



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 769 567 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.01.2000 Bulletin 2000/02

(51) Int Cl.7: **C23C 2/26**

(21) Numéro de dépôt: **96402089.5**

(22) Date de dépôt: **01.10.1996**

(54) **Procédé pour revêtir une tôle**

Verfahren zur Beschichtung eines Blechs

Process for coating a sheet

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

(30) Priorité: **19.10.1995 FR 9512273**

(43) Date de publication de la demande:
23.04.1997 Bulletin 1997/17

(73) Titulaire: **SOLLAC S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Guesdon, Philippe**
75028 Paris (FR)
• **Houziel, Jacques**
60160 Montataire (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR),
Immeuble " La Pacific "
11/13 Cours Valmy
La Défense 7,
TSA 10001
92070 Paris La Défense Cédex (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 236 013

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 294 (C-0732), 26 Juin 1990 & JP-A-02 093053 (KOBE STEEL), 3 Mars 1990,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 92 (C-483), 25 Mars 1988 & JP-A-62 224699 (NIPPON STEEL CORP), 2 Octobre 1987,**

EP 0 769 567 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de traitement d'une couche métallique de revêtement de tôle dans lequel on projette une poudre sur la couche métallique lorsqu'elle est, au moins partiellement, à l'état liquide

[0002] On utilise couramment ce procédé au cours de la galvanisation de tôles d'acier, par exemple pour obtenir un aspect ayant une configuration en grand nombre de petites fleurs, tel que décrit dans le document FR-A-2 236 013.

[0003] Dans l'un des modes de réalisation décrit dans ce document, on projette sur le revêtement une substance pulvérulente capable de subir une transformation thermique au contact du zinc de revêtement liquide (page 1, lignes 31-36), comme du zinc en poudre (créateur de germes cristallins, page 1, lignes 37-38) ou comme des poudres de sels se décomposant au dessous de la température de fusion du zinc (amorces de cristallisation - page 2, lignes 14-19).

[0004] Pour ce type particulier de galvanisation, on trempe la tôle dans un bain de métal liquide, on extrait la tôle du bain pour entraîner une couche dudit métal liquide sur la tôle, on projette une poudre sur ladite couche liquide entraînée et on solidifie ensuite ladite couche.

[0005] En sortie de bain, on peut régler l'épaisseur de la couche métallique entraînée avant de projeter la poudre.

[0006] Par ce procédé de galvanisation, on obtient couramment des revêtements d'épaisseur comprise entre 10 et 50 μm .

[0007] Une variante de ce procédé de galvanisation consiste à projeter la poudre bien après le trempé : on réchauffe alors la tôle pour faire fondre, au moins partiellement, la couche de revêtement, on projette la poudre sur la couche fondue, puis on solidifie.

[0008] Au moment de la projection, la poudre est insérée dans la couche métallique, c'est à dire généralement dispersée ou dissoute.

[0009] Les tôles revêtues selon ce procédé présentent par exemple un meilleur aspect de surface (disparition du fleurage) ou sont plus faciles à mettre en forme (meilleure emboutissabilité).

[0010] Grâce à ce procédé, il est possible également d'élargir la gamme des compositions de revêtement.

[0011] On peut aussi obtenir des revêtements "composites", du type inclusions "granulaires" dans une matrice métallique.

[0012] Parmi les poudres projetées, on peut utiliser des poudres d'oxydes, ou des mélanges de poudres métalliques et de poudres d'oxydes.

[0013] La qualité de tels revêtement dépend, entre autres, de la morphologie de la poudre et des conditions de projection sur la tôle ; ces deux paramètres déterminent en effet l'homogénéité de la répartition de la matière projetée d'une part sur la surface de la couche métallique fondue, d'autre part dans la profondeur de cette

couche.

[0014] Pour disperser et/ou dissoudre au mieux la poudre dans la couche métallique, on emploie généralement des poudres très fines.

5 **[0015]** Or l'emploi de poudres de très fine granulométrie présente de graves inconvénients, notamment quand les grains élémentaires de la poudre ont une taille inférieure à 10 μm .

10 **[0016]** La manipulation de poudres de fine granulométrie nécessite en effet des protections étanches coûteuses, voire même des protections anti-déflagrantes encore plus onéreuses pour se prémunir de risques d'explosion.

15 **[0017]** Pour éviter tout risque d'explosion dans la manipulation de poudres, notamment par exemple lorsqu'elle contient un composant très oxydable comme du magnésium, le brevet JP 02 093053 propose d'utiliser des poudres atomisées.

20 **[0018]** Mais, dans le cas de couches métalliques relativement épaisses, il est parfois difficile de projeter la poudre de sorte qu'elle pénètre dans la profondeur de la couche jusqu'à proximité du substrat en tôle, ce qui empêche de traiter le revêtement (ou la couche métallique entraînée) dans toute son épaisseur et d'obtenir un revêtement homogène dans l'épaisseur.

25 **[0019]** Lorsque la matière projetée comprend plusieurs composants de base, il convient d'adapter et de piloter le procédé de projection de poudre pour atteindre une répartition identique et homogène de tous les composants de base de la poudre dans la couche métallique traitée.

30 **[0020]** En particulier, il convient alors souvent de préparer un mélange parfaitement homogène de ces composants de base, ce qui impose de nouvelles contraintes, notamment quand les caractéristiques physiques (par exemple : densité, tailles de grains) de ces composants sont très différents.

35 **[0021]** L'invention a pour but de traiter une couche métallique par projection de poudre de manière homogène dans la profondeur, et, lorsque la poudre de traitement comprend plusieurs composants de base, de les répartir d'une manière très homogène dans toute la couche métallique.

40 **[0022]** L'invention a pour objet un procédé de traitement d'une couche métallique de revêtement de tôle, notamment dans une ligne de galvanisation de tôle, dans lequel on projette une poudre sur ladite couche métallique lorsqu'elle est, au moins partiellement, à l'état liquide, caractérisé en ce que l'on prépare ladite poudre par atomisation d'une manière adaptée pour qu'elle se présente sous forme d'agglomérats d'atomisation rassemblant des grains élémentaires à disperser et/ou à dissoudre dans ladite couche métallique à l'état liquide, pour que la taille moyenne desdits agglomérats soit supérieure à l'épaisseur de ladite couche métallique à l'état liquide, et pour que lesdits agglomérats présentent une cohésion suffisamment faible pour disparaître sous l'impact de projection de l'agglomérat sur ladite

couche métallique, de manière à assurer la dispersion des grains élémentaires de l'agglomérat dans la partie de ladite couche métallique qui est à l'état liquide.

[0023] L'invention peut également présenter la caractéristique objet de la revendication 2 et a également pour objet l'utilisation, pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, d'une poudre présentant une ou plusieurs des caractéristiques objet des revendications 3 à 5.

[0024] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple :

[0025] L'installation de revêtement de tôle au trempé avec projection de poudre est connue en elle-même et ne sera pas décrite ici en détail ; elle comprend, notamment un bain de trempage de tôle, des moyens d'essorage pour réguler l'épaisseur de la couche métallique sur la tôle en sortie de bain, et un dispositif de projection de poudre sur la couche métallique encore à l'état fondu après essorage.

[0026] Pour préparer la poudre à projeter, on utilise une installation d'atomisation d'un type connu et on procède d'une manière connue en elle-même, à partir du ou des composants de base de la matière à projeter sur la tôle.

[0027] A titre d'exemple non limitatif, on part d'une ou plusieurs poudres de base ; la nature et les proportions de ces poudres de base sont adaptées d'une manière connue au type de traitement de couche métallique à effectuer.

[0028] On alimente l'installation d'atomisation à partir d'une composition de ces poudres de base, par exemple de suspensions et/ou solutions liquides de ces poudres de base.

[0029] Selon une autre variante de l'invention, on peut partir directement de suspensions, notamment colloïdales, et/ou de solutions contenant les composants de base de la matière à projeter.

[0030] On atomise la composition d'alimentation pour former une poudre atomisée, composée d'agglomérats rassemblants des grains élémentaires de poudre de base, éventuellement de différentes natures et de différentes morphologies.

[0031] Lorsque la matière à projeter contient plusieurs composants dans des proportions prédéterminées, l'atomisation peut servir à préformuler un mélange, en ce sens qu'on adapte d'une manière connue en elle-même les conditions d'atomisation pour obtenir, au sein même de chaque agglomérat de la poudre à projeter, un mélange de grains des différents composants dans lesdites proportions.

[0032] On détermine d'une manière connue en elle-même les conditions d'atomisation pour obtenir, selon l'invention, des agglomérats présentant une taille moyenne supérieure à l'épaisseur de la couche métallique fondue après essorage.

[0033] La poudre atomisée, parce qu'elle est constituée d'agglomérats de grande taille, peut être manipulée avec encore moins de risques explosifs ou toxiques.

[0034] On choisit des poudres de base suffisamment fines ; ainsi, les agglomérats sont constitués de grains élémentaires suffisamment fins pour assurer une dispersion homogène de la matière à projeter dans la couche métallique.

[0035] De préférence, ces grains élémentaires présentent une taille moyenne inférieure à environ la moitié de l'épaisseur de la couche métallique fondue.

[0036] Ainsi, de préférence, on adapte d'une manière connue en elle-même les conditions d'atomisation pour que le ratio (taille moyenne des agglomérats)/(taille moyenne de grains élémentaires) soit supérieur à environ 4.

[0037] A la composition d'alimentation de l'installation d'atomisation, on rajoute en tant que de besoin un liant destiné renforcer si besoin la cohésion des agglomérats de la poudre atomisée.

[0038] Comme liant, on peut notamment utiliser de l'alcool polyvinylique.

[0039] On détermine, également d'une manière connue en elle-même, les conditions d'atomisation ainsi que la nature et la proportion de liant dans la composition d'alimentation, pour obtenir une cohésion des agglomérats, certes faible mais suffisante.

[0040] On entend par cohésion suffisante, une cohésion qui se conserve dans toutes les opérations de manipulation de la poudre situées entre l'atomisation elle-même et la projection sur la tôle en sortie de bain de revêtement.

[0041] On entend par cohésion faible, une cohésion qui disparaît sous l'impact de projection de l'agglomérat sur la tôle, afin d'assurer la dispersion des grains élémentaires de l'agglomérat dans la couche métallique à l'état fondu.

[0042] La mesure de porosité, à savoir le ratio (volume total des pores)/(volume total d'un agglomérat), est un moyen connu d'évaluation de la cohésion des agglomérats.

[0043] De préférence, on adapte la proportion de liant et les conditions d'atomisation pour obtenir des agglomérats de porosité supérieure à environ 30%, la porosité mesurée ne prenant en compte que les pores de taille supérieure à 0,01 μm .

[0044] On va maintenant décrire globalement le procédé de traitement d'une couche métallique de revêtement selon l'invention, dans le cas de la galvanisation de tôle.

[0045] On procède au revêtement au trempé d'une tôle avec projection de poudre d'une manière connue en elle-même, à la différence près qu'on alimente le dispositif de projection de poudre par la poudre atomisée précédemment décrite.

[0046] La tôle à revêtir est ici une tôle d'acier.

[0047] Le bain métallique de revêtement est ici un bain de zinc.

[0048] Selon d'autres variantes de l'invention, on peut utiliser d'autres types de bain métallique de revêtement au trempé, comme des bains d'alliages de zinc ou d'alu-

minium.

[0049] On trempe donc la tôle à revêtir, on l'essore pour obtenir d'une manière connue en elle-même une épaisseur prédéterminée de couche métallique entraînée sur la tôle, puis, alors que la couche métallique est encore à l'état fondu, on projette sur ladite couche la poudre atomisée.

[0050] De préférence, la température de la couche métallique est supérieure d'au moins environ 10°C à celle de sa température de fusion.

[0051] On adapte les conditions de projection de la poudre atomisée pour que les agglomérats qui la composent se brisent sous l'effet d'impact de projection contre la tôle, ce qui libère et disperse les grains élémentaires dans la couche métallique fondue.

[0052] On assure ainsi une répartition uniforme de la matière projetée dans la couche métallique, notamment dans la profondeur, et par là-même, on obtient des tôles revêtues de meilleure qualité.

[0053] La taille moyenne des agglomérats de la poudre atomisée étant supérieure à l'épaisseur de la couche métallique, il est plus facile que dans l'art antérieur de projeter ladite poudre avec suffisamment d'énergie pour que les grains élémentaires se dispersent dans la profondeur de la couche, au voisinage du substrat en tôle, ce qui représente un avantage essentiel de l'invention.

[0054] On ne manipule plus directement de poudre de fine granulométrie, ce qui évite de délicats problèmes de sécurité (environnement, déflagration).

[0055] On constate également qu'il est beaucoup plus facile de mettre en oeuvre le dispositif de projection de poudre à partir de ces poudres atomisées et qu'on économise même de l'énergie (débit et pression de gaz dans ledit dispositif) : il est en effet beaucoup plus facile de projeter avec énergie une poudre de grosse granulométrie, comme une poudre atomisée présentant des agglomérats de grande taille, qu'une poudre de fine granulométrie.

[0056] Lorsque la matière à projeter contient plusieurs composants et qu'on utilise l'opération d'atomisation pour préformuler un mélange de ces composants, on diminue alors d'autant les contraintes de pilotage de l'installation de projection ; en effet, le mélange étant préformulé, on obtient beaucoup plus facilement que dans les procédés de l'art antérieur une répartition uniforme et homogène des grains élémentaires de la matière à projeter dans la couche métallique.

[0057] On peut donc aisément utiliser une poudre atomisée multi-composants, où les agglomérats comprennent des grains élémentaires "de coeur" enrobés par une autre matière.

[0058] A titre d'exemple non limitatif, les grains élémentaires de coeur sont des particules de silice et la matière d'enrobage est constituée de particules de métal de même nature que celui du bain de trempage de la tôle, ici par exemple, de particules de zinc.

[0059] Au moment de la projection de la poudre ato-

misée, la périphérie des agglomérats fond en premier lieu, libérant les particules d'oxydes qu'elle contient à coeur pour les disperser dans la couche métallique fondue.

[0060] Ainsi, la poudre à projeter, grâce à sa méthode de préparation (atomisation) et à la taille de ses agglomérats, permet de traiter des couches métalliques (à l'état fondu) facilement et de manière très homogène.

Exemple:

[0061] Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cas d'un traitement d'une couche métallique de revêtement par une poudre métallique de zinc.

[0062] Plus précisément, ce traitement prend place dans une opération de galvanisation, où, après trempé, la couche métallique à traiter présente une épaisseur de 10 µm environ.

[0063] Comme poudre de base, on prend une poudre de zinc dont les grains présentent une taille moyenne de 4,5 µm environ.

[0064] On prépare une suspension de cette poudre de base et on y dilue de l'alcool polyvinylique à environ 3% en poids (par rapport au poids de poudre de base).

[0065] On atomise cette suspension (ou composition d'alimentation) de manière à obtenir des lots de poudre à projeter présentant des agglomérats de taille moyenne comprise entre 24 µm et 56 µm.

[0066] La porosité des poudres obtenues est de 33,8% environ et la porosité interne présente un diamètre moyen de 0,06 µm.

[0067] En sortie de trempé de galvanisation, on traite la couche métallique encore à l'état liquide en projetant un lot de poudre puis on solidifie.

[0068] Pour tous les lots de poudre (taille moyenne des agglomérats comprise entre 24 µm et 56 µm), on obtient un revêtement traité parfaitement homogène dans toute la profondeur.

Revendications

1. Procédé de traitement d'une couche métallique de revêtement de tôle, notamment dans une ligne de galvanisation de tôle, dans lequel on projette une poudre sur ladite couche métallique lorsqu'elle est, au moins partiellement, à l'état liquide, caractérisé en ce que l'on prépare ladite poudre par atomisation d'une manière adaptée :

- pour qu'elle se présente sous forme d'agglomérats d'atomisation rassemblant des grains élémentaires à disperser et/ou à dissoudre dans ladite couche métallique à l'état liquide,
- pour que la taille moyenne desdits agglomérats soit supérieure à l'épaisseur de ladite couche métallique à l'état liquide,
- et pour que lesdits agglomérats présentent une

cohésion suffisamment faible pour disparaître sous l'impact de projection de l'agglomérat sur ladite couche métallique, de manière à assurer la dispersion des grains élémentaires de l'agglomérat dans la partie de ladite couche métallique qui est à l'état liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare ladite poudre d'une manière adaptée pour que la taille moyenne desdits grains soit inférieure à environ la moitié de l'épaisseur de ladite couche.

3. Utilisation d'une poudre atomisée pour mettre en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que sa porosité ouverte, correspondant à des pores de taille supérieure à 0,01 µm, est supérieure à 30%.

4. Utilisation d'une poudre atomisée pour mettre en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le ratio (taille moyenne des agglomérats)/(taille moyenne des grains) est supérieur à environ 4.

5. Utilisation d'une poudre atomisée pour mettre en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce qu'elle contient des composants de différentes natures et/ou de différentes morphologies.

Claims

1. Process for treating a metal coating layer on a sheet, especially in a sheet galvanizing line, in which a powder is sprayed onto the said metal layer when it is at least partially in the liquid state, characterized in that the said powder is prepared by atomization in a suitable manner:

- in order for it to be in the form of atomized agglomerates which are comprised of elementary particles to be dispersed and/or dissolved in the said metal layer in the liquid state,
- in order for the average size of the said agglomerates to be greater than the thickness of the said metal layer in the liquid state and
- in order for the cohesion of the said agglomerates to be sufficiently weak for them to disappear under the impact of spraying the agglomerate onto the said metal layer so as to ensure that the elementary particles of the agglomerate are dispersed in that part of the said metal layer which is in the liquid state.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the said powder is prepared in a suitable manner in

order for the average size of the said particles to be less than approximately half the thickness of the said layer.

5 3. Use of an atomized powder for implementing the process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that its open porosity, corresponding to pores having a size of greater than 0.01 µm, is greater than 30%.

10 4. Use of an atomized powder for implementing the process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the (average agglomerate size)/(average particle size) ratio is greater than approximately 4.

15 5. Use of an atomized powder for implementing the process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that it contains components of various kinds and/or various morphologies.

Patentansprüche

25 1. Verfahren zur Bearbeitung einer metallischen Schicht als Blechbeschichtung, insbesondere in einer Galvanisieranordnung für Bleche, wobei ein Pulver auf die metallische Schicht gespritzt wird, wenn sich diese wenigstens teilweise im flüssigen Zustand befindet, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Pulver durch Zerstäubung hergestellt wird, dergestalt, dass:

- es die Form von Zerstäubungs-Agglomeraten, die sich von zu dispergierenden und/oder zu lösenden in der metallischen Schicht im flüssigen Zustand Elementarkörnern bestehen;
- die mittlere Größe dieser Agglomerate größer ist als die Dicke dieser metallischen Schicht im flüssigen Zustand und
- die Agglomerate eine Kohäsion aufweisen, die so gering ist, dass sie beim Auftreffen während des Aufspritzens des Agglomerats auf die metallische Schicht verschwindet, um so eine Dispersion der Elementarkörner des Agglomerats in dem sich im flüssigen Zustand befindlichen Teil der metallischen Schicht zu gewährleisten.

50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver derart hergestellt wird, dass die mittlere Größe der Körner kleiner als ungefähr die Hälfte der Dicke der Schicht ist.

55 3. Verwendung eines zerstäubten Pulvers zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die offene Porosität entsprechend den Poren mit einer Größe

von mehr als 0,01 μm oberhalb von 30 % liegt.

4. Verwendung eines zerstäubten Pulvers zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von mittlerer Größe der Agglomerate zur mittleren Größe der Körner größer als ungefähr 4 ist. 5
5. Verwendung eines zerstäubten Pulvers zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Bestandteile unterschiedlicher Arten und/oder unterschiedlicher Morphologien aufweist. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55