



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **93401601.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **C23C 28/00, C23C 28/02**

(22) Date de dépôt : **22.06.93**

(30) Priorité : **22.06.92 FR 9207585**

(43) Date de publication de la demande :
29.12.93 Bulletin 93/52

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE

(71) Demandeur : **SOLLAC**
Immeuble Elysées-La Défense, 29 Le Parvis
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur : **Guesdon, Philippe**
62, rue Custine
F-75018 Paris (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 (10) revêtue comprend un substrat métallique (12) revêtu au trempé recouvert sur au moins une de ses faces d'un film (16) d'une épaisseur au plus égale à 1 μm comprenant un alliage métallique tel qu'un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium, ou un oxyde tel que l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de chrome. De préférence, la couche métallique (14) intermédiaire de revêtement au trempé contient principalement de l'aluminium et a une épaisseur supérieure à 10 μm . Le film (16) est déposé sur la tôle aluminée dans une enceinte (20) sous vide, par exemple, par pulvérisation d'une cible au moyen d'un faisceau d'ions.

Application à la protection des tôles contre la corrosion, à l'amélioration de l'aptitude à la déformation et au pliage des tôles revêtues et à la fabrication d'éléments de ligne d'échappement de véhicule.

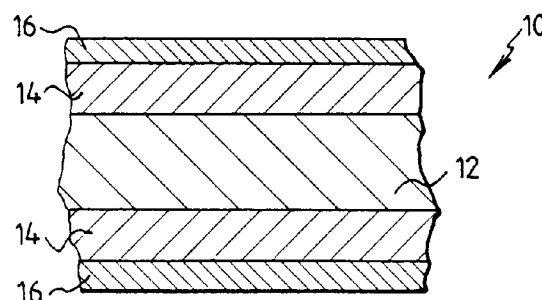


FIG.1

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

Elle s'applique en particulier à la protection des tôles en acier contre la corrosion et à l'amélioration de l'aptitude à la déformation des tôles revêtues.

On connaît déjà dans l'état de la technique des tôles en acier aluminé ayant une bonne résistance à la corrosion.

Les tôles en acier aluminé sont fabriquées habituellement au "trempe à chaud" c'est-à-dire en plongeant la tôle dans un bain d'alliage fondu aluminium-silicium. Ces revêtements au trempé ont une épaisseur supérieure à 7 μm , et, de préférence, supérieure à 10 μm .

Dans le but d'améliorer l'aptitude à la mise en forme de ces tôles, on peut encore augmenter leur rugosité de surface en les passant dans un "skin-pass".

En procédant à ce type de revêtement au trempé, il se crée, à l'interface entre la tôle et le revêtement, une zone de transition constituée d'un alliage intermédiaire. Lors de opérations ultérieures de mise en forme, cet alliage intermédiaire peut facilement se fissurer. Ce risque de fissuration diminue la résistance des tôles à la corrosion.

De même, en procédant à ce type de revêtement au trempé, la couche métallique solidifiée en surface présente généralement une structure cristalline polymorphe. Par conséquent, lorsque les tôles sont soumises à des ambiances agressives, des effets électrochimiques apparaissent entre les cristaux de structures différentes de la couche, qui provoquent des diminutions locales d'épaisseur de la couche métallique protectrice. Afin de maintenir une bonne protection contre la corrosion, il est donc nécessaire que le revêtement soit suffisamment épais ; mais, à l'inverse, lors des opérations ultérieures de mise en forme, ce revêtement risque d'autant plus de se fissurer qu'il est épais.

Les tôles en acier aluminé sont utilisées par exemple pour la fabrication de différents éléments d'une ligne d'échappement de véhicule, ou pour la fabrication de parois de fours ; ces tôles ont une épaisseur supérieure à 0,3 mm, et de préférence supérieure à 0,5 mm.

Les tôles en acier aluminé résistent plus longtemps aux ambiances agressives que les tôles en acier ordinaire. Cependant, les ambiances agressives auxquelles sont soumises les tôles aluminées provoquent au bout d'un certain temps l'apparition de rouille à leur surface. Dans un premier temps, il apparaît une rouille "blanche" correspondant à la formation d'oxydes d'aluminium blanchâtres. Dans un deuxième temps, lorsque le revêtement d'aluminium est percé, il apparaît une rouille "rouge" correspondant à la formation d'oxydes de fer.

Il est connu d'améliorer la résistance à la corrosion des tôles aluminées en les recouvrant d'un film d'huile protecteur. Ce film d'huile a pour inconvénient

de disparaître facilement de la surface de la tôle.

Il est également connu d'améliorer la résistance à la corrosion des tôles aluminées en leur faisant subir un traitement de conversion par chromatisation. La chromatisation est généralement appliquée par immersion de la tôle aluminée dans un bain de traitement. Ce bain est constitué d'une solution aqueuse acide contenant du chrome sous forme d'ions. La tôle aluminée réagit avec la solution et il se forme une couche de conversion protectrice.

La chromatisation des tôles en acier aluminé permet de retarder l'apparition de la rouille blanche. Cependant, la rouille rouge apparaît dès que le revêtement de la tôle est fissuré ou percé.

Il est également connu d'améliorer la résistance à la corrosion des tôles revêtues au trempé par un film déposé par voie électrolytique formé notamment d'une couche de chrome métallique et d'une couche d'oxyde de chrome, comme cela est décrit dans le certificat d'addition à un brevet français n° 84 12 239. Ce procédé électrolytique a l'inconvénient de limiter les possibilités de composition chimique du film et donc ses performances. Par ailleurs, malgré la protection du film déposé par voie électrolytique, il peut se produire des attaques locales, en particulier par "piqûration". Pour limiter cet inconvénient, il est proposé d'ajouter un traitement de passivation dans une solution de chromatisation de la tôle revêtue au trempé avant revêtement électrolytique. Ce traitement présente néanmoins l'inconvénient d'être une étape supplémentaire et coûteuse dans la fabrication de la tôle et d'engendrer des risques pour l'environnement.

L'invention a notamment pour but d'améliorer la tenue à la corrosion des tôles en acier revêtues, en particulier des tôles en acier aluminé, ceci en optimisant l'aptitude à la déformation de la tôle afin d'éviter la fissuration de son revêtement par pliage.

A cet effet, l'invention a pour objet une tôle revêtue comprenant un substrat métallique, notamment en acier, une couche métallique déposée sur au moins une des faces du substrat, et au moins un film recouvrant la couche métallique, caractérisée en ce que la couche métallique est déposée au trempé, en ce que le film comprend un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium, ou un oxyde tel qu'un oxyde de magnésium ou un oxyde de chrome, et en ce que l'épaisseur du film est au plus égale à 1 μm .

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

- la couche métallique a une épaisseur supérieure à 10 μm ;
- le film comprend un matériau choisi parmi les alliages aluminium-chrome (Al-Cr), les alliages aluminium-magnésium (Al-Mg), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3);
- la couche métallique contient principalement de l'aluminium ;

- la couche métallique contient principalement du zinc ;
- le film comporte un alliage comprenant, en masse, 88% environ d'aluminium et 12% environ de magnésium ;
- le film comporte un alliage comprenant, en masse, 22% environ d'aluminium et 78% environ de chrome, sous forme de composé AlCr_2 ;
- le substrat métallique est en acier, notamment en acier inoxydable ;
- le film a une épaisseur au plus égale à 0,20 μm .

L'invention a également pour objet un procédé pour la fabrication d'une tôle revêtue comprenant un substrat métallique, notamment en acier, dans lequel on dépose sur au moins une des faces du substrat métallique une couche métallique, notamment une couche contenant principalement de l'aluminium ou une couche contenant principalement du zinc, et dans lequel on dépose au moins un film recouvrant la couche métallique, caractérisé en ce que la couche métallique est déposée au trempé, et en ce que le film de revêtement est déposé par dépôt sous vide.

Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé:

- le film de revêtement comprend un alliage métallique tel qu'un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium, ou un oxyde tel qu'un oxyde de magnésium ou un oxyde de chrome et en ce que le film a une épaisseur au plus égale à 1 μm ;
- la couche métallique a une épaisseur supérieure à 10 μm ;
- selon un mode de réalisation du procédé, le dépôt sur le substrat d'une couche métallique est réalisé par immersion du substrat dans un bain d'alliage fondu d'aluminium et de silicium ;
- le dépôt du film est effectué par pulvérisation ionique d'au moins une cible contenant les matériaux destinés à composer le film ;
- la surface de la cible est pulvérisée par un faisceau d'ions Ar^+ ayant une énergie comprise entre 0,5 et 2 keV, de préférence égale à 1,2 keV, le faisceau ayant une densité de courant comprise entre 0,5 et 4 mA/cm^2 , de préférence égale à 1,6 mA/cm^2 , la pression dans l'enceinte sous vide étant d'environ 10^{-2} Pa pendant la pulvérisation de la surface de la cible.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une tôle telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'éléments d'une ligne d'échappement de véhicule.

Un exemple de réalisation de l'invention sera décrit ci-dessous en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe d'une tôle revêtue selon l'invention ;
- la figure 2 est une vue schématique en élévation en coupe d'un dispositif pour le dépôt d'un film sur une tôle en acier aluminé.

On voit sur la figure 1 une tôle revêtue selon l'invention désignée par la référence générale 10. Cette tôle 10 comporte une tôle 12 en acier, notamment en acier inoxydable, formant substrat, recouverte sur ses deux faces d'une couche métallique 14 comprenant principalement de l'aluminium.

La couche 14 a une épaisseur comprise entre 10 et 30 μm . Cette couche 14 est recouverte d'un film 16 d'une épaisseur au plus égale à 1 μm , de préférence au plus égale à 0,20 μm , comprenant un alliage métallique tel qu'un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium ou un oxyde tel que l'oxyde de magnésium (MgO) ou l'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Dans les exemples décrits le matériau constituant le film 16 est choisi parmi les alliages aluminium-chrome (Al-Cr), les alliages aluminium-magnésium (Al-Mg) et l'oxyde de magnésium.

Pour des raisons de clarté, les proportions entre les épaisseurs des différents matériaux de la tôle 10 n'ont pas été respectées sur la figure 1.

La tôle 10 est destinée en particulier à la fabrication d'éléments de lignes d'échappement de véhicules, par exemple des canules, des silencieux, des résonateurs, des convertisseurs catalytiques et des éléments tubulaires tels que des descentes primaires.

Suivant un premier mode de réalisation de l'invention, le film 16 est constitué d'un alliage comprenant, en masse, 22% environ d'aluminium et 78% environ de chrome, sous forme d'un composé AlCr_2 . Dans ce cas, le film 16 a une épaisseur d'environ 0,1 μm .

Suivant un second mode de réalisation de l'invention, le film 16 est constitué d'un alliage comprenant, en masse, 88% environ d'aluminium et 12% environ de magnésium. Dans ce cas, le film 16 a une épaisseur de 0,20 μm .

Suivant un troisième mode de réalisation de l'invention, le film 16 est constitué d'oxyde de magnésium. Dans ce cas, le film 16 a une épaisseur de 0,20 μm .

On décrira ci-dessous un procédé de fabrication de la tôle revêtue telle que représentée à la figure 1.

Dans un premier temps, on dépose sur les deux faces de la tôle 12 en acier une couche 14 contenant principalement de l'aluminium selon un procédé d'aluminage connu appelé habituellement "trempé à chaud". Selon ce procédé, on fait passer la tôle 12 en acier dans un bain d'alliage fondu d'aluminium et de silicium.

Après l'aluminage, la tôle est nettoyée selon un procédé connu, en utilisant par exemple de l'acétone et de l'alcool.

On dépose ensuite un film 16 sur les couches 14 de chacune des faces de la tôle 12.

Dans l'exemple décrit, le film est déposé par pulvérisation ionique sous vide des matériaux entrant dans la composition du film.

On a représenté à la figure 2 un exemple de dispositif 18, de type connu, permettant de réaliser le dépôt d'un film 16 par pulvérisation ionique sous vide.

Le dispositif 18 comporte une enceinte 20 dans laquelle on maintient un vide poussé au moyen de plusieurs pompes à vide 22 dont une seule est représentée à la figure 2.

La surface d'une cible 24, comportant les matériaux entrant dans la composition du film 16, est pulvérisée au moyen d'un faisceau d'ions de forte intensité issu d'une source 26. La tôle 10 à revêtir d'un film est portée par un support 28 disposé en regard de la cible 24.

La source d'ions 26 est par exemple de type KAUFMAN. La source 26 est alimentée par un gaz qui est ionisé de façon à former un faisceau d'ions.

Dans l'exemple décrit le gaz utilisé est de l'argon. L'énergie des ions Ar^+ est d'environ 1,2 keV. La densité de courant du faisceau d'ions est d'environ 1,6 mA/cm². La pression dans l'enceinte 20 est d'environ 10⁻² Pa pendant l'évaporation de la surface de la cible 24.

La pulvérisation ionique peut être réalisée dans d'autres conditions que celles de l'exemple. En particulier, les ions Ar^+ peuvent avoir une énergie comprise entre 0,5 et 2 keV, et le faisceau d'ions Ar^+ peut avoir une densité de courant comprise entre 0,5 et 4 mA/cm².

Les composants de la cible 24 sont pulvérisés par le faisceau d'ions et se déposent sur la tôle 10 disposée en regard de la cible.

Dans le premier mode de réalisation de l'invention, la cible 24 comprend, en masse, 22% environ d'aluminium et 78% environ de chrome. Le bombardement ionique de cette cible permet de déposer sur la tôle 10 un film 16 comprenant, les mêmes proportions d'aluminium et de chrome, l'alliage étant sous la forme d'un composé AlCr_2 .

Dans le second mode de réalisation de l'invention, la cible 24 comprend de l'aluminium et du magnésium dans des proportions adaptées pour déposer sur la tôle 10 un film 16 comprenant, en masse, 88% environ d'aluminium et 12% environ de magnésium.

Dans le troisième mode de réalisation de l'invention, la cible 24 comporte de l'oxyde de magnésium de façon à déposer sur la tôle 10 un film 16 du même matériau.

Des essais de corrosion accélérée, par un brouillard salin et par des condensats, ont été effectués sur des tôles selon l'invention telles que décrites ci-dessus et sur une tôle en acier aluminé de type connu appelée tôle Alusi.

Les essais au brouillard salin ont été effectués en soumettant les tôles à un brouillard contenant 5% de chlorure de sodium.

Ces essais ont montré que les tôles selon les trois modes de réalisation décrits ont une meilleure résis-

tance à la corrosion qu'une tôle en acier aluminé de type connu.

On donnera ci-dessous des résultats de ces essais.

De la rouille rouge apparaît sur la surface de la tôle Alusi 576 heures après le début des essais. La surface de la tôle est recouverte de rouille rouge à plus de 50% 672 heures après le début des essais.

De la rouille rouge apparaît sur la surface de la tôle revêtue d'un film Al-Mg 912 heures après le début des essais. La rouille rouge recouvre plus de 50% de la surface de la tôle 1000 heures après le début des essais.

De la rouille rouge apparaît sur la surface de la tôle revêtue d'un film MgO 1344 heures après le début des essais.

Le film 16 déposé sur la tôle en acier aluminé permet de doubler la durée précédant l'apparition de la rouille rouge sur la tôle par rapport à une tôle en acier aluminé sans film 16.

Les essais de tenue aux condensats ont montré qu'en déposant un film 16 sur des tôles aluminées on augmente notablement leur tenue aux condensats par rapport à une tôle aluminée sans film 16.

Les tôles subissant les essais de tenue aux condensats sont recouvertes sur une seule face d'un revêtement comprenant, selon les tôles, une couche 14 métallique comprenant principalement de l'aluminium sans film 16 (tôle Alusi), ou bien une couche 14 métallique contenant principalement de l'aluminium avec un film 16. Seule la face revêtue est exposée aux condensats.

Les conditions de réalisation des essais de tenue aux condensats comprennent l'immersion partielle des tôles dans une solution à pH = 3, pendant 30 jours, à 60°C.

Cette solution comprend de l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH à une concentration $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ et de l'acide nitrique HNO_3 à une concentration $[\text{HNO}_3] = 10^{-3} \text{ M/l}$. La valeur du pH = 3 de la solution est obtenue par un ajout d'acide sulfurique H_2SO_4 à une concentration $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10^{-1} \text{ M/l}$ et d'acide chlorhydrique HCl à une concentration $[\text{HCl}] = 10^{-1} \text{ M/l}$.

Les essais de tenue aux condensats ont donné les résultats suivants.

La perte en poids de la tôle Alusi est de 300g/m².

La perte en poids de la tôle revêtue d'un film MgO est de 160g/m².

La perte en poids d'une tôle revêtue d'un film Al-Mg est de 140g/m².

La perte en poids de la tôle revêtue d'un film Al-Cr est de 135g/m².

Des essais de pliage ont été effectués sur les tôles selon les trois modes de réalisation décrits et sur une tôle Alusi. Ces essais ont montré que le dépôt d'un film 16 sur une tôle aluminée conserve ou augmente son aptitude au pliage par rapport à une tôle

aluminisée sans film 16.

Les essais de pliage ont été effectués conformément à la norme française NF A 03-158, dans les conditions suivantes.

La tôle est pliée à 180°C en insérant dans le pli un certain nombre de cales de même épaisseur E que la tôle testée. On observe à partir de combien de cales le revêtement de la tôle n'est pas fissuré suivant son épaisseur.

Les essais de pliage ont conduit aux résultats suivants.

Le revêtement de la tôle Alusi ne comporte pas de fissure lorsque quatre cales sont insérées dans le pli, et de nombreuses fissures lorsque trois cales sont insérées dans le pli.

Le revêtement de la tôle comportant un film Al-Mg a un comportement identique à celui de la tôle Alusi.

Le revêtement de la tôle comportant un film Al-Cr présente une à deux fissures lorsque trois cales sont intercalées dans le pli.

L'invention ne se limite pas aux exemples de réalisation décrits.

La tôle 12 formant substrat peut être constituée par d'autres matériaux que l'acier.

La couche 14 contenant principalement de l'aluminium peut être remplacée par une couche contenant un autre matériau métallique en particulier par une couche contenant principalement du zinc déposée au trempé.

La couche 14 et le film 16 peuvent être disposés sur une seule face de la tôle 12 formant substrat.

On peut choisir parmi les alliages aluminiumchrome (Al-Cr), les alliages aluminium-magnésium (Al-Mg), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de chrome (Cr₂O₃) un premier matériau pour constituer un premier film sur une première face de la tôle 10 revêtue et un second matériau, différent du premier, pour constituer un second film sur la seconde face de la tôle 10 revêtue.

Le dépôt sous vide du film peut être effectué par d'autres moyens physiques que celui décrit. Le dépôt sous vide du film peut également être effectué par voie chimique en utilisant des réactifs sous forme de gaz.

L'invention comporte de nombreux avantages. Elle améliore notamment la tenue à la corrosion des tôles en acier aluminisé et augmente généralement leur aptitude au pliage.

Elle permet dans certains cas une autoprotection des tôles en acier aluminisé lorsque le revêtement métallique de la tôle est percé ou fissuré.

Le film de protection est très mince et peut être déposé rapidement sur une tôle. En particulier, la vitesse de dépôt du film est compatible avec les vitesses habituelles de fabrication des tôles aluminisées.

Par ailleurs, le film de protection ne présente pas de danger pour l'environnement.

Le dépôt de la couche métallique effectué au trempé permet d'optimiser les caractéristiques de rugosité du revêtement et par conséquent de faciliter la lubrification de la tôle lors des étapes ultérieures de mise en forme de la tôle.

Revendications

1. Tôle revêtue comprenant un substrat (12) métallique, notamment en acier, une couche (14) métallique déposée sur au moins une des faces du substrat, et au moins un film (16) recouvrant la couche métallique, caractérisée en ce que la couche (14) métallique est déposée au trempé, en ce que le film comprend un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium, ou un oxyde tel qu'un oxyde de magnésium ou un oxyde de chrome, et en ce que l'épaisseur du film est au plus égale à 1 µm.
2. Tôle selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche métallique (14) a une épaisseur supérieure à 10 µm.
3. Tôle selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le film (16) comprend un matériau choisi parmi les alliages aluminium-chrome (Al-Cr), les alliages aluminium-magnésium (Al-Mg), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de chrome (Cr₂O₃).
4. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche métallique (14) contient principalement de l'aluminium.
5. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche métallique (14) contient principalement du zinc.
6. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le film (16) comporte un alliage comprenant, en masse, 88% environ d'aluminium et 12% environ de magnésium.
7. Tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le film (16) comporte un alliage comprenant, en masse, 22% environ d'aluminium et 78% environ de chrome, sous forme de composé AlCr₂.
8. Tôle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le substrat métallique (12) est en acier, notamment en acier inoxyidable.
9. Tôle selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le film (16)

a une épaisseur au plus égale à 0,20 μm .

10. Procédé pour la fabrication d'une tôle revêtue comprenant un substrat (12) métallique, notamment en acier, dans lequel on dépose sur au moins une des faces du substrat métallique une couche (14) métallique, notamment une couche contenant principalement de l'aluminium ou une couche contenant principalement du zinc, et dans lequel on dépose au moins un film (16) recouvrant la couche métallique, caractérisé en ce que la couche (14) métallique est déposée au trempé, et en ce que le film de revêtement est déposé par dépôt sous vide. 5
10
15
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le film de revêtement comprend un alliage métallique tel qu'un alliage d'aluminium contenant du chrome ou du magnésium, ou un oxyde tel qu'un oxyde de magnésium ou un oxyde de chrome et en ce que le film a une épaisseur au plus égale à 1 μm . 20
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé par le fait que la couche métallique (14) a une épaisseur supérieure à 10 μm . 25
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que le dépôt sur le substrat (12) d'une couche métallique (14) est réalisé par immersion du substrat (12) dans un bain d'alliage fondu d'aluminium et de silicium. 30
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que le dépôt du film (16) est effectué par pulvérisation ionique d'au moins une cible (24) contenant les matériaux destinés à composer le film (16). 35
40
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la surface de la cible (24) est pulvérisée par un faisceau d'ions Ar^+ ayant une énergie comprise entre 0,5 et 2 keV, de préférence égale à 1,2 keV, le faisceau ayant une densité de courant comprise entre 0,5 et 4 mA/cm², de préférence égale à 1,6 mA/cm², la pression dans l'enceinte (20) sous vide étant d'environ 10⁻² Pa pendant la pulvérisation de la surface de la cible (24). 45
50
16. Utilisation d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication d'éléments d'une ligne d'échappement de véhicule. 55

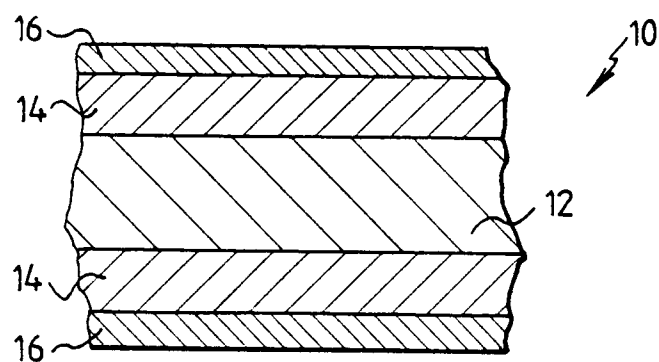


FIG. 1

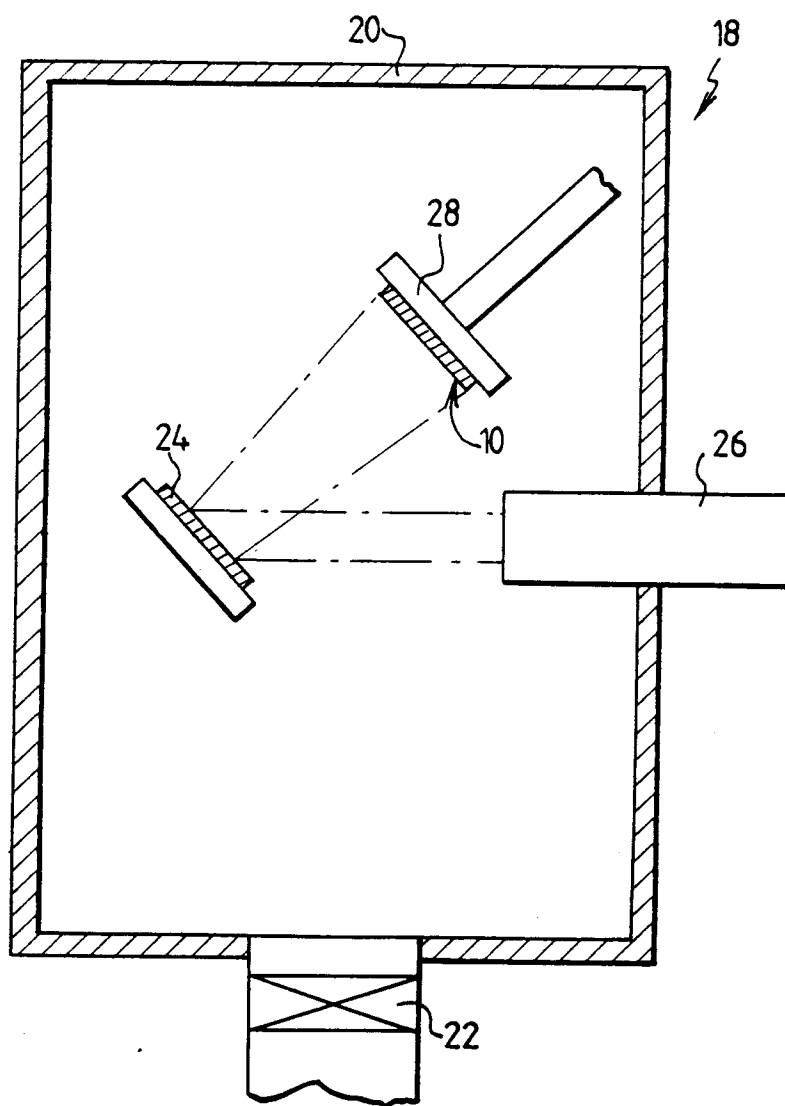


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1601

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	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 384 (C-629)(3732) 24 Août 1989 & JP-A-11 32 778 (NKK CORP) 25 Mai 1989 * abrégé *	1-16	C23C28/00 C23C28/02
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 190 (C-593)(3538) 8 Mai 1989 & JP-A-10 17 877 (NKK CORP) 20 Janvier 1989 * abrégé *	1-16	
A	EP-A-0 410 627 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) * exemple 1; tableau 2 *	1-16	
A	EP-A-0 467 749 (SOLLAC) * revendications 1,13-15 *	1-16	
A	FR-A-2 550 555 (ZINCROKSID) * revendication 1 *	1-16	
A	DE-A-2 103 984 (METALLISATOR KORROSIONSSCHUTZTECHNIK GMBH) * revendication 1 *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 199 084 (W. HEINZEL) * page 14, ligne 19 - ligne 23 * * page 15, ligne 17 - ligne 28 *	1-16	C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30 AOUT 1993	Examinateur EKHULT H.U.
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			

EP-O FORM 1503 (01.92) (P0402)