tout en conservant une bonne résistance à la formation de rouille noire.

Ce problème est résolu par une tôle en acier pourvue d'un revêtement à base d'un alliage hypereutectique de zinc-aluminium, caractérisée en ce que la passivation du

revêtement est assurée par un produit filmogène et suivie d'un traitement de post-recuit.

5 Avantageusement, la présente invention s'applique à des revêtements appliqués au trempé sur une bande d'acier en continu et dont la composition en poids est de préférence de 55% d'aluminium, 1,6% de silicium, le reste étant du zinc. La tôle ainsi revêtue est passivée par application sur "chemcoater" ou par arrosage et essorage d'un revêtement organique dont l'épaisseur à sec est d'environ 1 micromètre et qui est constitué d'une suspension aqueuse de chromates et d'un polymère ou d'un mélange de polymères tel que l'acrylique. La tôle revêtue et passivée subit ensuite un post recuit qui va lui conférer ses bonnes propriétés de ductilité. Ce post recuit consiste à maintenir la tôle revêtue à une température comprise entre 120° et 200°C pendant au moins 24 heures, suivi d'un refroidissement lent de maximum 0,5°C/min. Idéalement la température sera maintenue à 150°C.

20 Une autre alternative à suivre, consiste à utiliser pour le revêtement au trempé, un alliage à base de zinc avec une teneur en aluminium d'environ 55% en poids, en silicium de 1 à 2% en poids, une teneur en strontium comprise entre 0.005% et 0.050% en poids et une teneur en vanadium comprise entre 0.01% et 0.075% en poids. Comme décrit dans le brevet luxembourgeois LU 87916, l'ajout de strontium et de vanadium dans l'aluzinc classique permet également d'améliorer sa ductilité par modification de la structure de l'intermétallique (plus fine et plus régulière). Ce revêtement est commercialisé sous le nom ALUZINC®-plus. Cette ductilité sera encore accrue par le post recuit effectué après la passivation du revêtement par un produit filmogène tel que préconisé par la présente invention.

30 L'avantage de la présente invention réside dans le fait que le produit filmogène utilisé pour la passivation n'est pas dégradé lors du post recuit à 150°C, et permet donc d'avoir à la fois une excellente ductilité et une bonne résistance à la rouille noire. En outre le produit filmogène apporte une certaine lubrification à sec au revêtement.

35 L'amélioration de la ductilité des revêtements aluzinc et ALUZINC®-plus caractéristique de la présente invention est illustrée par les figures annexées.

40 La figure 1 montre des images de microscopie électronique, réalisées à la même échelle, de la surface, après essai de pliage à bloc, de tôles revêtues, l'une d'un revêtement aluzinc classique, l'autre d'un revêtement ALUZINC®-plus amélioré suivant la présente invention.

La figure 2 est un tableau de valeurs mesurées, traduisant l'amélioration de la ductilité du revêtement.

Lors des essais, quatre revêtements aluzinc ont été considérés :

- 5 - revêtement aluzinc classique de composition nominale consistant, en poids en 55% d'aluminium, 1,6% de silicium, le reste étant du zinc (noté revêtement A)
- revêtement A passivé par un produit filmogène et post recuit à 150°C pendant 24 heures comme préconisé par la présente invention (noté revêtement B)
- 10 - revêtement ALUZINC[®]-plus de composition nominale consistant, en poids en 54% d'aluminium, 1,9% de silicium, 250 ppm de strontium, 350 ppm de vanadium, le reste étant du zinc (noté revêtement C)
- revêtement C passivé par un produit filmogène et post recuit à 150°C pendant 24 heures comme préconisé par la présente invention (noté revêtement D)

15

Les échantillons de tôle examinés ont été prélevés dans des bandes d'acier de diverses épaisseurs comprises entre 0,6 et 1,5 mm. Les revêtements, aluzinc et ALUZINC[®]-plus ont été déposés dans une installation industrielle fonctionnant dans des conditions normales ; leur épaisseur était de l'ordre de 20 microns.

20

Dans la figure 1, la photo (a) montre l'aspect des fissures obtenues sur une tôle aluzinc classique après pliage à bloc ainsi qu'un mapping de l'acier mis à nu par la fissuration. La photo (b) correspond à la tôle ALUZINC[®]-plus à ductilité améliorée suivant la présente invention. Dans le test de pliage à bloc, un échantillon de 80x80 mm est plié à l'aide d'un étai autour d'un axe géométrique qui est perpendiculaire au sens du laminage de la tôle. Le pliage est ensuite achevé sous une presse hydraulique qui assure que, pour des tôles d'épaisseur entre 0,4 et 1,5 mm, le diamètre de pliage réel est proche ou égal à 0,5 mm.

25

30 La résistance à la fissuration est nettement améliorée dans le cas de l'ALUZINC[®]-plus passivé et post recuit, il s'ensuit une surface d'acier mise à nu négligeable et donc une très bonne résistance à la corrosion de la tôle revêtue après déformation.

35

Dans le tableau de la figure 2, on a rassemblé les résultats d'essais de pliage à bloc effectués avec des échantillons des 4 types de revêtement aluzinc décrits précédemment. Les valeurs données sont la largeur accumulée des fissures mesurées sur coupe et correspondent au pourcentage de la surface mise à nu par les fissures en fonction du type de revêtement et de l'épaisseur de tôle.

40

Ces résultats mettent en évidence une nette diminution, de l'ordre d'un facteur 10 pour les tôles minces et d'un facteur 5 pour les tôles épaisses, de la tendance à la fissuration des revêtements modifiés suivant la présente invention. Une telle diminution de la tendance à la fissuration traduit une augmentation

correspondante de la ductilité du revêtement. Celle-ci entraîne à son tour une amélioration de l'aptitude à la déformation des produits revêtus, en particulier par emboutissage. Par contre le passage de l'aluzinc classique à l'ALUZINC[®] plus ne permet qu'une amélioration de 25 à 30% de la tendance à la fissuration.

5

Les revêtements aluzinc passivés par produit filmogène et post recuits selon la présente invention permettent l'emboutissage à sec dans des conditions extrêmes de déformation, pour lesquelles l'emboutissage avec revêtement conventionnel, même lubrifié, est impossible ou insatisfaisant. Les tôles aluzinc passivées par produit filmogène et post recuites peuvent être facilement mise en peinture, après l'emboutissage, en évitant l'étape de dégraissage.

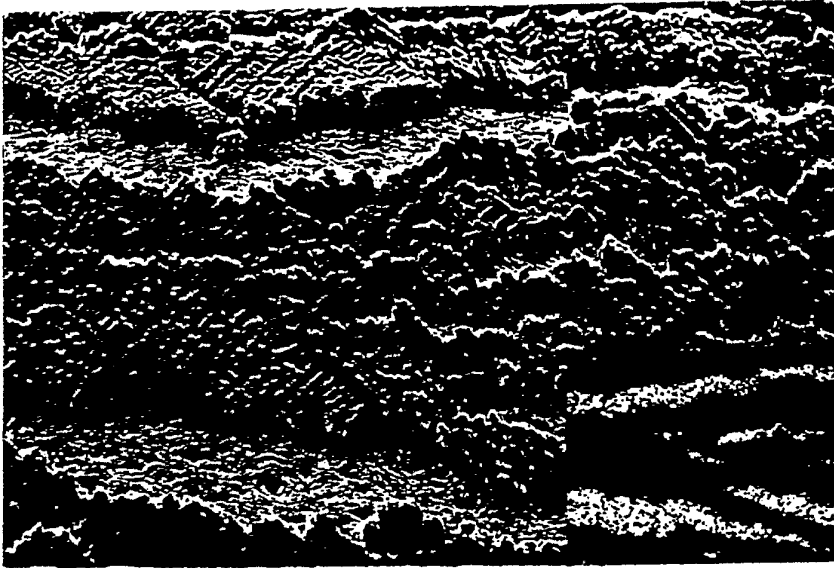
10

La présente invention permet donc d'envisager l'utilisation de tôles aluzinc, très résistantes à la corrosion, pour les applications demandant un profilage ou une quelconque déformation sévère, suivi éventuellement d'une mise en peinture, tels que les électro-ménagers, accessoires pour l'automobile,...

15

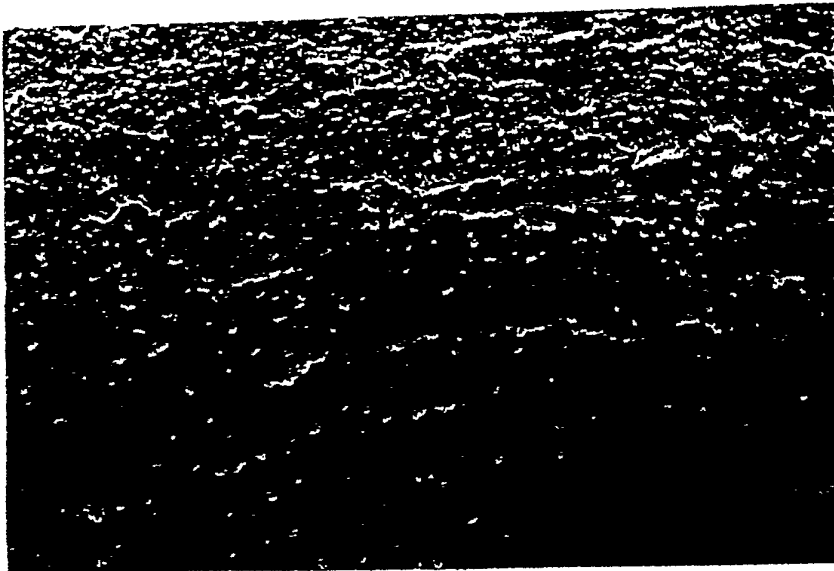
REVENDEICATIONS

- 5 1. Tôle en acier pourvue d'un revêtement à base d'un alliage hypereutectique de zinc-aluminium, caractérisée en ce que la passivation du revêtement est assurée par un produit filmogène et suivie d'un traitement de post-recuit.
- 10 2. Tôle en acier suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le revêtement à base d'un alliage hypereutectique de zinc-aluminium contient de 1% à 2% en poids de silicium ainsi qu'éventuellement de 0.005% à 0.050% en poids de strontium et de 0.01% à 0.075% en poids de vanadium.
- 15 3. Tôle en acier suivant la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit filmogène assurant la passivation du revêtement est à base d'une suspension aqueuse de chromates et d'un ou de plusieurs polymères.
- 20 4. Tôle en acier suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que le traitement de post-recuit s'effectue à une température comprise entre 120° et 200°C pendant 24 heures et est suivi d'un refroidissement lent de maximum 0,5°C/min.



100:1

(a)



100:1

(b)

Figure 1

	épaisseur tôle	revêtement A	revêtement B	revêtement C	revêtement D
5	0,6 mm	27,1	2,5	20,7	1,3
	0,8 mm	29,2	3,5	22	2,0
	1,0 mm	32	4,7	22,5	3,2
	1,5 mm	33,4	6,1	23	4,8

10

Figure 2