



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93401445.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 5/36, C25D 5/50**

㉔ Date de dépôt : **07.06.93**

③① Priorité : **12.06.92 FR 9207120**

④③ Date de publication de la demande :
15.12.93 Bulletin 93/50

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

⑦① Demandeur : **UGINE S.A.**
La Défense 9, 4 Place de la Pyramide
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur : **Amelot, Pascal**
89, rue Emile Zola
F-62400 Bethune (FR)
Inventeur : **Bavay, Jean-Claude**
36, rue Arthur Lamendin
F-62330 Isbergues (FR)

⑦④ Mandataire : **Polus, Camille et al**
c/o Cabinet Lavoix 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09 (FR)

⑤④ **Tôle revêtue et procédé de fabrication de cette tôle.**

⑤⑦ Cette tôle comporte un substrat (12) en acier inoxydable, contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome, revêtu d'une couche (16) métallique contenant principalement de l'étain. Entre la couche (16) métallique et le substrat (12), la tôle comporte une couche (14) d'un composé intermétallique comprenant au moins du fer, du chrome et de l'étain. Pour fabriquer cette tôle, on dépose une couche (16) de revêtement métallique contenant principalement de l'étain par voie électrolytique sur une tôle (12) en acier inoxydable. La tôle revêtue est chauffée à une température supérieure à la température de fusion de la couche (16) de revêtement pour permettre la formation du composé intermétallique. Le chauffage est maintenu pendant une durée suffisante pour que la surface de la couche (16) de revêtement ait un aspect mat.

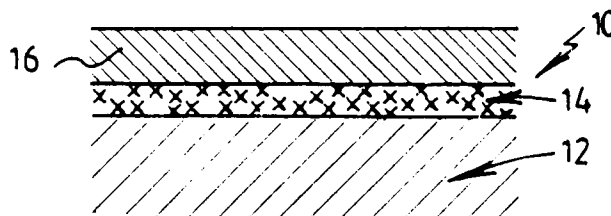


FIG.1

La présente invention concerne une tôle revêtue et un procédé de fabrication de cette tôle.

Elle s'applique en particulier à la fabrication de couvertures de bâtiments.

On connaît déjà dans l'état de la technique des tôles en acier inoxydable revêtues d'un alliage riche en plomb. Le plombage d'une tôle en acier inoxydable est généralement réalisé sur des lignes de traitement en continu de bobines par immersion dans un bain d'alliage à base de plomb fondu. L'alliage à base de plomb comporte généralement de l'étain pour faciliter le mouillage et l'adhérence du revêtement.

Ces tôles revêtues sont utilisées pour la couverture des bâtiments car elles comportent de nombreux avantages. En particulier, elles présentent une bonne résistance aux intempéries et une bonne aptitude au brasage tendre. Il faut aussi mentionner leur légèreté (environ 3kg/m² pour une épaisseur de tôle de 0,4 mm), une bonne résistance mécanique et, dans le cas des tôles en acier inoxydable ferritique, un faible coefficient de dilatation linéaire qui permet d'obtenir un allongement de 1,06 mm/m pour une variation de 100°C, alors que dans le cas de tôles en zinc on obtient un allongement de 2,20 mm/m pour une variation de 100°C.

Une couverture fabriquée avec des tôles en acier inoxydable ferritique contenant 17% en masse de chrome, revêtues d'une couche d'alliage à base de plomb, possède une excellente résistance aux agents de corrosion atmosphériques tels que les pluies acides et les retombées de fumées de fuel.

Dans certaines atmosphères particulièrement agressives, par exemple en bord de mer et/ou à proximité d'industries aux rejets corrosifs, on utilise de préférence des tôles revêtues en acier inoxydable allié contenant du molybdène à une concentration massique de 1 à 3%.

Au contact de l'atmosphère, les tôles plombées se recouvrent progressivement d'un film protecteur dont l'aspect gris mat rappelle celui du "vieil étain". Cependant, cette patine appréciée des architectes, se développe lentement. Sa formation, qui peut durer plusieurs mois, est précédée d'une phase transitoire pendant laquelle l'exposition aux intempéries a pour conséquence de faire apparaître des produits de corrosion du plomb inesthétiques. Lors de cette phase transitoire, l'eau de pluie provoque une solubilisation partielle du plomb qui a pour effet de répandre dans l'environnement des composés nocifs à base de plomb.

La présente invention a pour but de fournir des tôles utilisables comme matériau de couverture n'ayant pas les effets nocifs et les aspects inesthétiques inhérent aux revêtements contenant du plomb, ces tôles ayant un aspect mat esthétique, une bonne aptitude au brasage et étant protégées contre la corrosion atmosphérique.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une tôle revêtue, utilisée notamment pour la fabrication de couvertures de bâtiments, caractérisé en ce que l'on dépose par voie électrolytique sur au moins une des faces d'une tôle en acier inoxydable contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome, une couche de revêtement métallique d'étain pur ou d'un alliage d'étain dont l'élément d'alliage est choisi notamment parmi le zinc et le nickel.

Suivant des caractéristiques de différents modes de réalisation de l'invention:

- on chauffe la tôle revêtue à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la couche de revêtement à base d'étain afin, d'une part, de former une couche de composé intermétallique entre la tôle et le revêtement métallique comprenant au moins de l'étain et un élément entrant dans la composition de la tôle en acier inoxydable, et d'autre part, de conférer à la surface du revêtement un aspect mat ;
- la température de chauffage est inférieure à 500°C ;
- préalablement au dépôt de la couche de revêtement, on dégraisse la tôle ;
- on dégraisse la tôle par voie chimique, en utilisant un bain contenant des solvants organiques ou bien en utilisant un bain contenant des mélanges alcalins ;
- le bain contient un solvant organique choisi parmi le chlorure de méthylène, le 1,1,1-trichloréthane, le perchloréthylène, le trichloréthylène ;
- le bain contient un mélange alcalin comprenant au moins un composé choisi parmi la soude, le carbonate de sodium, le métasilicate de sodium, des phosphates, des complexants ;
- on dégraisse la tôle par voie électrolytique en utilisant un électrolyte alcalin et en alternant ou non les polarités ;
- l'électrolyte comprend un composé alcalin dans une proportion de 0,5 à 20% en masse, l'électrolyte ayant une température comprise entre 20 et 95°C, la tôle étant soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 20 A/dm² pendant un temps supérieur à 0,1 s ;
- l'électrolyte comprend un composé alcalin choisi parmi la soude, la potasse ;
- l'électrolyte comprend de plus un composé choisi parmi le carbonate de calcium, le métasilicate de sodium, des phosphates, des complexants, des agents tensio-actifs ;
- on fait subir à la tôle un rinçage aqueux neutre après le dégraissage de celle-ci ;
- après le dégraissage ou le rinçage suivant ce dégraissage, on décape la tôle ;
- on décape la tôle par voie chimique en la plongeant dans un bain contenant un acide minéral, la pro-

- portion en masse de l'acide étant comprise dans un intervalle de 0,2 à 50% ;
- l'acide minéral est choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ;
 - le bain contient 0,2 à 40% en masse d'acide chlorhydrique et a une température comprise entre 20 et 95°C, le temps d'immersion de la tôle dans le bain étant supérieur à 0,1 s ;
 - on décape la tôle par voie électrolytique dans un bain électrolytique contenant un acide minéral, la proportion en masse de l'acide étant comprise dans un intervalle de 0,2 à 50% ;
 - l'acide du bain électrolytique est choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ;
 - le bain électrolytique contient 1 à 50% en masse d'acide sulfurique et a une température comprise entre 20 et 95°C, la tôle étant soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 50 A/dm², le temps d'immersion de la tôle dans le bain étant supérieur à 0,1 s ;
 - pendant son décapage, la tôle est soumise soit à une polarisation alternativement cathodique et anodique, en achevant le traitement en polarisation cathodique, soit à une polarisation continue cathodique ;
 - on fait subir à la tôle un rinçage après son décapage ;
 - préalablement au dépôt de la couche de revêtement métallique, on active la tôle ;
 - on active la tôle par voie chimique ;
 - on active la tôle en la plongeant dans un bain contenant un acide choisi parmi les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, borique, fluoborique, phénol-sulfonique, crésol-sulfonique, le bain ayant un pH inférieur au pH de dépassement de la tôle ;
 - le bain est à une température supérieure à 15°C, et le temps d'immersion de la tôle dans le bain est supérieur à 0,1 s ;
 - on active la tôle par voie électrolytique ;
 - on active la tôle en utilisant un bain électrolytique acide contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, fluorhydrique, borique, fluoborique, phénol-sulfonique, crésol-sulfonique, le bain ayant un pH inférieur à 1 ;
 - le bain électrolytique est à une température supérieure à 15°C, et la tôle est soumise à une polarisation cathodique, sous une densité de courant comprise entre 0,1 à 50 A/dm², le temps d'immersion de la tôle dans le bain étant supérieur à 0,1 s ;
 - le bain électrolytique comporte en outre des ions stanneux selon une concentration comprise entre 0,1 et 3% en masse ;
 - on dépose sur la tôle une couche de revêtement comprenant de l'étain pur ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux et de l'acide phénol-sulfonique ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux dans une proportion comprise dans l'intervalle [20-40] g/l et de l'acide phénol-sulfonique dans une proportion comprise dans l'intervalle [20-40] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient des chlorures stanneux et des chlorures et des fluorures alcalins ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient du chlorure stanneux SnCl₂·2H₂O dans une proportion comprise dans l'intervalle [30-90] g/l, du fluorure de sodium NaF dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l, du chlorure de sodium NaCl dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux et des acides borique et fluoborique ;
 - le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-80] g/l, de l'acide fluoborique dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-200] g/l et de l'acide borique dans une proportion comprise dans l'intervalle [10-30] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C ;
 - on dépose sur la tôle une couche de revêtement comprenant un alliage d'étain et de zinc dont la composition pondérale est la suivante :

Sn > 60%

Zn < 40%

ou un alliage d'étain et de nickel dont la composition pondérale est la suivante :

Sn > 80%

Ni < 20%..

L'invention a encore pour objet une tôle revêtue caractérisée en ce qu'elle comprend un substrat en acier inoxydable, contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome, recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche de revêtement métallique d'étain pur ou d'un alliage d'étain dont l'élément d'alliage est choisi notamment parmi le zinc et le nickel.

Suivant des caractéristiques de différents modes de réalisation de cette tôle:

- la couche de revêtement métallique a une épaisseur inférieure ou égale à 30 µm, de préférence égale

à 3 μm ;

- entre le substrat et la couche de revêtement à base d'étain, la tôle comporte une couche de composé intermétallique comprenant au moins du fer, du chrome et de l'étain ;
- le substrat est en acier ferritique comprenant, en masse, environ 17% de chrome, moins de 0,06% de carbone et moins de 0,015% de soufre, et pouvant contenir environ 1,2% de molybdène ;
- le substrat est en acier austénitique comprenant, en masse, environ 18% de chrome, plus de 6% de nickel, moins de 0,07% de carbone et moins de 0,015% de soufre, et pouvant contenir environ 2,2% de molybdène ;
- le substrat est en acier ferritique comprenant, en masse, de 17 à 25% de chrome et de 0,2 à 2% de nickel.

La description qui suit et les figures annexes le tout donné à titre d'exemples non limitatifs feront bien comprendre l'invention :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique d'une tôle selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue en coupe schématique de la tôle de la figure 1, la couche de revêtement métallique contenant principalement de l'étain ayant été dissoute au contact de l'air et des intempéries ;
- la figure 3 est un diagramme montrant l'évolution du potentiel de dissolution, en fonction du temps, du revêtement d'une tôle fabriquée selon l'invention ;
- la figure 4 est un diagramme montrant d'une part la courbe de polarisation d'une tôle revêtue d'une couche d'étain et d'autre part la courbe de polarisation d'une tôle revêtue du composé intermétallique contenant du fer, de l'étain et du chrome.

On voit sur la figure 1 une tôle revêtue selon l'invention, désignée par la référence générale 10. Cette tôle 10 comporte un substrat constitué par une tôle 12 en acier inoxydable contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome. Cette tôle 12 comporte sur une de ses faces une couche 14 de composé intermétallique comprenant au moins du fer, de l'étain et du chrome (Fe-Sn-Cr) et une couche 16 de revêtement métallique, comportant principalement de l'étain, recouvrant la couche 14 de composé intermétallique.

Les aciers utilisés pour la fabrication de la tôle 12 sont de deux types. Un premier type correspond à des nuances ferritiques qui contiennent 17% de chrome (Cr) avec ou sans molybdène (Mo) référencées selon la norme américaine AISI 430, AISI 434, AISI 439, AISI 444, et la norme française Z3CTNb18. Un second type correspond à des nuances austénitiques qui contiennent 18% de chrome et au moins 6% de nickel (Ni) avec ou sans molybdène référencées selon la norme américaine AISI 304 et AISI 316.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est d'autant plus grande que les teneurs en éléments d'alliage Cr, Ni et Mo sont plus élevées.

Les nuances des aciers utilisés dans les exemples décrits sont explicitées dans le tableau ci-dessous.

Nuance	% Cr	% Ni	% Mo	% TiMax	% NbMax	% CMax	% SMax
AISI 430	17					0,06	0,015
AISI 434	17		1,2			0,06	0,01
AISI 439	17			0,5		0,02	0,005
AISI 444	18,5		2,1	0,6	0,5	0,025	0,015
Z3CTNb18	17,8			0,5	0,9	0,03	0,005
AISI 304	18	6,2				0,07	0,015
AISI 316	18	11	2,2			0,07	0,015

D'autres aciers inoxydables peuvent être utilisés à condition qu'ils contiennent au moins 16% en masse de chrome. On peut par exemple utiliser une tôle 12 en acier ferritique comprenant, en masse, de 17 à 25% de chrome et de 0,2 à 2% de nickel.

Lorsque la tôle 10 est placée à l'air libre et est soumise aux intempéries, la couche 16 peut être dissoute après un temps d'utilisation prolongé de plusieurs années. Dans ce cas, on obtient une tôle 10 telle que représentée à la figure 2 dont la face revêtue ne comporte plus que la couche 14 de composé intermétallique.

La tôle revêtue 10 est fabriquée selon un procédé qui sera décrit ci-dessous.

On décrira tout d'abord les étapes de traitement de surface d'une tôle 12 inoxydable fabriquée avec un acier choisi parmi les nuances définies dans le tableau ci-dessus, puis le dépôt d'une couche d'étain pur sur cette tôle inoxydable.

Dans un premier temps, on dégraisse la surface de la tôle d'acier inoxydable.

L'opération de dégraissage est recommandée pour garantir une bonne adhérence du revêtement d'étain. En effet, si la surface de l'acier inoxydable n'est pas dégraissée, les corps gras et autres polluants de surface non éliminés sont susceptibles de réduire l'adhérence du dépôt d'étain et générer un dépôt non homogène comportant des zones sans revêtement.

Le dégraissage de la tôle peut être effectué soit par voie chimique soit par voie électrolytique.

On peut dégraisser chimiquement la tôle en la plaçant en contact d'une solution contenant des solvants organiques halogénés tels que le chlorure de méthylène, le 1,1,1,-trichloréthane, le perchloréthylène ou le trichloréthylène. On peut également dégraisser chimiquement la tôle en utilisant une solution à base de mélanges alcalins contenant notamment de la soude, du carbonate de sodium, du métasilicate de sodium, des phosphates, des complexants et des agents tensio-actifs.

De préférence, l'opération de dégraissage est effectuée par voie électrolytique dans un bain électrolytique ou électrolyte constitué d'une solution aqueuse contenant des mélanges alcalins similaires à ceux que l'on vient d'énoncer ou bien encore du carbonate de calcium ou de la potasse. Dans les exemples décrits, l'électrolyte contient 2% en masse de soude et a une température de 90°C. La tôle inoxydable est plongée dans l'électrolyte pendant 20 secondes sous une intensité de 10 A/dm². Selon un procédé connu, les polarités sont inversées au cours du dégraissage électrolytique suivant le cycle polarité cathodique/polarité anodique/polarité cathodique.

L'opération de dégraissage par voie électrolytique peut être effectuée dans d'autres conditions. L'électrolyte peut comprendre un composé alcalin dans une proportion de 0,5 à 20% en masse. La température de l'électrolyte peut être comprise entre 20 et 95°C. La tôle peut être soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 20 A/dm² pendant un temps supérieur à 0,1 s.

Le dégraissage de la tôle 12 en acier inoxydable est suivi d'un rinçage à l'eau (milieu neutre) afin de ne pas contaminer les bains de traitement qui seront utilisés par la suite.

L'étape de dégraissage de la tôle 12 est de préférence suivie d'une étape de décapage de la surface de la tôle.

Le décapage de la tôle inoxydable est réalisé par voie chimique ou par voie électrolytique.

On peut décaper chimiquement la tôle en la plongeant dans un bain contenant un acide minéral choisi parmi les acides sulfurique et chlorhydrique ou d'autres acides minéraux, la proportion en masse de l'acide étant comprise dans un intervalle de 0,2 à 50%. La tôle inoxydable est maintenue pendant au moins 0,1 s dans le bain, celui-ci ayant une température supérieure ou égale à 20°C. De préférence, le bain contient 0,2 à 40% en masse d'acide chlorhydrique et a une température comprise entre 20 et 50°C.

La concentration de l'acide dans le bain de décapage est définie de façon à imposer un pH du bain inférieur au pH de dépassement de l'acier inoxydable à traiter, à la température du bain.

De préférence, l'opération de décapage est effectuée par voie électrolytique dans un bain électrolytique ou électrolyte constitué d'une solution aqueuse contenant un acide minéral choisi parmi les acides sulfurique et chlorhydrique ou d'autres acides minéraux, dans une proportion de 0,2 à 50% en masse. L'acide a une concentration telle que le pH de la solution soit inférieur à 1, à la température du bain.

De préférence, la tôle est plongée dans un électrolyte contenant de 1 à 50% en masse d'acide sulfurique, ayant une température comprise entre 20 et 95°C, la tôle étant soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 50 A/dm², le temps d'immersion de la tôle dans l'électrolyte étant supérieur à 0,1 s.

Les polarités peuvent être alternativement cathodique et anodique en achevant le traitement en polarisation cathodique, ou uniquement cathodique.

Dans les exemples décrits, l'électrolyte contient 3% en masse d'acide sulfurique et a une température de 40°C sous une densité de courant de 10 A/dm², avec des polarités successivement cathodique, anodique et cathodique.

Le décapage de la tôle 12 en acier inoxydable est suivi d'un rinçage à l'eau (milieu neutre) afin de ne pas contaminer les bains de traitement qui seront utilisés par la suite.

Les tôles d'acier inoxydable contenant plus de 16% de chrome possèdent un état de surface industriel-généré par leur procédé de fabrication comprenant des étapes de décapage, laminage à froid et recuit - qui ne nécessite pas une finition telle qu'un polissage par exemple mécanique ou chimique.

Préalablement au dépôt de la couche d'étain ou d'alliage d'étain sur la tôle 12 en acier inoxydable, on active la tôle.

En effet, les aciers inoxydables présentent à leur surface une couche protectrice riche en oxydes et hydroxydes de chrome, dite couche passive. L'activation a pour but d'éliminer cette couche passive afin d'obtenir une bonne adhérence du revêtement, par exemple d'étain, sans nécessiter une prémétallisation de la surface de la tôle, telle que le nickelage.

L'activation est effectuée dans des conditions adaptées à la nuance de l'acier inoxydable à traiter, sachant que la formation à l'air de la couche passive est d'autant plus rapide que l'acier inoxydable est résistant à la

corrosion. C'est notamment le cas des aciers contenant dans leur composition pondérale plus de 16% en chrome, qui nécessitent pour être activés l'utilisation d'acides non passivant. Un acide de type nitrique ne peut pas par conséquent convenir.

5 L'activation de la tôle inoxydable est réalisée par voie chimique ou par voie électrolytique.

On peut activer chimiquement la tôle par immersion dans un bain contenant un ou plusieurs acides réducteurs, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique, borique, fluoborique, ainsi que les acides phénol-sulfonique, crésol-sulfonique ou d'autres acides organiques.

10 La tôle inoxydable est maintenue pendant au moins 0,1 s dans le bain, celui-ci ayant une température supérieure ou égale à 15°C.

La concentration de l'acide dans le bain d'activation est définie de façon à imposer un pH du bain inférieur au pH de dépassement de l'acier inoxydable à traiter à la température du bain. Le pH de dépassement est défini comme étant le pH limite du bain en dessous duquel la couche passive recouvrant l'acier inoxydable n'est plus stable, cet acier devenant vulnérable à la corrosion.

15 Dans un premier exemple, on réalise sur une tôle en acier inoxydable du type AISI 430, préalablement au dépôt d'une couche d'étain, une activation par voie chimique en plongeant la tôle dans un bain contenant notamment 9% en masse d'acide chlorhydrique. Ce bain est porté à une température de 20°C et la tôle est maintenue dans le bain pendant environ 10 s.

20 L'activation de la tôle par voie chimique peut être effectuée dans d'autres conditions. La tôle peut être plongée dans un bain contenant 0,2 à 40% en masse d'acide chlorhydrique. La température du bain peut être comprise entre 15 et 95°C.

On peut également effectuer une activation par voie électrolytique en utilisant un bain électrolytique ou électrolyte similaire au bain utilisé pour l'activation par voie chimique, c'est-à-dire contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, fluorhydrique, borique, fluoborique, phénolsulfonique, crésol-sulfonique ou d'autres acides organiques, avec cependant une concentration acide telle que le pH du bain soit inférieur à 1.

25 Par voie électrolytique, la polarisation du bain est cathodique, ou bien est alternativement anodique et cathodique, la polarisation étant toujours cathodique en fin d'activation. La densité de courant utilisée est supérieure à 0,1 A/dm², de préférence comprise entre 0,1 et 50 A/dm². La tôle inoxydable est maintenue pendant un temps supérieur à 0,1 s dans le bain, ce bain ayant une température supérieure ou égale à 15°C.

En polarisation alternative anodique/cathodique, il est préférable d'utiliser un bain contenant un acide dont l'anion est électrochimiquement inactif. Ainsi, on utilise l'acide sulfurique de préférence à l'acide chlorhydrique pour éviter tout dégagement de chlore en phase anodique. Le traitement est achevé en polarisation cathodique pour empêcher toute repassivation de la tôle susceptible d'être initiée par une polarisation anodique.

35 On peut également effectuer une activation par voie électrolytique en utilisant un électrolyte acide choisi parmi les acides cités précédemment, à une concentration telle que le pH du bain soit inférieur à 1, auquel il peut être additionné une quantité d'ions stanneux à concentration comprise entre 0,1% et 3% en masse. La température de l'électrolyte est supérieure ou égale à 15°C. La tôle est soumise à une polarisation cathodique sous une densité de courant comprise entre 0,1 et 50 A/dm². Le temps d'immersion de la tôle dans l'électrolyte est supérieur à 0,1 s.

40 Dans un deuxième exemple, on réalise en continu l'activation d'une bobine d'acier inoxydable de type AISI 430, par polarisation cathodique sous 10 A/dm², pendant 0,8 s, dans un électrolyte contenant 17% en masse d'acide phénol-sulfonique, à une température de 20°C. Dans cet exemple, les anodes placées en vis-à-vis de la bande sont en alliage ferrosilicium.

45 On peut également réaliser l'activation de la bobine d'inox de type AISI 430, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, avec cependant des anodes en acier inoxydable, par exemple de type AISI 316.

Dans les conditions opératoires décrites dans ce premier exemple, la bobine d'acier inoxydable peut être de type AISI 439, AISI 434, AISI 304, AISI 444, AISI 316 ou de type Z3CTNb18.

50 Dans un troisième exemple, on réalise une activation par voie électrolytique de tôles en acier inoxydable du type AISI 434, AISI 304, AISI 316, AISI 444. Dans cet exemple, l'activation de la tôle en acier inoxydable est effectuée par voie électrolytique en utilisant un bain contenant 20% en masse d'acide sulfurique. La tôle est maintenue pendant 20 s dans le bain, ce dernier étant à une température de 20°C. La densité de courant est réglée à 10 A/dm². Les polarités ont été inversées au cours de l'activation électrolytique suivant le cycle polarité cathodique/polarité anodique/polarité cathodique.

55 Dans un quatrième exemple, on réalise en continu l'activation d'une bobine de type AISI 316 par voie électrolytique.

L'électrolyte contient 17% en masse d'acide phénol-sulfonique et 0,5% en masse d'ions stanneux, sous une température de 20°C. La densité de courant cathodique est réglée à 10 A/dm². Les anodes sont en alliage

de type ferrosilicium et le temps d'immersion est de 0,8 s.

Les conditions opératoires décrites dans cet exemple sont également applicables aux nuances inoxydables citées précédemment.

5 Lorsque les étapes d'activation de la surface de la tôle en acier inoxydable sont achevées, on dépose, sans rinçage intermédiaire, une couche d'étain pur ou d'alliage d'étain par voie électrolytique pour éviter une repassivation de la tôle.

On veillera par conséquent à ce que l'électrolyte utilisé pour l'activation de la tôle soit compatible avec l'électrolyte utilisé pour le dépôt de la couche d'étain ou d'alliage d'étain sur la tôle.

10 On décrira ci-dessous plusieurs modes de réalisation d'un dépôt d'étain pur.

Selon un mode de réalisation du dépôt d'étain pur, l'électrolyte contient de l'étain stanneux (Sn^{2+}) en présence d'acide phénol sulfonique ou d'acide borique et fluoborique, ou du chlorure stanneux en présence de chlorures ou de fluorures alcalins. La densité de courant appliquée à la tôle est supérieure à 1 A/dm^2 et la température de l'électrolyte supérieure à 15°C .

15 Pour les exemples décrits, l'électrolyte contient une solution d'étain stanneux (Sn^{2+}) dans de l'acide phénol-sulfonique. La teneur en étain stanneux est d'environ 20 à 40 g/l et la teneur en acide phénolsulfonique est comprise entre 20 et 40 g/l.

Des additifs sont également ajoutés, tels que du β -Naphthol (1g/l) et de la gélatine (2 g/l). Ils permettent d'assurer au revêtement finesse, compacité et uniformité. La densité de courant est comprise entre 10 et 35 A/dm^2 , et la température du bain entre 25 et 40°C .

20 Selon un autre mode de réalisation du dépôt d'étain pur, le bain de dépôt contient des chlorures stanneux, des chlorures et des fluorures alcalins.

Par exemple, le bain contient du chlorure stanneux $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une proportion comprise dans l'intervalle [30-90] g/l, du fluorure de sodium NaF dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l, du chlorure de sodium NaCl dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l. Le bain est utilisé avec une densité de courant supérieure à 1 A/dm^2 et une température supérieure à 15°C .

Selon encore un autre mode de réalisation du dépôt d'étain pur, le bain de dépôt contient de l'étain stanneux et des acides borique et fluoborique.

30 Par exemple, le bain contient de l'étain stanneux dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-80] g/l, de l'acide fluoborique dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-200] g/l et de l'acide borique dans une proportion comprise dans l'intervalle [10-30] g/l. Le bain est utilisé avec une densité de courant supérieure à 1 A/dm^2 et une température supérieure à 15°C .

Le revêtement d'étain a une épaisseur relativement faible. Dans les exemples décrits, la couche d'étain déposée a une épaisseur de $3 \mu\text{m}$.

35 Dans d'autres modes de réalisation de l'invention, l'épaisseur de la couche d'étain peut atteindre $30 \mu\text{m}$.

Dans cet état, la tôle a un aspect superficiel mat et constitue un produit utilisable pour la fabrication de couvertures de bâtiments.

La tôle inoxydable revêtue d'étain est ensuite chauffée par des moyens connus, par exemple un four à induction, jusqu'à une température supérieure ou égale à la température de fusion de l'étain (232°C).

40 Dans les exemples décrits, la température de chauffage de la tôle revêtue d'étain est de 250°C .

Le traitement thermique a pour but de former un composé intermétallique, contenant au moins du fer, de l'étain et du chrome, à l'interface de la tôle d'acier inoxydable et de la couche d'étain tout en conservant l'aspect superficiel mat de la couche d'étain.

45 Lorsque le revêtement d'étain passe à l'état fondu, sa rugosité est minime. Si le traitement thermique est arrêté juste après la fusion de l'étain à l'aide d'un refroidissement rapide, l'aspect de surface obtenu est très brillant. Pour éviter cette brillance, et obtenir un revêtement d'aspect mat, on prolonge le traitement thermique pendant une durée suffisante qui dépend notamment de l'épaisseur de la couche d'étain. Le composé intermétallique croît pendant la durée du chauffage en développant des contraintes mécaniques dans la couche d'étain qui perturbent la surface libre de cette couche et provoquent la réapparition d'un aspect mat. La durée du traitement thermique doit donc être suffisamment longue pour permettre au revêtement de ne pas avoir un aspect brillant après refroidissement.

Le traitement thermique contribue également à renforcer l'adhérence sur la tôle inoxydable de la couche d'étain par l'intermédiaire du composé intermétallique.

55 La présence du composé intermétallique est mise en évidence par exemple par dissolution intentiostatique de la couche d'étain dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mole/l.

Sur la figure 3, on a représenté la courbe d'évolution du potentiel de dissolution de la couche d'étain en fonction du temps. Le temps t_1 correspond à la mise à nu de la couche de composé intermétallique Fe-Sn-Cr et à la fin de la dissolution de la couche d'étain pur. Le temps t_2 correspond à la fin de la dissolution de la couche de composé intermétallique Fe-Sn-Cr et à la mise à nu de l'acier inoxydable. Le temps $t_2 - t_1$ est pro-

portionnel à l'épaisseur de la couche de composé intermétallique.

Dans les exemples décrits, la couche de composé intermétallique a une épaisseur d'environ 0,7 micromètre.

5 Les éléments constituant le composé intermétallique sont identifiés par exemple au moyen d'une microsonde électronique. Le composé intermétallique peut contenir d'autres éléments en plus du fer, de l'étain et du chrome.

La couche de composé intermétallique est mise à nu après quelques années d'utilisation lorsque la tôle est exposée à l'air libre et est soumise aux intempéries. Le composé intermétallique qui subsiste à la surface de la tôle d'acier inoxydable a une couleur gris foncé rappelant celle du "vieil étain".

10 La couche de composé intermétallique présente une résistance à la corrosion largement supérieure à celle de l'étain.

Cette forte résistance à la corrosion du composé intermétallique est illustrée à la figure 4, qui représente le tracé des courbes de polarisation de la couche de composé intermétallique et de la couche d'étain placées dans une solution de sulfate de sodium à 0,01 mole/l, aérée, à température ambiante. On constate que le courant de dissolution du composé intermétallique évolue peu en fonction du potentiel, ce qui est caractéristique d'une grande résistance à la corrosion. Au contraire, l'étain dont le courant de dissolution est croissant en fonction du potentiel imposé apparaît moins résistant à la corrosion que le composé intermétallique.

Les tôles comportant une couche de composé intermétallique présentent une bonne aptitude au brasage. 20 Un essai de brasage d'une tôle revêtue du type que l'on vient de décrire a été réalisé dans les conditions suivantes.

Après un décapage à l'acide phosphorique des zones à braser, puis recouvrement sur environ 1 cm, la brasure a été réalisée au fer et à la baguette Pb/Sn (33% Sn). La brasure a été testée par un essai de pliage à 180°C autour d'un mandrin de 10 mm de rayon de courbure. Aucun arrachement de la brasure n'a été constaté.

25 Pour former la couche de composé intermétallique, on peut remplacer la couche d'étain pur par une couche d'alliage contenant principalement de l'étain.

On peut utiliser un alliage d'étain (Sn) et de zinc (Zn) dont la composition pondérale est la suivante:

30 $\text{Sn} > 60\%$
 $\text{Zn} < 40\%$.

On peut également utiliser un alliage d'étain (Sn) et de nickel (Ni) dont la composition pondérale est la suivante :

$\text{Sn} > 80\%$
 $\text{Ni} < 20\%$.

35 Comme dans le cas de l'étain pur, l'alliage est déposé par voie électrolytique sur la tôle en acier inoxydable. La tôle revêtue d'alliage est ensuite chauffée à une température supérieure ou égale à la température de fusion de l'alliage, pendant une durée suffisante pour que l'alliage conserve son aspect mat.

La température de traitement de la tôle revêtue, après dépôt d'une couche d'étain pur ou d'étain allié, est de préférence inférieure à 500°C afin d'éviter la formation d'un oxyde d'étain de couleur jaunâtre, indésirable, à la surface du revêtement.

40 Le composé intermétallique qui se forme à l'interface de la tôle d'acier inoxydable et de la couche d'étain pur ou d'étain allié peut contenir d'autres composés que le fer, l'étain et le chrome en fonction du type d'acier utilisé et du type d'alliage utilisé.

Le revêtement de la tôle peut être disposé au choix sur une seule face de la tôle ou sur les deux faces de la tôle.

45 L'invention comporte de nombreux avantages.

La couche contenant principalement de l'étain déposée par voie électrolytique sur une tôle d'acier inoxydable présente un aspect mat esthétique qui est appréciable lorsque la tôle est mise en place sur la couverture d'un bâtiment.

50 Le composé intermétallique contenant du fer, de l'étain et du chrome qui apparaît à la surface de la tôle lorsque la couche à base d'étain a disparu présente un aspect mat rappelant celui du "vieil étain" qui est apprécié pour la couverture des bâtiments.

La couche de composé intermétallique adhère fortement à la tôle et présente une très bonne résistance à la corrosion.

55 La couche de composé intermétallique est stable sous l'influence d'une atmosphère acide ou d'un climat marin.

Par ailleurs, la tôle comportant une couche de composé intermétallique contenant Fe, Sn et Cr présente une très bonne aptitude au brasage.

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication d'une tôle revêtue, utilisée notamment pour la fabrication de couvertures de bâtiments, caractérisé en ce que l'on dépose par voie électrolytique sur au moins une des faces d'une tôle (12) en acier inoxydable contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome, une couche (16) de revêtement métallique d'étain pur ou d'un alliage d'étain dont l'élément d'alliage est choisi notamment parmi le zinc et le nickel.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe la tôle revêtue à une température supérieure ou égale à la température de fusion de la couche de revêtement à base d'étain afin, d'une part, de former une couche (14) de composé intermétallique entre la tôle (12) et le revêtement métallique (16) comprenant au moins de l'étain et un élément entrant dans la composition de la tôle en acier inoxydable, et d'autre part, de conférer à la surface du revêtement (16) un aspect mat.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température de chauffage est inférieure à 500°C.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que préalablement au dépôt de la couche de revêtement, on dégraisse la tôle.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on dégraisse la tôle par voie chimique, en utilisant un bain contenant des solvants organiques ou bien en utilisant un bain contenant des mélanges alcalins.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le bain contient un solvant organique choisi parmi le chlorure de méthylène, le 1,1,1,-trichloréthane, le perchloréthylène, le trichloréthylène.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le bain contient un mélange alcalin comprenant au moins un composé choisi parmi la soude, le carbonate de sodium, le métasilicate de sodium, des phosphates, des complexants.
- 30 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on dégraisse la tôle (12) par voie électrolytique en utilisant un électrolyte alcalin et en alternant ou non les polarités.
- 35 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend un composé alcalin dans une proportion de 0,5 à 20% en masse, l'électrolyte ayant une température comprise entre 20 et 95°C, la tôle (12) étant soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 20 A/dm² pendant un temps supérieur à 0,1 s.
- 40 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend un composé alcalin choisi parmi la soude, la potasse.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend de plus un composé choisi parmi le carbonate de calcium, le métasilicate de sodium, des phosphates, des complexants, des agents tensio-actifs.
- 45 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on fait subir à la tôle (12) un rinçage aqueux neutre après le dégraissage de celle-ci.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce qu'après le dégraissage ou le rinçage suivant ce dégraissage, on décape la tôle.
- 50 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on décape la tôle par voie chimique en la plongeant dans un bain contenant un acide minéral, la proportion en masse de l'acide étant comprise dans un intervalle de 0,2 à 50%.
- 55 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'acide minéral est choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le bain contient 0,2 à 40% en masse d'acide chlorhydrique et a une température comprise entre 20 et 95°C, le temps d'immersion de la tôle (12) dans

le bain étant supérieur à 0,1 s.

- 5 17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on décape la tôle par voie électrolytique dans un bain électrolytique contenant un acide minéral, la proportion en masse de l'acide étant comprise dans un intervalle de 0,2 à 50%.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'acide du bain électrolytique est choisi parmi l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.
- 10 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le bain électrolytique contient 1 à 50% en masse d'acide sulfurique et a une température comprise entre 20 et 95°C, la tôle (12) étant soumise à une densité de courant comprise entre 0,1 et 50A/dm², le temps d'immersion de la tôle (12) dans le bain étant supérieur à 0,1 s.
- 15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que, pendant son décapage, la tôle est soumise soit à une polarisation alternativement cathodique et anodique, en achevant le traitement en polarisation cathodique, soit à une polarisation continue cathodique.
- 20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que l'on fait subir à la tôle un rinçage après son décapage.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que préalablement au dépôt de la couche de revêtement métallique, on active la tôle (12).
- 25 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'on active la tôle par voie chimique.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'on active la tôle (12) en la plongeant dans un bain contenant un acide choisi parmi les acides sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, borique, fluoborique, phénol-sulfonique, crésol-sulfonique, le bain ayant un pH inférieur au pH de dépassivation de la tôle (12).
- 30 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le bain est à une température supérieure à 15°C, et le temps d'immersion de la tôle dans le bain est supérieur à 0,1 s.
- 35 26. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'on active la tôle par voie électrolytique.
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'on active la tôle en utilisant un bain électrolytique acide contenant un acide choisi parmi les acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, fluorhydrique, borique, fluoborique, phénol-sulfonique, crésol-sulfonique, le bain ayant un pH inférieur à 1.
- 40 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le bain électrolytique est à une température supérieure à 15°C, et la tôle est soumise à une polarisation cathodique, sous une densité de courant comprise entre 0,1 à 50 A/dm², le temps d'immersion de la tôle dans le bain étant supérieur à 0,1 s.
- 45 29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que le bain électrolytique comporte en outre des ions stanneux selon une concentration comprise entre 0,1 et 3% en masse.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce que l'on dépose sur la tôle une couche de revêtement comprenant de l'étain pur.
- 50 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux (Sn²⁺) et de l'acide phénol-sulfonique.
32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux dans une proportion comprise dans l'intervalle [20-40] g/l et de l'acide phénol-sulfonique dans une proportion comprise dans l'intervalle [20-40] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C.
- 55 33. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient des chlorures stanneux et des chlorures et des fluorures alcalins.

- 5 **34.** Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient du chlorure stanneux $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une proportion comprise dans l'intervalle [30-90] g/l, du fluorure de sodium NaF dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l, du chlorure de sodium NaCl dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-60] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C.
- 10 **35.** Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux et des acides borique et fluoborique.
- 15 **36.** Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrolytique contient de l'étain stanneux dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-80] g/l, de l'acide fluoborique dans une proportion comprise dans l'intervalle [40-200] g/l et de l'acide borique dans une proportion comprise dans l'intervalle [10-30] g/l, la densité de courant étant supérieure à 1 A/dm² et la température du bain étant supérieure à 15°C.
- 20 **37.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce que l'on dépose sur la tôle une couche de revêtement comprenant un alliage d'étain et de zinc dont la composition pondérale est la suivante :
- Sn > 60%
Zn < 40%
- ou un alliage d'étain et de nickel dont la composition pondérale est la suivante :
- Sn > 80%
Ni < 20%.
- 25 **38.** Tôle revêtue, caractérisée en ce qu'elle comprend un substrat (12) en acier inoxydable, contenant dans sa composition pondérale plus de 16% de chrome, recouvert sur au moins une de ses faces d'une couche (16) de revêtement métallique d'étain pur ou d'un alliage d'étain dont l'élément d'alliage est choisi notamment parmi le zinc et le nickel.
- 30 **39.** Tôle revêtue selon la revendication 38, caractérisée en ce que la couche (16) de revêtement métallique a une épaisseur inférieure ou égale à 30 µm, de préférence égale à 3 µm.
- 35 **40.** Tôle revêtue selon la revendication 38 ou 39, caractérisée en ce que, entre le substrat (12) et la couche (16) de revêtement à base d'étain, la tôle comporte une couche (14) de composé intermétallique comprenant au moins du fer, du chrome et de l'étain.
- 41.** Tôle revêtue selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, caractérisée en ce que le substrat (12) est en acier ferritique comprenant, en masse, environ 17% de chrome, moins de 0,06% de carbone et moins de 0,015% de soufre, et pouvant contenir environ 1,2% de molybdène.
- 40 **42.** Tôle revêtue selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, caractérisée en ce que le substrat (12) est en acier austénitique comprenant, en masse, environ 18% de chrome, plus de 6% de nickel, moins de 0,07% de carbone et moins de 0,015% de soufre, et pouvant contenir environ 2,2% de molybdène.
- 45 **43.** Tôle revêtue selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, caractérisée en ce que le substrat (12) est en acier ferritique comprenant, en masse, de 17 à 25% de chrome et de 0,2 à 2% de nickel.

50

55

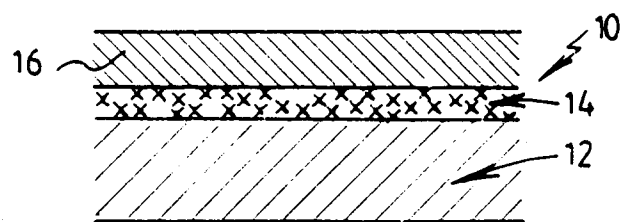


FIG. 1

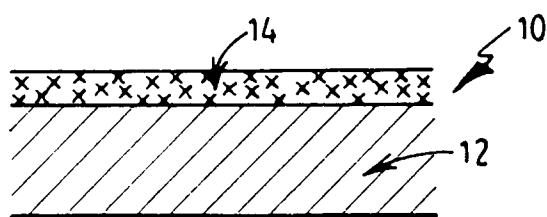
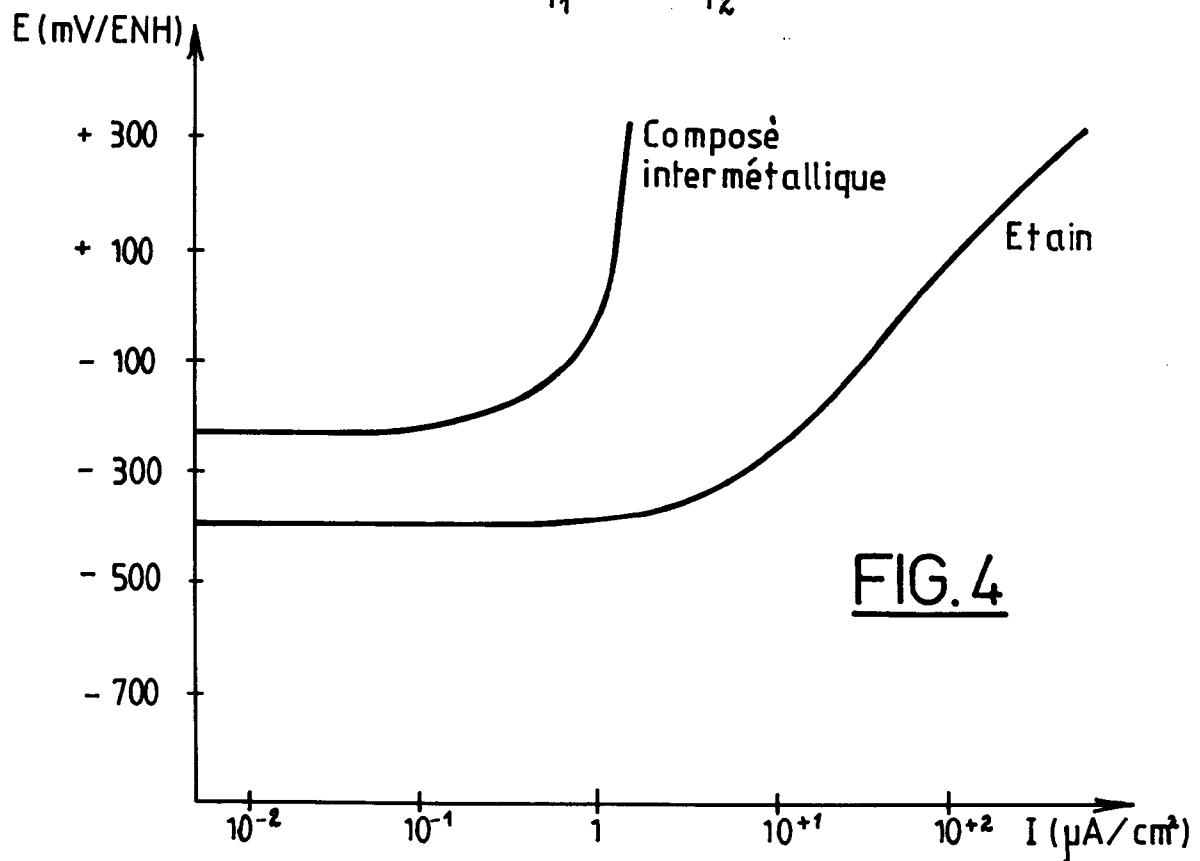
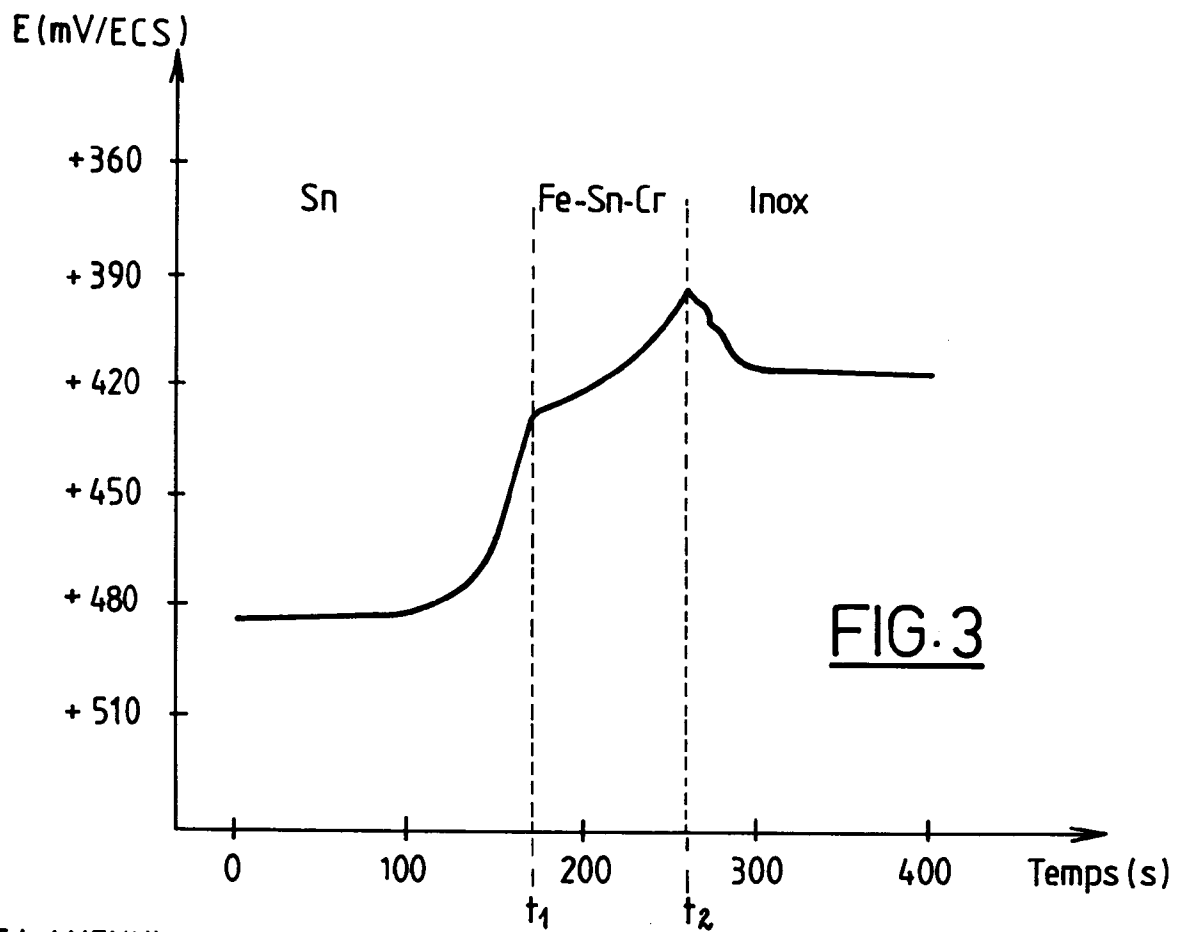


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1445
Page 1

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.5)
X	US-A-1 776 603 (SCHULTE) 23 Septembre 1930 * page 1, ligne 42 - ligne 50 * * page 2, ligne 37 - ligne 52 * * page 1, ligne 51 - ligne 56 * ---	1-7,14, 30,31,38	C25D5/36 C25D5/50
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 2, Janvier 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 14113a, 'pretreatment for plating stainless steels' page 488 ; * abrégé * & JP-A-59 145 795 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 21 Août 1984 ---	1-7,17, 18,21, 30,31,38	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 176 (C-426)(2623) 5 Juin 1987 & JP-A-62 1 896 (MASAMI KOBAYASHI) 7 Janvier 1987 * abrégé * ---	1-7,12, 21,22, 23,26, 30,31,38	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 080 971 (MANNESMANN AG) * page 4, ligne 9 - ligne 27 * * page 5, ligne 1 - ligne 8 * ---	1-7,12, 13,14, 30,31,38	C25D
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 299 (C-733)(4242) 27 Juin 1990 & JP-A-29 7 695 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 10 Avril 1990 * abrégé * ---	1-7,13, 30,31,38	
A	US-A-4 764 260 (GAY) * colonne 2, ligne 48 - ligne 68 * * colonne 3, ligne 1 - ligne 68 * --- -/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 SEPTEMBRE 1993	Examineur NGUYEN THE NGHIEP N.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 150 (01.92) (P0402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1445
Page 2

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.5)
A	US-A-2 973 307 (HAHN) 28 Février 1961		
A	----- WEGST 'stahlschlüssel' 1989 , VERLAG STAHLSCHLÜSSEL WEGST GMBH , D-7142 MARBACH * page 374 - page 375 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 SEPTEMBRE 1993	Examineur NGUYEN THE NGHIEP N.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P0402)