[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 28/00
C23C 2/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03821783.X

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1681966A

[22] 申请日 2003.8.4 [21] 申请号 03821783.X
[30] 优先权
[32] 2002. 8. 5 [33] FR [31] 02/09952
[86] 国际申请 PCT/FR2003/002457 2003.8.4
[87] 国际公布 WO2004/015169 法 2004.2.19
[85] 进入国家阶段日期 2005.3.14
[71] 申请人 于西纳公司
地址 法国皮托
[72] 发明人 P·乔奎特 D·查雷克斯

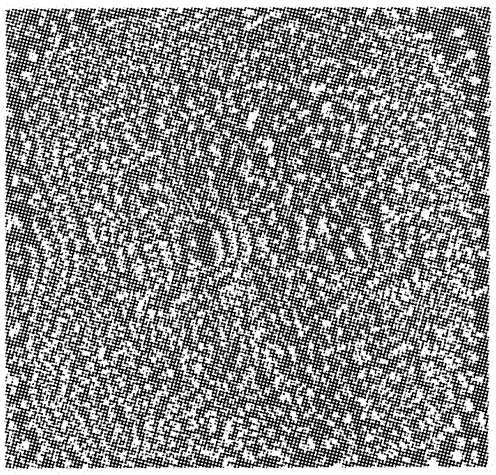
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 金属材料表面的涂布方法，用于实施该方法的设备以及如此获得的产品

[57] 摘要

本发明涉及用于涂布具有结晶组织的金属材料的表面的方法，根据该方法，所述材料首先用熔点等于 T_f 且厚度小于或等于 2.5μm 的金属或金属合金层涂布，其特征在于：使用快速加热装置对所述第一涂层进行热处理，以使所述第一涂层的表面温度达到 $0.8T_f - T_f$；并且沉积基于金属或金属合金的第二涂层，其厚度小于或等于 1μm。本发明还涉及用于实施所述方法的设备，以及如此获得的金属材料。



ISSN1008-4274

1.用于涂布具有结晶组织的金属材料的表面的方法，根据该方法，所述材料首先用熔点等于 T_f 且厚度小于或等于 2.5μm 的金属或金属合金层涂布，其特征在于：

- 使用快速加热装置对所述第一涂层进行热处理，以使所述第一涂层的表面温度达到 $0.8T_f$-T_f；

- 并且沉积基于金属或金属合金的第二涂层，其厚度小于或等于 1μm。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述第一和第二涂层具有小于或等于 700°C 的熔点。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所述第一和第二涂层由相同的材料构成。

4. 权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于随后在所述第二涂层上沉积透明无机薄膜。

5. 权利要求 1-4 之一的方法，其特征在于所述待涂布的金属材料是碳素钢。

6. 权利要求 1-4 之一的方法，其特征在于所述待涂布的金属材料是不锈钢。

7. 权利要求 1-4 之一的方法，其特征在于所述待涂布的金属材料是铝或其合金中的一种。

8. 权利要求 1-7 之一的方法，其特征在于所述第一涂层通过电沉积产生。

9. 权利要求 1-7 之一的方法，其特征在于所述第一涂层通过真空沉积法产生。

10. 权利要求 1-9 之一的方法，其特征在于所述快速加热装置是红外线加热设备。

11. 权利要求 1-9 之一的方法，其特征在于所述快速加热装置是感应加热设备。

12. 权利要求 1-9 之一的方法，其特征在于所述快速加热装置是利用非反应性气体的等离子体放电设备。

13. 权利要求 1-9 之一的方法，其特征在于所述快速加热装置是利用非反应性气体的离子轰击设备。

14. 权利要求 1-13 之一的方法，其特征在于所述第二涂层通过电沉积产生。

15. 权利要求 1-13 之一的方法，其特征在于所述第二涂层通过真空沉积法产生。

16. 权利要求 4-15 之一的方法，其特征在于使用反应性等离子体沉积方法来沉积所述透明无机薄膜。

17. 权利要求 1-16 之一的方法，其特征在于所述第一和/或第二涂层由锡构成。

18. 权利要求 1-17 之一的方法，其特征在于所述第一和/或第二涂层由铝构成。

19. 权利要求 1-18 之一的方法，其特征在于所述无机薄膜由金属氧化物或金属氧化物的混合物构成。

20. 权利要求 19 的方法，其特征在于所述一种或多种金属氧化物选自奥氏体不锈钢、铬、钛、硅、锌、锡的氧化物。

21. 权利要求 1-20 之一的方法，其特征在于金属材料是传送的带状形式，并且该方法的不同步骤通过在传送带的路径上依次配置的装置来连续进行。

22. 用于涂布带状金属材料的设备，其特征在于它包括用于传送所述带的装置，和依次配置在所述带的路径上的下述装置：

- 第一装置，用于对所述带涂布熔点等于 T_f 的金属或金属合金层；
- 用于快速加热所述带的装置，该装置可使所述层的表面温度达到 $0.8T_f$-T_f；和
- 第二装置，用于对所述带涂布金属或金属合金层。

23. 权利要求 22 的设备，其特征在于在用于对所述带涂布金属或金属合金层的第二装置的下游，该设备可包括用于对所述带涂布透明

无机薄膜的装置。

24. 金属材料，其特征在于在其表面的至少之一上，它包括具有三维视觉效果的金属涂层，所述涂层直接在所述材料的表面上形成。

25. 权利要求 24 的金属材料，其特征在于它通过权利要求 1-21 之一的方法制备。

金属材料表面的涂布方法，用于实施该方法的设备以及如此获得的产品

本发明涉及金属表面的涂布。更具体地，本发明涉及金属材料表面的涂布处理，以赋予其三维视觉效果。

这种视觉效果可利用全息图来获得，该全息图是通过利用两束激光束在光敏载体上记录和再现图象而获得的，所述光敏载体能够记录高对比的光干涉。这类载体例如是热塑性薄膜、光敏聚合物、光敏性薄膜等。

为了在金属表面上获得三维视觉效果，目前只知道通过粘合或共层压（colaminage）而将上述类型的光敏载体施用到所述表面上。钢或铝的金属包装的装饰优选使用这项技术，其缺点是，对于冶金企业来说，需要提供光敏载体的外部供应商的介入。而且，在粘合或共层压之后所述包装进行处理和操作的过程中，载体有可能与包装分离或者被损坏。

本发明的目的是提供一种方法，该方法可在金属材料表面上获得三维视觉效果，而不必在所述表面上施用光敏载体。

为此，本发明的目的是提供用于涂布具有结晶组织的金属材料的表面的方法，根据该方法，所述材料首先用熔点等于 T_f 且厚度小于或等于 2.5μm 的金属或金属合金层涂布，其特征在于：

- 使用快速加热装置对所述第一涂层进行热处理，以使所述第一涂层的表面温度达到 $0.8T_f$-T_f；

- 并且沉积基于金属或金属合金的第二涂层，其厚度小于或等于 1μm。

根据该方法的一个变化形式，所述第一和第二涂层具有小于或等于 700°C 的熔点。

所述第一和第二涂层可由相同的材料构成。

根据该方法的一个变化形式，随后在所述第二涂层上沉积透明无机薄膜。

待涂布的所述金属材料可以是碳素钢、不锈钢、或铝或其合金中的一种。

所述第一涂层可优选地通过电沉积或者通过真空沉积法产生。

所述快速加热装置可优选地是红外线加热设备、感应加热设备、利用非反应性气体的等离子体放电设备或者利用非反应性气体的离子轰击设备。

所述第二涂层可优选地通过电沉积或者通过真空沉积法产生。

可使用反应性等离子体沉积法来沉积所述透明无机薄膜。

所述第一和第二涂层各自由锡和/或铝构成。

所述无机薄膜可由金属氧化物或金属氧化物的混合物构成，优选选自下述物质的氧化物：奥氏体不锈钢、铬、钛、硅、锌、锡。

金属材料可以是传送的带状形式，并且该方法的不同步骤可以通过在传送带的路径上依次配置的装置来连续进行。

本发明的目的还在于用于涂布带状金属材料的设备，其特征在于它包括用于传送所述带的装置，和依次配置在所述带的路径上的下述装置：

- 第一装置，用于对所述带涂布熔点等于 T_f 的金属或金属合金层；
- 用于快速加热所述带的装置，该装置可使所述层的表面温度达到 $0.8T_f$-T_f；和
- 第二装置，用于对所述带涂布金属或金属合金层。

在用于对所述带涂布金属或金属合金层的第二装置的下游，该设备可包括用于对所述带涂布透明无机薄膜的装置。

本发明还涉及金属材料，其特征在于在其表面的至少之一上，它包括具有三维视觉效果的金属涂层，所述涂层直接在该材料的表面上形成，并且其尤其是通过上述方法来实施的。

可以理解，本发明在于通过使用用于处理金属材料本身的表面的一系列操作来产生所希望的三维视觉效果。以此方式产生的多层涂层

不会与所述金属材料分离，并且可由制造这种基本材料的冶金企业来生产。所述涂层除了其美学性质外还具有很多技术优点，并且可以使金属材料制造商保持对装饰过程的完全控制。

通过参考附图阅读以下的描述可以更好地理解本发明，附图 1-6 示出了由本发明方法的不同变化形式所产生的各种涂层的外观。

原始材料是金属材料，如碳素钢、不锈钢、铝或者其合金之一等。它例如是板或卷绕带的形式。在后一种情况下，可通过退绕所述带并将其在设备上连续传送来执行将要描述的处理操作，其中在该设备中，在所述带的路径上依次配置可执行该处理操作的不同步骤的装置。为了实现所希望的美学效果，用作基底的金属材料需要具有结晶组织。

在进行沉积之前，采用本身已知的方式对所述材料的表面进行抛光，以除去任何表面污染。

该方法的第一步骤是沉积第一涂层，该涂层由优选具有大约 700°C 或更低的低熔点 T_f 的金属元素（例如锡或铝）或金属合金构成。该涂层应当具有小于或等于 2.5μm 的厚度。

有利地，它通过电沉积法或者通过真空沉积法产生。在可使用的真空沉积法中，可以提到的有真空蒸发、磁控管溅射、离子镀敷、自感应离子镀敷的已知常规方法。

该方法的第二步骤是热处理操作，该处理操作通过快速加热在第一涂层上进行，例如通过红外线灯、感应器、等离子体放电操作或者利用非反应性气体（如惰性气体）的离子轰击。所述热处理应当使第一涂层的表面温度达到 $0.8T_f$-T_f。为了使其实施的动力学能够与其对以大约 100m/mn 的速度传送的带的操作相容，T_f 优选为小于或等于 700°C。

该方法的第三步骤是沉积第二涂层，该第二涂层基于与第一涂层的材料相同或不同的金属元素或合金。该涂层的厚度不应超过 1μm。它可使用与第一涂层相同的方法产生。

优选地（但非必须地），该方法可包括在第二金属涂层上沉积透明无机薄膜的第四步骤。诸如奥氏体不锈钢、铬、钛、硅、锌、锡（并

不限于此）的氧化物或者它们的混合物这样的材料是特别合适的。这种透明无机沉积可通过已知用于此目的的任何方法来实施，使用反应性等离子体沉积的方法是特别合适的。如果所述膜的厚度小于或等于1μm，则可通过该无机薄膜的干涉效应产生有色涂层。根据沉积材料的折射指数，以此方式可以获得绿、黄、蓝、紫和红色。通常，该透明薄膜为在该方法的前三个步骤之后获得的三维外观的图案提供了额外深度的外观。

如上所述，在基底表面上的图案的外观需要该基底具有结晶组织。实际上，金属沉积的凝固图案的成核作用是以基底表面的优先位置为基准而发生的，该优先位置只在所述基底具有结晶组织时才存在。

所产生的图案尺寸取决于在该方法第二步骤期间所用的能量和涂层的厚度：该能量和/或该厚度越大，图案也越大。在该方法第一步骤期间使用低熔点（700°C或更低）金属或合金作为涂布材料可以使第二步骤期间涂层的冶金转化在一个非常短的时间内进行。已经提到的加热方法可以在尽可能短的时间内提供所需能量。

与使用施用到金属产品上的光敏载体产生三维视觉效果的方法相比，本发明方法具有很多优点。如上所述，它可以使金属产品制造商保持对该方法的完全控制。由于产生三维视觉效果的涂层在这种情况下是载体整体中的一部分，因此其在随后的处理和操作期间不可能脱落。而且，更特别地，如果该方法是使用全部四个步骤来实施的，则以此方式产生的涂层提高了基底的耐化妆品腐蚀性。该涂层还具有较高的耐紫外辐射性和耐温度性。其对于指痕的敏感性较小。其具有高表面硬度，这使其对划痕的敏感性较小。其易于清洗，并且对所含有的产品和其它机械荷载具有良好的承受力。最后，如果使用的涂布金属合适的话（如锡），则可以使该涂层与食品用途相容。

现在将描述用于实施本发明方法的各种实施例。它们是在200 x 200mm且厚度为0.7mm的软钢片上进行的。这些钢片预先按照常规方式湿法去除油渍（超声波搅拌的溶剂）。随后在真空反应器中对其进行基于氩等离子体的离子酸洗处理，该真空反应器随后被用于实施本

发明方法的各个不同步骤中。

实施例 1

在本发明方法的第一步骤中，在 10^{-3} 毫巴（0.1Pa）的压力下在氩气氛中通过磁控管溅射在钢片上涂布 0.8μm 的锡层。靶电流为 0.9A，且靶电压为 450V。锡的沉积速率为 0.25μm/min。

在本发明方法的第二步骤中，在 10^{-3} 毫巴（0.1Pa）的压力下使用氩等离子体对钢片进行热处理。给予氩离子的能量是 400eV，且钢片接受的离子量是 $4.7x10^{22}$Ar+离子/m^2。所述片作为阴极放置。使锡表面的温度达到大约 210°C。

在第三步骤中，在与第一涂层相同的实验条件下通过磁控管溅射沉积 0.4μm 的锡涂层。

在第四步骤中，通过等离子 CVD 沉积 0.1μm 厚的硅透明薄膜。所述沉积是在由六甲基二硅氧烷（HMDSO）和氧构成的气氛中在 10^{-3} 毫巴（0.1Pa）的压力下进行的，其中 HMDSO 和 O_2 的分压比为 1/10。所用电流的频率为 50kHz 且功率为 100W。沉积速率为 1.0μm/min.

使用这种方法获得了如图 1 所示的外观，该涂层具有耐腐蚀性和耐指痕性，它易于清洁并具有高表面硬度。它能够抵抗明显的机械、化学和热影响。

实施例 2

在与实施例 1 的前三个步骤相同的条件下涂布钢片。第四步骤在于通过钛靶的反应性磁控管溅射产生有色二氧化钛膜。该膜厚度为 0.05μm。产生该膜的条件是 P_{O2}/P_{Ar}=0.4 的 O_2/Ar 气氛，总压力为 5.10^{-3} 毫巴（10.5Pa），功率为 1.7kW。以此方式获得的涂层在图 2 中示出，其具有与实施例 1 的涂层类似的性质，另外还具有蓝色的外观（这归因于二氧化钛的折射指数（2.5））和二氧化钛特有的性质，即显著的化学惰性、在高温下的高稳定程度、有效的耐化学影响性、以及自清洁作用（这归因于其在紫外光的存在下降解含碳和氧的材料的催化作用）。

实施例 3

在与实施例 2 相同的条件下涂布软钢片，不同之处在于第一锡沉积层的厚度增加到 1.2μm，并增加在该方法第二步骤期间由第一锡层接受的离子数量。在这种情况下，该数量达到 $9.4x10^{22}$Ar+离子/m^2。使锡表面的温度达到大约 235°C。其结果可见图 3。

实施例 4

在与实施例 2 相同的条件下涂布软钢片，不同之处如实施例 3 一样，将第一层接受的离子数量增加到 $9.4x10^{22}$Ar+离子/m^2，并且二氧化钛薄膜的厚度增加到 0.08μm。其结果可见图 4。

需要指出，在第二处理步骤期间所用能量的增加导致图案的尺寸明显增加。

实施例 5

在与实施例 1 相同的条件下涂布该钢片，不同之处在于，对于第二步骤来说，使用两个红外线灯加热基底及其第一层，并且在第二锡层上没有沉积氧化物。因而只进行了该方法的前三个步骤，这些步骤是产生所希望的三维视觉效果必不可少的。锡层的加热是在具有温度调节为 200°C 的灯的炉中的静态加热，并且持续 8 分钟。其结果在图 5 中示出。

实施例 6

在 200x200mm 且厚度为 0.2mm 的非常薄的软钢片上涂布电沉积锡层，以产生通常用在食品领域中的“马口铁”片。随后在与实施例 2 相同的条件下进行本发明方法的第二和第三步骤。并未进行本发明任选的第四处理步骤。其结果在图 6 中示出。

实施例 7

在本发明方法的第一步骤中，在 10^{-3} 毫巴（0.1Pa）的压力下在氩气氛中通过磁控管溅射在钢片上涂布 0.6μm 的铝层。靶电流为 1.8A，且靶电压为 355V。铝沉积速率为 0.33μm/min。

在本发明方法的第二步骤中，在 10^{-3} 毫巴（0.1Pa）的压力下使用氩等离子体对钢片进行热处理。给予氩离子的能量是 280eV 且离子量是 $18.4x10^{22}$Ar+离子/m^2。所述片作为阴极放置。在该处理操作结束时，

使铝涂布的该片表面的温度达到615°C。

在第三步骤中，在与实施例1的第三步骤相同的条件下通过磁控管溅射沉积锡涂层。

在这些制备条件下，所产生的涂层的外观与图1相同。

实施例8

在与实施例3的前两个步骤相同的条件下在软钢片上涂布锡。在第三步骤中，通过磁控管溅射沉积铝涂层，其条件与实施例7的第一步骤所述条件相同，不同之处在于铝沉积的厚度为0.4μm。

在这些制备条件下，所产生的涂层的外观与图3的实施例的外观相同。

已经以一种非限制性地方式给出了形成基底和涂布其的各种层的材料的例子，以及形成它们的条件。本领域技术人员根据最终产品所希望的性能可以设想各种变化形式。

如果只希望在金属材料表面的一面或一些部分上出现三维视觉效果，则可以使用一个或多个遮挡物来保护材料，该遮挡物用来掩蔽在它们所经历的各种处理操作期间不涂布的区域。

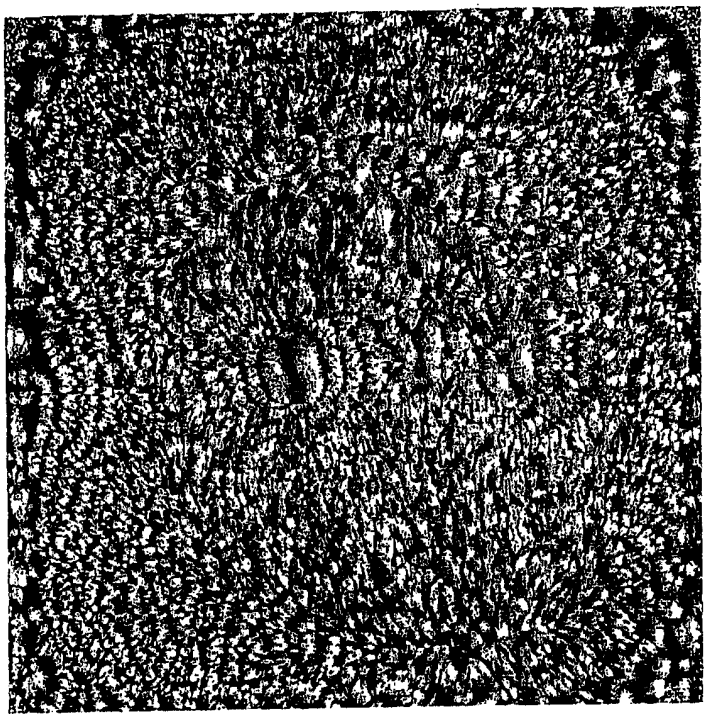


图1

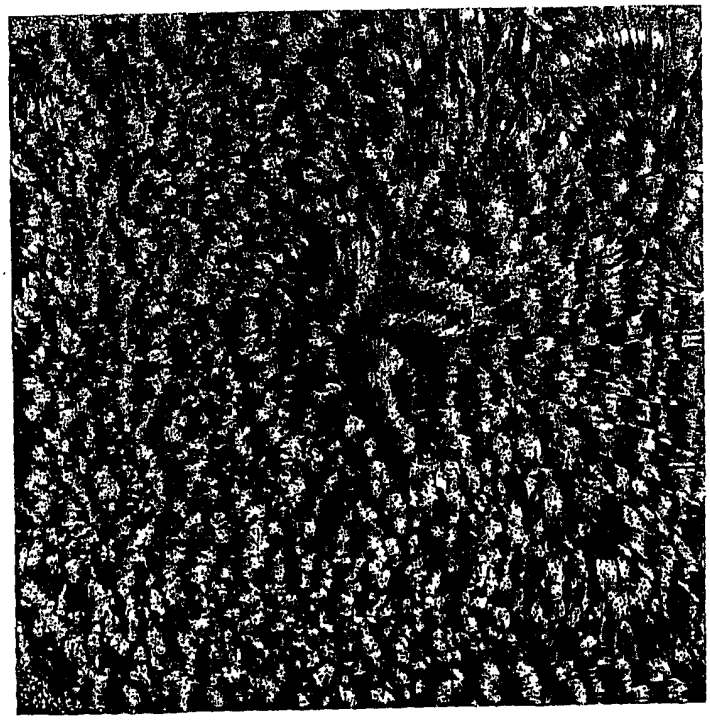


图2



图 3

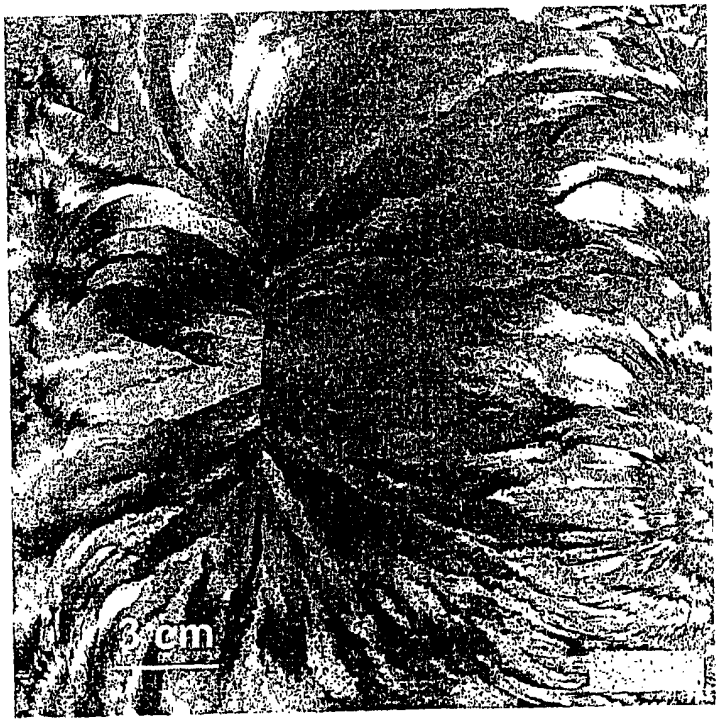


图 4

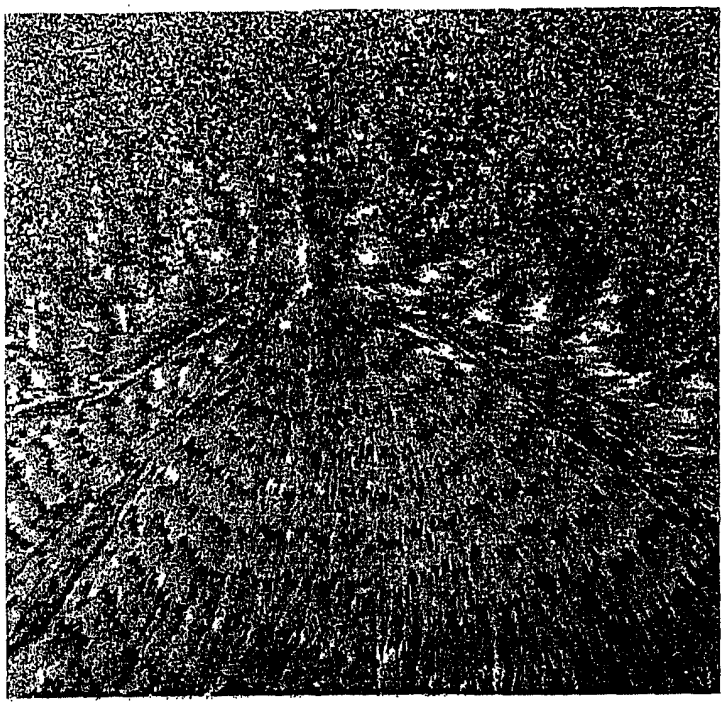


图5



图6