

(19)



(11)

EP 2 841 614 B2

(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Après la procédure d'opposition

(45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:
26.02.2025 Bulletin 2025/09

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C23C 2/06 ^(2006.01) **C23C 2/26** ^(2006.01)
B32B 15/08 ^(2006.01)

(45) Mention de la délivrance du brevet:
06.02.2019 Bulletin 2019/06

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C23C 2/06; C23C 2/26; C23C 2/29; C23C 28/321

(21) Numéro de dépôt: **13727381.9**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/IB2013/053283

(22) Date de dépôt: **25.04.2013**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2013/160868 (31.10.2013 Gazette 2013/44)

(54) **PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE TÔLE À REVÊTEMENTS ZNALMG COMPRENANT L'APPLICATION D'EFFORTS MÉCANIQUES SUR LES REVÊTEMENTS ET D'UN ADHÉSIF, TÔLE ET ASSEMBLAGE CORRESPONDANTS**

VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES ZNALMG-BESCHICHTETEN BLECHS, DAS DAS EINBRINGEN VON MECHANISCHEN KRÄFTEN AUF DAS BLECH UMFASST UND ENTSPRECHENDES BLECH

METHOD FOR MANUFACTURING A ZNALMG COATED SHEET COMPRISING THE APPLICATION OF MECHANICAL FORCES ON THE COATING AND CORRESPONDING SHEET

(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

(74) Mandataire: **Lavoix**
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **25.04.2012 PCT/FR2012/050914**

(56) Documents cités:
EP-B1- 0 700 452 WO-A1-2009/049836
DE-A1- 102005 005 858 JP-A- 2002 004 017
JP-A- 2005 206 870 JP-A- 2007 131 906
JP-A- H0 610 156 US-A1- 2011 008 644

(43) Date de publication de la demande:
04.03.2015 Bulletin 2015/10

(73) Titulaire: **ArcelorMittal**
1160 Luxembourg (LU)

• **DOW: "BETAMATE 1496V", DOW AUTOMOTIVE - TECHNICAL DATASHEET, 4 June 2007 (2007-06-04)**

(72) Inventeurs:
• **RICHARD, Joëlle**
60500 Chantilly (FR)
• **JACQUESON, Eric**
57050 Longeville Les Metz (FR)
• **LHERMEROUT, Audrey**
57000 Metz (FR)
• **FELTIN, Pascale**
57850 Saint Privat La Montagne (FR)
• **LEMAIRE, Jean-Michel**
60870 Villers Saint Paul (FR)
• **MATAIGNE, Jean-Michel**
60300 Senlis (FR)

• **MARGOT VLOT ET AL: "Magizinc® (ZnAlMg) Coatings versus galvanized Authors MAGIZINC® (ZnAlMg) COATINGS VERSUS GALVANNEALED", TATA STEEL EUROPE, 4 May 2011 (2011-05-04), Retrieved from the Internet <URL:- [http://www.tatasteelaautomotive.com/static_files/StaticFiles/Automotive/MagiZinc\(ZnAlMg\)coatingsversusGalvanizedFinal.pdf](http://www.tatasteelaautomotive.com/static_files/StaticFiles/Automotive/MagiZinc(ZnAlMg)coatingsversusGalvanizedFinal.pdf)>**
• **C.K. RIENER ET AL.: "Nano-characterisation of the surface of HDG ZnAlMg coated steel sheets", PROCEEDINGS / 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZINC AND ZINC ALLOY COATED STEEL SHEET, 21 June 2011 (2011-06-21) - 24 June 2011 (2011-06-24), pages 1 - 10**

EP 2 841 614 B2

- HABENICK G.: "Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen", 2009, SPRINGER, Berlin Heidelberg, article "13 Kleben Metallischer Werkstoffe", pages: 637 - 640
- SINA EBNEAJJAD: "Handbook of Adhesives and surface preparation. Technology, Applications and Manufacturing", 2011, ELSEVIER, ISBN: 978-1-4377-4461-3, article "6. Surface preparation of metals", pages: 83, 102 - 103
- ANONYMOUS: "Charakteristische Merkmale 095 - Schmelztauchveredeltes Band und Blech", STAHL - MERKBLATT, 2010, Düsseldorf, pages 1 - 56
- STAHLINSTITUTS VDEH: "Kontinuierlich schmelztauchveredelte Flacherzeugnisse aus Stahl - Zink-Magnesium-Oberzüge Technische Lieferbedingungen", STAHL-EISEN-WERKSTOFFBLÄTTER (SEW) DES STAHLINSTITUTS VDEH, August 2010 (2010-08-01), pages 1 - 11
- BROCK ET AL.: "Lehrbuch der Lacktechnologie", 1998, VINCENTZ - VERLAG, article "Epoxyd-Systeme", pages: 75 - 82
- RANDALL G. SCHMIDT ET AL.: "Epoxy Adhesion to Metals", EPOXY RESINS AND COMPOSITES II, vol. 75, 1986, Berlin , Heidelberg, pages 33 - 71, ISBN: 978-3-540-15825-7
- Galvanneal - Differences from Galvanize" GalvInfoNote 1 3 de janvier 2009. GalvInfo Center
- ISO 17212. "Second edition 15-02-2012
- R Sierlinger et al., "Joinability of Thin SteelSheets with new Zinc-Alloy Coatings" dans "Future trends in steel development, processing technologies and applications". Proceedings of the 3rd International Conference on Steel in Cars and Trucks, June 2011, Autriche
- Safety Data Sheet BONDERITE M-NT 1456 known asGranodme 1456", Fiche technique,Henkel, impnmele 11 avril 2023
- European standard EN 1179. "Zinc an [sic] zincalloys - Primary zinc", May 2003

Description

[0001] La présente invention est relative à une tôle comprenant un substrat en acier présentant deux faces revêtues chacune par un revêtement métallique comprenant du zinc, du magnésium et de l'aluminium.

[0002] De telles tôles sont plus particulièrement destinées à la fabrication de pièces pour l'industrie automobile, sans pour autant y être limitées.

[0003] Les revêtements métalliques comprenant essentiellement du zinc et de l'aluminium en faible proportion (typiquement de l'ordre de 0,1% en poids) sont traditionnellement utilisés pour leur bonne protection contre la corrosion. Ces revêtements métalliques sont à présent concurrencés notamment par les revêtements comprenant du zinc, du magnésium et de l'aluminium.

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

[0005] US 2011/0008644 divulgue un procédé de préparation de tôles à revêtements ZnAlMg et l'assemblage avec une deuxième tôle moyennant un adhésif.

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

[0007] Dans l'industrie automobile notamment, les tôles sont fréquemment assemblées au moyen d'adhésifs pour la réalisation de certaines parties des véhicules, telles que, par exemple, des seuils de porte.

[0008] Ces adhésifs sont choisis parmi les adhésifs structuraux, structuraux renforcés (par exemple de type « crash ») ou semi-structuraux, des mastics d'étanchéité ou encore des mastics de calage qui sont de natures chimiques variées, telles que époxy, polyuréthane ou caoutchouc.

[0009] Dans l'industrie automobile, l'association d'une tôle avec un adhésif est habituellement évaluée au moyen d'un test de traction sur une éprouvette formée de deux languettes de la tôle, ces languettes étant collées sur une partie de leur surface par l'adhésif.

[0010] A cette occasion, on évalue d'une part l'adhérence de l'adhésif sur la tôle par la mesure de la contrainte de traction à la rupture et d'autre part la compatibilité de l'adhésif et de la tôle par détermination visuelle de la nature de la rupture.

[0011] On peut à cette occasion observer principalement trois types, ou faciès, de rupture :

- la rupture cohésive, lorsque la rupture a lieu dans l'épaisseur de l'adhésif,
- la rupture adhésive (voir figure 5), lorsque la rupture a lieu à une des interfaces entre les languettes et l'adhésif,
- la rupture cohésive superficielle (voir figure 6), lorsque la rupture a lieu dans l'adhésif au voisinage d'une interface entre les languettes et l'adhésif.

[0012] Dans l'industrie automobile, on cherche à éviter les ruptures adhésives qui traduisent une mauvaise compatibilité de l'adhésif avec la tôle.

[0013] Or, les tests de traction font apparaître des ruptures très majoritairement adhésives lors de l'utilisation de certains adhésifs habituels pour l'industrie automobile sur les tôles à revêtements ZnAlMg. On peut ainsi observer jusqu'à 100% de rupture adhésives avec certains revêtements ZnAlMg et certains adhésifs.

[0014] De telles proportions de rupture adhésive ne sont pas acceptables pour les constructeurs automobiles, ce qui pourrait limiter l'usage de ces nouveaux revêtements ZnAlMg pour certaines applications.

[0015] Un but de l'invention est de donc de proposer un procédé de réalisation d'une tôle à revêtements ZnAlMg qui présente une meilleure compatibilité avec les adhésifs et limite donc les risques de rupture adhésive.

[0016] A cet effet, l'invention a pour premier objet un procédé selon la revendication 1.

[0017] Le procédé peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 11, prises isolément ou en combinaison.

[0018] L'invention a également pour objet un assemblage selon la revendication 12.

[0019] 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 obtenue par un procédé selon l'invention, et
- les figures 2 et 3 montrent des résultats d'analyse par spectroscopie XPS des surfaces extérieures des revêtements métalliques,
- la figure 4 est une vue schématique illustrant une éprouvette utilisée pour un test de traction ;
- les figures 5 et 6 sont des clichés montrant respectivement une rupture cohésive superficielle et une rupture adhésive.

[0020] 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.

[0021] On observera que les épaisseurs relatives du substrat 3 et des revêtements 7 le recouvrant n'ont pas été respectées sur la figure 1 afin de faciliter la représentation.

[0022] Les revêtements 7 présents sur les deux faces 5 sont analogues et un seul sera décrit en détail par la suite.

[0023] Le revêtement 7 présente généralement une épaisseur inférieure ou égale à 25 μm et vise de manière classique à protéger le substrat 3 contre la corrosion.

[0024] Le revêtement 7 comprend du zinc, de l'aluminium et du magnésium. Selon l'invention, chaque revêtement 7 comprend entre 0,1 et 10% en poids de magnésium et entre 0,7 et 6% en poids d'aluminium.

[0025] De préférence encore, le revêtement 7 comprend plus de 0,3% en poids de magnésium voire entre 0,3% et 4% en poids de magnésium et/ou entre 1 et 6% en poids d'aluminium.

[0026] De préférence, le rapport massique Mg/Al entre le magnésium et l'aluminium dans le revêtement 7 est inférieur ou égal à 1, voir strictement inférieur à 1, voire strictement inférieur à 0,9.

[0027] Pour réaliser la tôle 1, on peut par exemple procéder comme suit.

[0028] 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 trempé à chaud.

[0029] 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 de chacun des éléments optionnels d'addition tels que Si, Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr ou Bi.

[0030] Ces différents éléments 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 5% en poids et généralement comprise entre 2 et 4% en poids.

[0031] 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. On laisse ensuite refroidir les revêtements 7 de façon contrôlée.

[0032] La bande ainsi traitée peut ensuite être soumise à une étape dite de skin-pass qui permet de l'écrouir de sorte à effacer le palier d'élasticité, à fixer les caractéristiques mécaniques et à lui conférer une rugosité adaptée aux opérations ultérieures que la tôle doit subir.

[0033] Le moyen de réglage de l'opération de skin-pass est le taux d'allongement qui doit être suffisant pour atteindre les objectifs et minimum pour conserver la capacité de déformation ultérieure. Le taux d'allongement est habituellement compris entre 0,3 à 3%, et préférence entre 0,3 et 2,2%.

[0034] La tôle 1 ainsi obtenue peut être bobinée avant d'être découpée, éventuellement mise en forme. La tôle 1 est assemblée avec d'autres tôles par des utilisateurs.

[0035] Elle peut, de manière classique, être huilée à des fins de protection temporaire.

[0036] Comme illustré schématiquement sur la figure 1, un adhésif 13 peut être appliqué localement sur une surface extérieure 15 d'un revêtement 7 pour permettre par exemple d'assembler la tôle 1 à une autre tôle et ainsi constituer une partie de véhicule automobile. L'adhésif 13 peut être tout type de colle ou de mastic utilisé de manière classique dans l'industrie automobile.

[0037] Des analyses par spectroscopie XPS (X ray Photoemission Spectroscopy) des surfaces extérieures 15 des revêtements 7 ont fait apparaître la présence prépondérante d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium, même lorsque les revêtements 7 ont des teneurs en aluminium et en magnésium similaires.

[0038] Pourtant, dans les revêtements habituels comprenant essentiellement du zinc et de l'aluminium en faible proportion, les surfaces extérieures des revêtements métalliques sont recouvertes d'une couche d'oxyde d'aluminium, malgré la teneur en aluminium très faible. Pour des teneurs similaires en magnésium et en aluminium, on se serait donc attendu à trouver de manière prépondérante de l'oxyde d'aluminium ou à tout le moins un mélange d'oxydes de magnésium et d'aluminium.

[0039] La spectroscopie XPS a aussi été employée pour mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présentes sur les surfaces extérieures 15. Il apparaît que ces couches ont une épaisseur de quelques nm.

[0040] On notera que ces analyses par spectroscopie XPS ont été effectuées sur des échantillons de tôles 1 qui n'avaient pas été soumis à des environnements corrosifs. La formation des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium est donc liée au dépôt des revêtements 7.

[0041] Les figures 2 et 3 illustrent respectivement les spectres des éléments pour les niveaux d'énergie C1s (courbe 17), O1s (courbe 19), Mg1s (courbe 21), Al2p (courbe 23) et Zn2p3 (courbe 25) lors d'une l'analyse par spectroscopie XPS. Les pourcentages atomiques correspondants sont portés en ordonnée et la profondeur d'analyse en abscisse.

[0042] L'échantillon analysé sur la figure 2 correspond à des revêtements 7 comprenant 3,7% en poids d'aluminium et 3% en poids de magnésium et soumis à une étape classique de skin-pass avec un taux d'allongement de 0,5% tandis que l'échantillon de la figure 3 n'a pas été soumis à une telle étape.

[0043] Sur ces deux échantillons, on peut estimer d'après les analyses par spectroscopie XPS que l'épaisseur des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium est d'environ 5 nm.

[0044] Il apparaît ainsi que ces couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium ne sont pas retirées par les étapes de skin-pass classiques, ni d'ailleurs par dégraissages alcalins classiques et les traitements de surface classiques.

[0045] Selon l'invention, le procédé de réalisation de la tôle 1 comprend au moins une étape d'altération, par application d'efforts mécaniques, de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium présentes sur les surfaces extérieures 15 des revêtements 7, avant éventuelle application ultérieure d'un adhésif 13.

[0046] De tels efforts mécaniques sont appliqués par une planeuse.

[0047] Ces efforts mécaniques peuvent avoir pour fonction d'altérer du fait de leur seule action des couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium.

[0048] La planeuse, qui se caractérise par l'application d'une déformation plastique par cintrage entre rouleaux, est réglée pour déformer la tôle qui la traverse suffisamment pour créer des fissures dans les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium.

[0049] L'application d'efforts mécaniques sur les surfaces extérieures 15 des revêtements métalliques 7 peut être combinée à l'application d'une solution acide ou l'application d'un dégraissage, par exemple à base d'une solution alcaline, sur les surfaces extérieures 15.

[0050] La solution acide a par exemple un pH compris entre 1 et 4, de préférence entre 1 et 3,5, de préférence entre 1 et 3, et de préférence encore entre 1 et 2. Cette solution peut comprendre par exemple de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

[0051] La durée d'application de la solution acide peut être comprise entre 0,2 s et 15 s, de préférence encore entre 0,5 s et 15 s, en fonction du pH de la solution, du moment et de la manière où elle est appliquée.

[0052] Cette solution peut être appliquée par immersion, aspersion ou tout autre système. La température de la solution peut par exemple être la température ambiante ou une toute autre température et des étapes ultérieures de rinçage et de séchage peuvent être utilisées.

[0053] Plus généralement, on peut altérer les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium en appliquant une solution acide et sans appliquer d'efforts mécaniques.

[0054] L'éventuelle étape de dégraissage a pour but de nettoyer les surfaces extérieures 15 et donc d'enlever les traces de salissure organique, de particules métalliques et de poussière.

[0055] De préférence, cette étape ne modifie pas la nature chimique des surfaces extérieures 15 à l'exception de l'altération d'une éventuelle couche d'oxyde/hydroxyde d'aluminium de surface. Ainsi, la solution employée pour cette étape de dégraissage est non-oxydante. On ne forme donc pas d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium sur les surfaces extérieures 15 lors de l'étape de dégraissage et plus généralement avant l'étape d'application de l'adhésif 13.

[0056] Si une étape de dégraissage est utilisée, elle intervient avant ou après l'étape d'application de la solution acide.

[0057] L'éventuelle étape de dégraissage et l'étape d'application de la solution acide interviennent avant une éventuelle étape de traitement de surface, c'est-à-dire une étape permettant de former sur les surfaces extérieures 15 des couches (non-représentées) améliorant la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence d'autres couches ultérieurement déposées sur les surfaces extérieures 15.

[0058] Une telle étape de traitement de surface comprend l'application sur les surfaces extérieures 15 d'une solution de traitement de surface qui réagit avec les surfaces extérieures 15 pour former les dites couches.

[0059] Dans certaines variantes, la solution de traitement de surface est une solution de conversion et les couches formées sont des couches de conversion. De préférence, la solution de conversion ne contient pas de chrome. Il peut ainsi s'agir d'une solution à base d'acide hexafluorotitanique ou hexafluorozirconique.

[0060] Dans le cas où l'application d'efforts mécaniques est combinée à l'application d'une solution acide, les efforts mécaniques seront appliqués de préférence avant la solution acide ou alors qu'elle est présente sur les surfaces extérieures 15 pour favoriser l'action de la solution acide.

[0061] Dans ce cas, les efforts mécaniques peuvent être moins intenses.

[0062] Dans une variante, l'étape d'application de la solution acide et l'étape de traitement de surface sont confondues.

[0063] Dans ce dernier cas, c'est la solution de traitement de surface employée qui est acide. Dans ce cas notamment, le pH peut être strictement supérieur à 3, notamment si la solution de traitement de surface est appliquée à une température supérieure à 30°C.

[0064] Afin d'illustrer l'invention, des tests de traction ont été réalisés et vont être décrits à titre d'exemple non limitatifs.

[0065] Comme illustré par la figure 4, chaque éprouvette 17 est préparée de la façon suivante. On découpe des languettes 29 dans la tôle 1 à évaluer. Ces languettes 29 ont des dimensions de 25 mm par 100 mm. On colle les languettes 29 par un joint 31 de l'adhésif BM1496V, qui est une colle dite « crash » à base d'époxy et commercialisée par la société Dow Automotive.

[0066] Cet adhésif a été sélectionné car c'est un des adhésifs conduisant le plus à des ruptures adhésives.

[0067] L'éprouvette 27 ainsi constituée est ensuite portée à 180°C et maintenue à cette dernière pendant 30 minutes.

[0068] L'essai de traction est ensuite réalisé à une température ambiante de 23°C en imposant une vitesse de traction de 10mm/min à une languette 29, parallèlement à celle-ci, tandis que l'autre languette 29 est fixée. L'essai est poursuivi jusqu'à la rupture de l'éprouvette 27.

[0069] A l'issue de l'essai, on note la contrainte maximale de traction et on évalue visuellement la nature de la rupture.

[0070] Les essais ont été réalisés avec une tôle 1 dont le substrat 3 est un acier IFHR 340 de 0,8 mm d'épaisseur recouvert de revêtements 7 comprenant 3,7% d'aluminium et 3% de magnésium, le reste étant constitué de zinc et des impuretés inhérentes au procédé. Ces revêtements présentent des épaisseurs d'environ 10 µm. La tôle 1 a également été préalablement huilée avec une huile Quaker 6130 et un grammage de 2,5g/m².

[0071] Comme illustré par le tableau 1 ci-dessous, les tôles 1 qui ont subi un traitement mécanique d'altération de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium favorisent l'apparition de ruptures cohésives superficielles, contrairement aux tôles de référence pour lesquelles seules des ruptures adhésives sont constatées.

[0072] La tôle 1 de référence n'avait subi aucun traitement mécanique d'altération de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium. La tôle 1 référencée test avait été soumise à une déformation plane par traction de 10%.

Tableau 1

	Référence	Test 1
Contrainte de traction à la rupture (en MPa)	15,5±0,1	24,2±0,3
Types de rupture	100% RA	25% RCS 75% RA

[0073] Cet effet est accru par l'application d'une solution acide, éventuellement en tant que traitement de surface, ou une étape de dégraissage.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'une tôle (1), le procédé comprenant au moins des étapes de:

- fourniture d'un substrat (3) en acier présentant deux faces (5) revêtues chacune par un revêtement métallique (7) obtenu par trempe du substrat (3) dans un bain et refroidissement, chaque revêtement métallique (7) comprenant du zinc, entre 0,7 et 6% en poids d'aluminium et entre 0,1 et 10% en poids de magnésium, puis
- altération, au moins par application d'efforts mécaniques appliqués par une planeuse sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7), de couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium formées sur les surfaces extérieures (15), les efforts mécaniques étant adaptés pour fissurer les couches d'oxyde de magnésium ou d'hydroxyde de magnésium formées sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7), puis
- application d'un adhésif (13) choisi parmi les adhésifs structuraux, structuraux renforcés ou semi-structuraux, les mastics d'étanchéité et les mastics de calage localement sur au moins une surface extérieure (15) d'un revêtement métallique (7),
- assemblage avec une deuxième tôle par l'intermédiaire de l'adhésif (13).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 0,3 et 10% en poids de magnésium, de préférence entre 0,3 et 4% en poids de magnésium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les revêtements métalliques (7) comprennent entre 1 et 6% en poids d'aluminium.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport massique entre le magnésium et l'aluminium dans les revêtements métalliques (7) est strictement inférieur ou égal à 1, de préférence strictement inférieur à 1, et de préférence strictement inférieur à 0,9.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant en outre, avant l'étape application de l'adhésif (13), une étape de dégraissage par application d'une solution alcaline sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant en outre, avant l'étape application de l'adhésif (13), une étape d'application d'une solution de traitement de surface sur les surfaces extérieures (15) des

revêtements métalliques (7) pour former sur les surfaces extérieures (15) des couches améliorant la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, le procédé comprenant en outre, avant l'étape application de l'adhésif (13), l'application d'une solution acide sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la solution acide est appliquée pendant une durée comprise entre 0,2 s et 15 s, de préférence entre 0,5 s et 15 s, sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7).

9. Procédé selon l'une des revendications 7 à 8, dans lequel la solution acide a un pH compris entre 1 et 4, notamment entre 1 et 3,5, typiquement entre 1 et 3, de préférence entre 1 et 2.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, dans lequel la solution acide est une solution de traitement de surface acide, de préférence une solution acide de conversion.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, dans lequel des efforts mécaniques sont appliqués sur les surfaces extérieures (15) des revêtements métalliques (7) avant application de la solution acide ou alors que la solution acide est présente sur les surfaces extérieures (15).

12. Assemblage d'une tôle (1) avec une deuxième tôle obtenu par un procédé selon l'une des revendications précédentes, ledit assemblage comprenant :

- une première tôle (1) présentant deux faces (5) revêtues chacune par un revêtement métallique (7) comprenant du zinc, de l'aluminium et du magnésium, les revêtements métalliques (7) comprenant entre 0,7 et 6% en poids d'aluminium et entre 0,1 et 10% en poids de magnésium,
- une deuxième tôle,

la première tôle (1) et la deuxième tôle (1) étant assemblées par l'intermédiaire d'un adhésif (13) choisi parmi les adhésifs structuraux, structuraux renforcés ou semi-structuraux, les mastics d'étanchéité et les mastics de calage, l'adhésif (13) étant appliqué localement sur au moins une surface extérieure (15) d'un revêtement (7) de la première tôle (1).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Blechs (1), das mindestens die Schritte umfasst:

- Liefern eines Substrats (3) aus Stahl, das zwei Seiten (5) aufweist, die jeweils mit einer Metallbeschichtung (7), die durch Eintauchen des Substrats (3) in ein Bad und durch Abkühlen erhalten wird, beschichtet sind, wobei jede Metallbeschichtung (7) Zink, zwischen 0,7 und 6 Gew.-% Aluminium und zwischen 0,1 und 10 Gew.-% Magnesium enthält, dann
- Verändern von Magnesiumoxid- oder Magnesiumhydroxidschichten, die auf den Außenflächen (15) gebildet sind, durch Aufbringen von mechanischen Kräften, die von einer Walzrichtvorrichtung auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) aufgebracht werden, wobei die mechanischen Kräfte angepasst sind, die Magnesiumoxid- oder Magnesiumhydroxidschichten, die auf den Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) gebildet sind, mit Rissen zu versehen, dann
- Aufbringen eines Klebemittels (13), ausgewählt aus Struktur-, verstärkten Struktur- oder Semistrukturklebstoffen, Dichtungsmassen und Versiegelungsmassen, lokal auf mindestens einer Außenfläche (15) einer Metallbeschichtung (7),
- Zusammenfügen mittels des Klebemittels (13) mit einem zweiten Blech.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Metallbeschichtung (7) zwischen 0,3 und 10 Gew.-% Magnesium, vorzugsweise zwischen 0,3 und 4 Gew.-% Magnesium enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Metallbeschichtungen (7) zwischen 1 und 6 Gew.-% Aluminium enthalten.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Massenverhältnis zwischen Magnesium und

Aluminium der Metallbeschichtungen (7) streng kleiner oder gleich 1, vorzugsweise streng kleiner als 1 und vorzugsweise streng kleiner 0,9 ist.

5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem vor dem Schritt des Aufbringens des Klebemittels (13) einen Schritt des Entfettens durch Aufbringen einer alkalischen Lösung auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) umfassend.

10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem vor dem Schritt des Aufbringens des Klebemittels (13) einen Schritt des Aufbringens einer Lösung zur Behandlung von Oberflächen auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) umfassend, um auf den Außenflächen (15) Schichten zu bilden, die die Korrosionswiderstandsfähigkeit und/oder die Haftfähigkeit verbessern.

15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, außerdem vor dem Schritt des Aufbringens des Klebemittels (13) Aufbringen einer Säurelösung auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) umfassend.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Säurelösung während einer Dauer zwischen 0,2 s und 15 s, vorzugsweise zwischen 0,5 s und 15 s auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) aufgebracht wird.

20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, bei dem die Säurelösung einen pH-Wert zwischen 1 und 4, insbesondere zwischen 1 und 3,5, typischerweise zwischen 1 und 3, vorzugsweise zwischen 1 und 2 aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem die Säurelösung eine Säurelösung zur Behandlung von Oberflächen, vorzugsweise eine Umwandlungs-Säurelösung ist.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, bei dem die mechanischen Kräfte auf die Außenflächen (15) der Metallbeschichtungen (7) vor dem Aufbringen der Säurelösung oder während die Säurelösung auf den Außenflächen (15) vorhanden ist, aufgebracht werden.

30 12. Baugruppe eines ersten Bleches (1) mit einem zweiten Blech, die durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche erhalten wird, wobei die Baugruppe umfasst:

- ein erstes Blech (1) das zwei Seiten (5) aufweist, die jeweils mit einer Metallbeschichtung (7) beschichtet sind, die Zink, Aluminium und Magnesium enthält, wobei die Metallbeschichtungen (7) zwischen 0,7 und 6 Gew.-% Aluminium und zwischen 0,1 und 10 Gew.-% Magnesium umfassen,

35 - ein zweites Blech,

wobei das erste Blech (1) und das zweite Blech (1) mittels eines Klebemittels (13) ausgewählt aus Struktur-, verstärkten Struktur- oder Semistrukturklebstoffen, Dichtungsmassen und Versiegelungsmassen mit einander verbunden sind, wobei das Klebemittel (13) lokal auf mindestens eine Außenfläche (15) einer Beschichtung (7) des ersten Bleches aufgebracht ist.

Claims

45 1. Method for producing a metal sheet (1), the method comprising at least steps of:

- providing a steel substrate (3) having two faces (5) each coated with a metal coating (7) obtained by dipping the substrate (3) in a bath and cooling, each metal coating (7) comprising zinc, between 0.7 and 6% by weight aluminium and between 0.1 and 10% by weight magnesium, and then

50 - disrupting, at least by applying mechanical stress applied by a leveller to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7), layers of magnesium oxide or magnesium hydroxide formed on the outer surfaces (15), wherein the mechanical stress is adapted to crack the layers of magnesium oxide or magnesium hydroxide which have formed on the outer surfaces (15) of the metal coatings (7), then

55 - applying an adhesive (13) chosen from structural, reinforced structural or semi-structural adhesives, mastic sealants and bedding mastics, locally to at least one outer surface (15) of a metal coating (7),

- assembling with a second metal sheet by way of the adhesive (13).

2. Method according to claim 1, wherein the metal coatings (7) comprise between 0.3 and 10% by weight magnesium,

preferably between 0.3 and 4% by weight magnesium.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein the metal coatings (7) comprise between 1 and 6% by weight aluminium.

4. Method according to any one of the preceding claims, wherein the ratio by mass between the magnesium and the aluminium in the metal coatings (7) is strictly less than or equal to 1, preferably strictly less than 1, and preferably strictly less than 0.9.

5. Method according to any one of the preceding claims, the method further comprising, prior to the step of applying the adhesive (13), a step of degreasing by applying an alkaline solution to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7).

6. Method according to any one of the preceding claims, the method further comprising, prior to the step of applying the adhesive (13), a step of applying a surface treatment solution to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7) in order to form on the outer surfaces (15) layers which improve the corrosion resistance and/or the adherence.

7. Method according to any one of the preceding claims, the method further comprising, prior to the step of applying the adhesive (13), applying an acidic solution to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7).

8. Method according to claim 7, wherein the acidic solution is applied to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7) for a period of between 0.2 s and 15 s, preferably between 0.5 s and 15 s.

9. Method according to any one of claims 7 to 8, wherein the acidic solution has a pH of between 1 and 4, especially between 1 and 3.5, typically between 1 and 3, preferably between 1 and 2.

10. Method according to any one of claims 7 to 9, wherein the acidic solution is an acidic surface treatment solution, preferably an acidic conversion solution.

11. Method according to any one of claims 7 to 10, wherein mechanical stress is applied to the outer surfaces (15) of the metal coatings (7) prior to the application of the acidic solution or while the acidic solution is present on the outer surfaces (15).

12. Assembly of a metal sheet (1) with a second metal sheet obtained by a method according to any one of the preceding claims, said assembly comprising:

- a first metal sheet (1) having two faces (5) each coated with a metal coating (7) comprising zinc, aluminium and magnesium, the metal coatings (7) comprising between 0.7 and 6% by weight aluminium and between 0.1 and 10% by weight magnesium,
- a second metal sheet,

the first metal sheet (1) and the second metal sheet (1) being assembled by way of an adhesive (13) chosen from structural, reinforced structural or semi-structural adhesives, mastic sealants and bedding mastics, the adhesive (13) being applied locally to at least one outer surface (15) of a coating (7) of the first metal sheet (1).

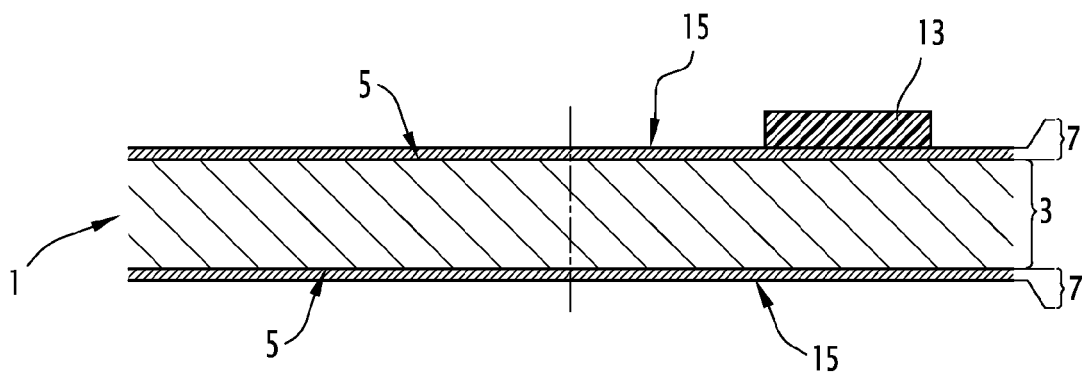


FIG.1

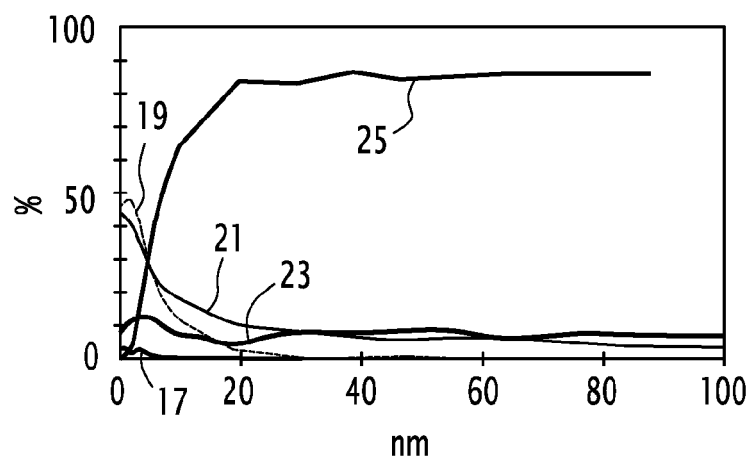


FIG.2

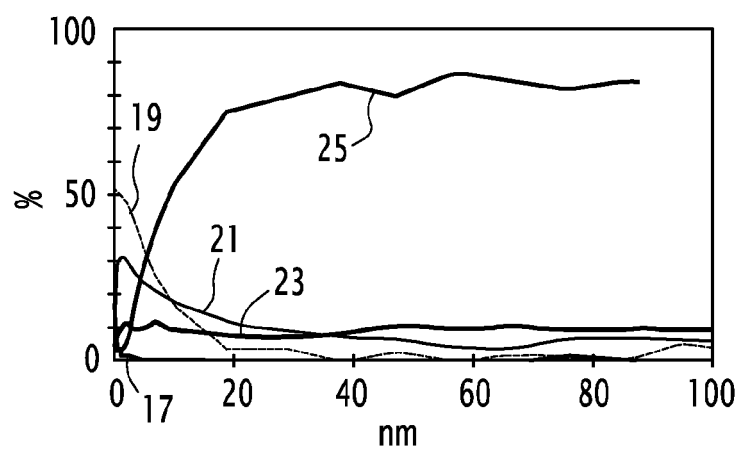


FIG.3

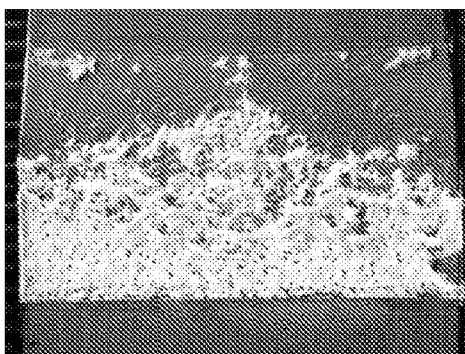
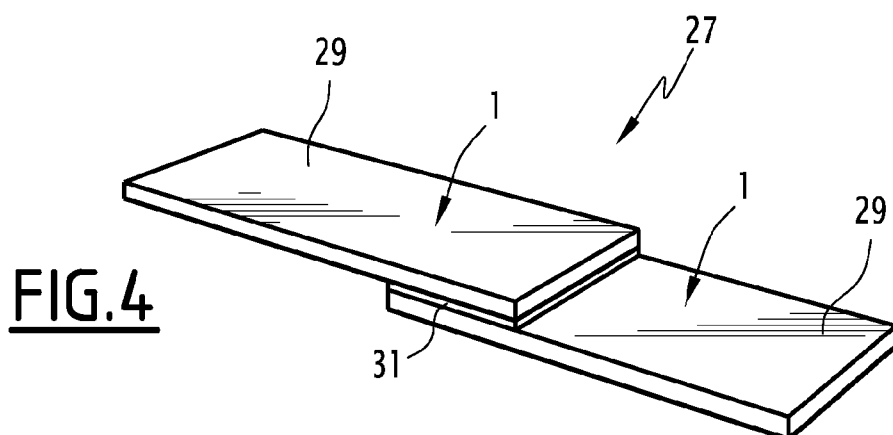


FIG.5

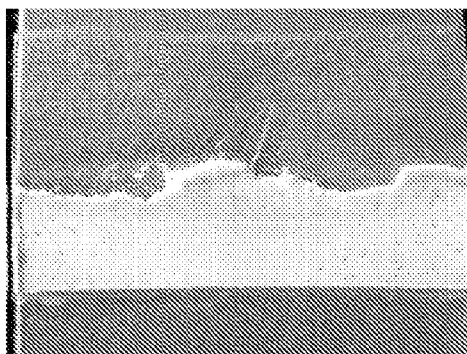


FIG.6

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 20110008644 A [0005]