

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 939 141 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

01.09.1999 Bulletin 1999/35

(51) Int Cl.⁶: **C23C 2/12, C23C 2/28**

(21) Numéro de dépôt: **99400414.1**

(22) Date de dépôt: **22.02.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **25.02.1998 FR 9802265**

(71) Demandeur: **SOLLAC**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

• **Mareuse, Didier**

60180 Nogent sur Oise (FR)

• **Six, Thérèse**

60160 Montataire (FR)

• **Krauth, Pierre Jean**

57110 Yutz (FR)

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie**

USINOR

Direction Propriété Industrielle

Immeuble Pacific

11, cours Valmy - TSA 10001

La Défense 7

92070 La Défense Cedex (FR)

(54) **Tôle dotée d'un revêtement d'aluminium résistant à la fissuration**

(57) Le revêtement se subdivise en deux couches : une couche interne (7) composée essentiellement d'alliages fer-aluminium-silicium, et une couche externe (8), plus épaisse, composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées (9) ; selon l'invention, la projection de la longueur de toutes les-

dites aiguilles ou lamelles (9) sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe (8) est strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche (8).

Cette structure, obtenue par traitement thermique de la couche externe à une température comprise entre 570°C et à 660°C, notamment pendant moins de 15 secondes, diminue sensiblement les risques de fissuration.

EP 0 939 141 A1

Description

[0001] L'invention concerne les tôles aluminées.

[0002] L'application d'un revêtement métallique à base d'aluminium sur une tôle est un moyen couramment utilisé pour protéger une tôle d'acier contre la corrosion, notamment dans le cas où la température d'utilisation de cette tôle dépasse 400°C environ.

[0003] L'épaisseur du revêtement métallique en question est généralement comprise entre 5 et 100 µm.

[0004] On connaît plusieurs procédés pour appliquer un revêtement métallique sur une tôle.

[0005] On peut par exemple procéder par plaquage d'un film d'aluminium sur la tôle à revêtir, mais ce procédé est coûteux.

[0006] On peut par exemple procéder par trempage de la tôle dans un bain liquide à base d'aluminium.

[0007] Lorsqu'on utilise ce procédé par trempage, comme décrit dans l'article de la revue STAHL und EISEN, vol. 111, n°12, 12/12/91, pp.111-116 (THYSSEN Forschung, Duisburg), notamment à la figure 4 et au milieu de la page 112, le revêtement comprend :

- une couche interfaciale ou interne essentiellement composée d'un ou plusieurs alliages à base de fer et d'aluminium,
- et une couche externe comprenant essentiellement une phase principale à base d'aluminium et, accessoirement, d'autres phases sous formes d'aiguilles ou de lamelles allongées dispersées dans ladite phase principale ; l'article cite la présence de phases eutectiques entre les dendrites d'aluminium solidifiées.

[0008] Comme, vues en coupe, les lamelles se présentent sous forme d'aiguilles, il est donc difficile de distinguer, en pratique, des aiguilles et des lamelles.

[0009] La couche interne d'alliage ayant un comportement fragile, on cherche généralement à limiter son épaisseur.

[0010] Pour limiter l'épaisseur de cette couche d'alliage, on utilise généralement des bains de trempage contenant un inhibiteur d'alliation entre l'aluminium et l'acier.

[0011] Le silicium est l'inhibiteur d'alliation le plus couramment utilisé ; pour être efficace, sa concentration pondérale doit généralement être supérieure à 6% dans le bain de trempage.

[0012] Il existe d'autres moyens connus pour limiter l'épaisseur de cette couche d'alliage, comme de procéder, avant revêtement, à une légère nitruration de la surface à revêtir, par exemple en effectuant le recuit de recristallisation de l'acier à revêtir sous une atmosphère contenant des traces d'ammoniac.

[0013] Certaines tôles aluminées peuvent être ensuite soumises à des traitements thermiques, soit pour modifier leurs propriétés, soit même en utilisation normale (exemple : écran thermiques) ; aussi importe-t-il alors de ne pas augmenter sensiblement l'épaisseur de la couche interne d'alliage.

[0014] Pour limiter ce risque de croissance de la couche interne d'alliage lors de traitements thermiques ultérieurs, il est connu d'utiliser des nuances d'acier contenant des teneurs suffisantes en azote libre (par exemple $\geq 10^{-2}\%$ en poids) ; ces aciers peuvent être des aciers renitrurés ; on se reportera à ce sujet aux articles suivants :

- T.Yamada et H.Kawase, présenté au 5ème « IAVD Meeting » en 1989 (IAVD : « International Association for Vehicle Design »).
- Y.Hirose et Y.Uchida, dans le Supplément de la revue du « Japan Institute of Metals », n°3, 1983.

[0015] Comme schématisé à la figure 1, lorsqu'on applique le revêtement au trempé, le revêtement qu'on obtient se subdivise alors en deux couches principales superposées :

- une couche interne 1, appliquée sur l'acier 2, essentiellement composée d'un ou plusieurs alliages à base de fer et d'aluminium, voire de silicium, notamment d'une phase dite τ_5 et/ou d'une phase dite τ_6 .
- une couche externe 3 essentiellement composée d'aluminium sous forme de larges dendrites ; ces dendrites sont souvent (pas toujours) saturées en fer, et, le cas échéant, en silicium en solution solide.

[0016] La couche interne peut se subdiviser en plusieurs sous-couches comprenant encore d'autres phases ; à l'interface entre la couche interne 1 et l'acier 2, on peut parfois trouver une sous-couche comprenant les phases suivantes : une phase dite η (Fe_2Al_5) , une phase dite θ (FeAl_3) , une ou plusieurs phases à base de nitrure d'aluminium ; l'épaisseur de cette sous-couche ne dépasse généralement pas 1 µm.

[0017] Au niveau de la couche externe 3, lorsqu'on a utilisé un bain contenant du silicium, on observe généralement des phases plus riches en silicium et/ou en fer que les dendrites d'aluminium ; ces phases présentent souvent une forme allongée de lamelle ou d'aiguilles.

[0018] Comme phases 4 de formes allongées, on a par exemple identifié :

- des lamelles essentiellement composées de silicium,
- des aiguilles essentiellement composées d'une phase intermétallique τ_6 .

[0019] Cette couche externe peut également comporter des phases d'alliage à base d'aluminium, de silicium et de fer, notamment de composition eutectique à bas point de fusion.

[0020] La phase τ_5 a une structure hexagonale ; elle est parfois appelée α_H ou H ; la teneur en fer de cette phase est généralement comprise entre 29 et 36% en poids ; la teneur en silicium de cette phase est généralement comprise entre 6 et 12% en poids ; le solde se compose essentiellement d'aluminium.

[0021] La phase τ_6 a une structure monoclinique ; elle est parfois appelée β ou M ; la teneur en fer de cette phase est généralement comprise entre 26 et 29% en poids ; la teneur en silicium de cette phase est généralement comprise entre 13 et 16% en poids ; le solde se compose essentiellement d'aluminium.

[0022] Le tableau I ci-après récapitule la composition possible et la température de fusion des phases en présence dans les revêtements qu'on obtient après trempé dans un bain d'aluminage (dont la composition et la température de fusion sont précisées dans ce même tableau).

[0023] La phase τ_6 est prépondérante lorsque le bain contient plus de 8% en poids de silicium ; les inclusions de phase τ_6 présentent une forme allongée alors que les inclusions de phase τ_5 ont généralement une forme globulaire.

[0024] On a constaté que les tôles d'acier revêtues d'une couche interne d'alliage à base de fer, aluminium et/ou silicium et d'une couche externe composée essentiellement d'aluminium résistaient mal à la corrosion après déformation.

[0025] En effet, une déformation comme un pliage provoque généralement des fissures qui débouchent à la surface du revêtement métallique ; ces fissures diminuent la résistance à la corrosion de l'acier.

Tableau I -

Composition des phases du revêtement				
Composition : % massique	Al	Si	Fe	Température Fusion
Bain	<91	>6	3 (saturation)	675°C (T°C trempé)
Eutectique	87	12,2	0,8	≈ 577°C
Dendrites Al	≥98	≤1,5	≤0,5	≈ 660°C
Lamelles Si	Silicium majoritaire			1412°C
Aiguilles τ_6	55	14	31	> 577°C
Phase τ_5	55 à 62	6 à 12	31 à 36	> 577°C

[0026] L'invention a pour but d'offrir une tôle dont le revêtement à base d'aluminium résiste mieux à la fissuration par déformation, c'est à dire une tôle qui résiste mieux à la corrosion après mise en forme.

[0027] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- une couche externe qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,

dans lequel on applique ledit revêtement métallique à base d'aluminium par trempé dans un bain liquide à base d'aluminium,

caractérisé en ce que, après solidification de ladite couche appliquée, on soumet ladite tôle à un traitement thermique adapté pour porter au moins ladite couche externe à une température supérieure à 570°C et inférieure à 660°C, dans des conditions notamment de durée, vitesses de chauffage et de refroidissement, adaptées :

- pour que l'épaisseur de ladite couche externe reste supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,
- et pour que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe soit strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche.

[0028] Dans cette gamme de température, supérieure à 570°C et inférieure à 660°C, on est assuré de la fusion des

phases eutectiques de la couche externe (c.f. température de fusion de l'eutectique au tableau I $\approx 577^{\circ}\text{C}$) et du maintien à l'état solide des dendrites d'aluminium (c.f. température de fusion de ces dendrites au tableau I $\approx 660^{\circ}\text{C}$).

[0029] L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 5 - ledit bain à base d'aluminium contient au moins 6 % en poids de silicium.
- ledit bain à base d'aluminium contient au moins 8 % en poids de silicium, auquel cas la proportion de phase τ_6 est plus importante dans le revêtement, au dépens de celle de phase τ_5 .
- la durée du traitement thermique, dans la phase où ladite température est supérieure à 570°C , est inférieure ou égale à 15 secondes.

[0030] L'invention a également pour objet une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- 15 - une couche externe qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,

susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe est strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche à l'endroit desdites lamelles ou aiguilles considérées.

[0031] Selon cette caractéristique, en considérant le revêtement de la tôle et quelles que soient les variations de l'épaisseur de la couche externe de ce revêtement, aucune aiguille ou lamelle ne traverse en continu cette couche externe.

[0032] L'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur de ladite couche interne d'alliage est inférieure ou égale à $5\text{ }\mu\text{m}$; cette épaisseur plus faible permet de limiter les risques d'apparition de fissures.
- 30 - ledit revêtement comprend des composés à base de nitrures d'aluminium intercalés entre l'acier de ladite tôle et ladite couche interne.
- la teneur en azote libre dudit acier est supérieure ou égale à environ $10^{-2}\%$ en poids.

[0033] La présence de nitrure à l'interface ou d'azote libre dans l'acier, bloque ou limite la croissance de l'épaisseur de la couche interne d'alliage.

[0034] L'invention a également pour objet un procédé de mise en forme d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- 40 - une couche externe qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,

caractérisé en ce que, avant l'étape de mise en forme à proprement parler de ladite tôle, on soumet ladite tôle à un traitement thermique adapté pour porter au moins ladite couche externe à une température supérieure à 570°C et inférieure à 660°C , dans des conditions notamment de durée, vitesses de chauffage et de refroidissement, adaptées :

- pour que l'épaisseur de ladite couche externe reste supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,
- et pour que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe soit strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche.

[0035] Selon une caractéristique additionnelle de l'invention, la durée du traitement thermique, dans la phase où ladite température est supérieure à 570°C , est inférieure ou égale à 15 secondes.

[0036] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique de la structure des couches de revêtement d'une tôle aluminisée selon l'art antérieur.

- la figure 2 est une représentation schématique de la structure des couches de revêtement d'une tôle aluminisée selon l'invention.
 - la figure 3 est une illustration du mode de pliage des tôles dans la méthode d'évaluation de la résistance à la fissuration.
 - 5 - la figure 4 représente schématiquement le dispositif utilisé pour mettre en oeuvre l'invention telle que décrite dans l'exemple 1.
 - les figures 5, 5 bis d'une part, et 6 d'autre part, sont des microphotographies en coupe illustrant les représentations schématiques respectivement des figures 1 et 2.
- 10 **[0037]** Pour l'application du revêtement métallique sur une tôle d'acier 2, on procède au trempé d'une manière connue en elle-même et adaptée à la nuance d'acier utilisée.
- [0038]** Le procédé classique d'aluminage au trempé comporte en général les étapes suivantes :
- dégraissage et nettoyage de la surface de la tôle,
 - 15 - recuit de l'acier, généralement sous atmosphère inerte ou réductrice,
 - directement en sortie de recuit, trempé dans un bain liquide à base d'aluminium,
 - en sortie de trempé, essorage pour réguler l'épaisseur du revêtement et refroidissement pour solidifier le revêtement.
- 20 **[0039]** En se reportant aux figures 1 et 5 et 5 bis, on obtient alors une tôle aluminisée telle que précédemment décrite dont le revêtement se subdivise principalement en deux couches :
- une couche interne 1 composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
 - une couche externe 3 composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium.
- 25 **[0040]** (La séparation entre le substrat d'acier 2 et la couche 1 a été marquée en pointillé sur les figures 5 et 5 bis).
- [0041]** D'une manière connue en elle-même, on adapte la nuance d'acier, les conditions d'application du revêtement et la composition du bain, notamment la teneur en inhibiteur d'alliation, pour que l'épaisseur de la couche interne 1 d'alliage ne dépasse pas celle de la couche externe 3.
- 30 **[0042]** Pour limiter l'épaisseur de cette couche 1, on introduit du silicium comme inhibiteur d'alliation dans le bain, à une teneur supérieure ou égale à 6% en poids ; de préférence, la teneur en silicium est supérieure ou égale à 8%.
- [0043]** Pour limiter l'épaisseur de cette couche 1, l'étape de recuit peut être réalisée sous atmosphère contenant de l'ammoniac.
- [0044]** Comme on le voit sur les figures 5 et 5 bis et comme représenté à la figure 1, la couche externe 3 comprend, 35 outre les dendrites à base d'aluminium, d'autres phases 4 sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées réparties dans l'épaisseur de cette couche entre les dendrites.
- [0045]** On constate qu'une proportion significative d'aiguilles et/ou de lamelles débouchent sur la surface interne ou externe de la couche ; la longueur de ces aiguilles ou lamelles « débouchantes » est supérieure ou égale à l'épaisseur de la couche ; plus précisément, la projection de la longueur de ces aiguilles ou lamelles sur une direction perpendiculaire au plan de la couche est au moins égale à l'épaisseur de cette couche.
- 40 **[0046]** On a représenté sur la figure 1 cette projection p dans le cas particulier d'une lamelle quelconque, la lamelle référencée 5.
- [0047]** On constate par exemple que, pour les lamelles référencées 6, la valeur de cette projection correspond à celle de l'épaisseur de la couche 3.
- 45 **[0048]** Selon l'invention, on procède ensuite à l'étape suivante :
- on soumet la tôle aluminisée à un traitement thermique adapté pour porter au moins la couche externe 3 du revêtement à une température supérieure à 570°C et inférieure à 660°C ;
 - les conditions du traitement thermique, notamment la durée, les vitesses de chauffage et de refroidissement, sont 50 adaptées :
 - pour que l'épaisseur de ladite couche interne 1 d'alliage reste inférieure à celle de la dite couche externe,
 - et pour que, dans ladite couche externe, la projection de la longueur toutes lesdites aiguilles ou lamelles sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe soit strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche.
- 55 **[0049]** On constate également que le traitement thermique selon l'invention a pour effet de diminuer sensiblement la proportion d'aiguilles et de lamelles dans cette couche externe .
- [0050]** De préférence, on applique le revêtement à base d'aluminium de façon à ce que l'épaisseur de ladite couche interne d'alliage soit inférieure ou égale à 5 µm et on effectue le traitement thermique selon l'invention pour que l'épais-

seur de ladite couche interne d'alliage reste inférieure ou égale à 5 µm.

[0051] La température minimum du traitement selon l'invention correspond à la température de fusion de la phase de la couche externe correspondant à la composition eutectique Al-Si-Fe.

[0052] La température maximum du traitement selon l'invention correspond à la température de fusion des dendrites d'aluminium de la couche externe.

[0053] De préférence, dans la phase du traitement thermique où la température est supérieure à 570°C, la durée de traitement est inférieure à 15 secondes de manière à limiter et/ou à empêcher l'augmentation d'épaisseur de la couche interne d'alliage.

[0054] Ce traitement thermique peut être effectué sous air, même si le revêtement s'oxyde légèrement en surface.

[0055] Ainsi, en se basant sur ces critères de définition de traitement thermique, on constate que l'on parvient à améliorer sensiblement la résistance à la fissuration du revêtement.

[0056] Ces constatations peuvent être effectuées de la manière suivante :

- on plie des échantillons de tôle 11 en angle fermé (voir figure 3) en intercalant dans le pli de la tôle une ou plusieurs cales 12, chaque cale ayant l'épaisseur de l'échantillon de tôle ; ainsi, des plis « 0T », « 1T » et « 2T », ... correspondent respectivement au pliage sans cale, avec une seule cale et avec deux cales ; la figure 3 représente donc un pliage « 2T ».
- sur une coupe métallographique pratiquée dans le pli, on observe alors, à l'extérieur du pli, le nombre de fissures débouchant à la surface du revêtement par millimètre de pli.

[0057] On trouvera plus de précisions sur ce mode d'évaluation dans le texte de la norme dite « ECCA T7 » intitulée, en langue anglaise, « Resistance to cracking on bending », publiée par la « European Coil Coating Association », norme T7, dans la version du 2 avril 1996.

[0058] Contrairement à la définition officielle de cette norme, on a effectué le pliage de manière à ce que la direction du pli corresponde à celle du laminage de la tôle.

[0059] En comparant des observations effectuées sur des tôles aluminées avant traitement thermique selon l'invention et sur les mêmes tôles traitées selon l'invention, on constate donc, pour des plis identiques, une diminution sensible du nombre de fissures par millimètre de pli.

[0060] Du fait de la diminution des fissures, on améliore sensiblement la résistance à la corrosion de l'acier de ces tôles, après déformation.

[0061] La tôle aluminée selon l'invention résiste donc mieux à la corrosion après mise en forme, au sens que le revêtement protège mieux l'acier.

[0062] La structure du revêtement de la tôle aluminée selon l'invention est schématisée à la figure 2 et représentée à la figure 6 ; la structure générale reste identique : sur l'acier 2, une couche interne 7 d'alliage et une couche externe 8 composée essentiellement d'aluminium.

[0063] Par comparaison avec la tôle aluminée avant traitement (figures 1 et 5, 5 bis), on observe principalement les différences suivantes :

- que les aiguilles et/ou lamelles restantes 9 sont beaucoup plus courtes qu'avant le traitement thermique, et qu'on est parvenu, grâce au traitement thermique selon l'invention, à obtenir que la projection de leur longueur dans une direction perpendiculaire au plan de cette couche est strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche.
- que la couche externe peut maintenant contenir des inclusions en forme de « pavés », qui semblent contenir essentiellement du silicium.
- que la teneur moyenne en aluminium de la couche externe 8 est supérieure à la teneur moyenne en aluminium de la couche externe 3 des figure 1, 5 ou 5 bis.
- que la proportion d'aiguilles et/ou de lamelles 9 a pu diminuer.

[0064] A titre d'exemple, sur la figure 2, on a représenté en p' la valeur la plus élevée de cette projection correspondant à la lamelle ou aiguille référencée 10 ; on constate ainsi qu'elle est largement inférieure à l'épaisseur moyenne de la couche 8.

[0065] Sans préjuger d'une explication définitive, on pense que le traitement thermique selon l'invention engendre un réarrangement structural de la couche externe conduisant à la disparition et/ou à la partition des lamelles ou aiguilles de cette couche.

[0066] Ainsi, en cas de déformation de cette tôle, les fissures qui apparaissent par exemple dans la couche interne 7 fragile d'alliage ne peuvent alors plus se propager aussi facilement dans la couche externe 8.

[0067] Le traitement thermique selon l'invention aurait donc pour effet technique premier de réarranger la structure de la couche externe de manière à obtenir une structure s'opposant à la propagation de fissures.

[0068] Le traitement thermique selon l'invention doit être également adapté pour empêcher ou limiter l'augmentation

d'épaisseur de la couche interne 7 d'alliage, car cette couche est particulièrement fragile.

[0069] Les conditions du traitement thermique selon l'invention peuvent donc être optimisées d'une manière connue en elle-même entre ces deux compromis : réarrangement suffisant de la couche externe et faible augmentation de l'épaisseur de la couche interne d'alliage.

[0070] Le traitement thermique selon l'invention est de courte durée, ce qui est un avantage important par rapport à des traitements de recuit de longue durée et à plus basse température.

[0071] Ce traitement thermique peut donc être avantageusement effectué en ligne sur les installations classiques de revêtement au trempé.

[0072] De préférence, ce traitement thermique est appliqué de manière à chauffer davantage la couche externe que la couche interne d'alliage.

[0073] Pour procéder ainsi au traitement thermique, on peut utiliser des moyens classiques de chauffage, comme :

- des moyens de chauffage à la flamme,
- des moyens de chauffage par rayonnement infrarouge,
- des moyens de chauffage par induction, de préférence à haute fréquence pour obtenir une épaisseur de peau aussi faible que possible, voire comparable à l'épaisseur de la couche externe.

[0074] Le traitement thermique selon l'invention peut également améliorer sensiblement la réflectivité de surface de la tôle, notamment dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 1,5 et 5 μm ; on obtient cet avantage supplémentaire notamment lorsqu'on effectue le traitement thermique sous atmosphère non oxydante.

[0075] Mais, dans ce cas, il convient de noter que le traitement selon l'invention ne se limite pas à un traitement de brillantage de la surface ; en effet, certains traitements efficaces de brillantage provoquent une augmentation importante de l'épaisseur de la couche interne d'alliage, ce qui est contraire à l'invention décrite ici.

[0076] Pour limiter l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne d'alliage lors du traitement thermique selon l'invention, on utilise de préférence une nuance d'acier contenant une teneur supérieure ou égale à 10^{-2} % en poids d'azote libre.

[0077] On utilise par exemple des aciers calmés à l'aluminium et bobinés à basse température après laminage à chaud ; en bobinant à une température inférieure ou égale à 610°C, on limite la formation de nitrures d'aluminium (AlN) et on maintient alors la teneur en azote libre à un niveau suffisamment élevé.

[0078] Au moment de l'application du revêtement métallique au trempé, cet azote libre forme des phases à base de nitrure d'aluminium à l'interface entre l'acier et la couche interne.

[0079] Pour limiter l'augmentation de l'épaisseur de la couche interne d'alliage lors du traitement thermique selon l'invention, on peut, avant application du revêtement, nitrurer la surface de l'acier à revêtir ou simplement réaliser le recuit avant trempé sous une atmosphère contenant de l'ammoniac.

[0080] Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 :

[0081] Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cas de l'aluminage d'une nuance d'acier dite « calmée aluminium ».

[0082] La tôle d'acier à aluminier selon l'invention présente l'analyse suivante (teneurs en élément exprimées en millièmes de % en poids) :

Tableau II -

Composition de l'acier de l'exemple 1										
Élément	C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	Cr	Cu	N
10^{-3} %	53	300	10	15	6	22	20	20	7	11

[0083] Les autres éléments sont à l'état de traces ; la teneur en titane est inférieure à 10^{-3} %.

[0084] Une partie importante de l'azote contenue dans cet acier est dite « libre », l'autre partie étant essentiellement combinée à l'aluminium sous forme de nitrure d'aluminium (AlN) ; la teneur en AlN ayant été évaluée à $1,4 \cdot 10^{-3}$ % environ en poids d'équivalent « azote », on en déduit que la teneur en azote libre est de l'ordre de 10^{-2} % en poids dans cet acier.

[0085] On applique sur les deux faces de cette tôle un revêtement à base d'aluminium d'épaisseur totale de 15 μm environ ; ce revêtement est appliqué comme précédemment décrit au trempé dans un bain d'aluminium contenant du silicium.

[0086] La teneur pondérale moyenne en silicium dans le revêtement est de 7% environ.

[0087] On applique ensuite à cette tôle aluminisée le traitement thermique selon l'invention ; ce traitement consiste à chauffer la tôle à la vitesse de 4°C/s jusqu'à la température de 578°C, et, dès que cette température est atteinte, de refroidir par soufflage d'azote de manière à obtenir une vitesse de refroidissement comprise entre 10 et 15°C/s.

[0088] Pour effectuer ce traitement thermique, on utilise le dispositif schématisé à la figure 4 : il s'agit d'un four vertical 13 comportant deux séries de résistances électriques 14 ; l'échantillon à traiter 15, en tôle aluminisée, est suspendu à une canne de support 16 ; pour mesurer la température de traitement thermique, on utilise un thermocouple 17, de type K (chromel-alumel), de diamètre 0,2 mm et de classe 1 ($\pm T^{\circ}\text{C} \times 0,004$, soit $\pm 2,4^{\circ}\text{C}$ à 600°C) ; ce thermocouple 17 est soudé sur la face revêtue de la tôle aluminisée.

[0089] Après traitement thermique, on obtient alors une tôle aluminisée selon l'invention.

[0090] Des observations métallographiques réalisées sur des échantillons montrent que l'épaisseur de la couche interne d'alliage du revêtement a peu varié suite au traitement thermique : 2,7 μm avant traitement, 4 μm après traitement ; cette épaisseur reste donc inférieure à 5 μm .

[0091] On caractérise alors l'amélioration de la résistance à la fissuration du revêtement comme précédemment décrit, en comptant le nombre de fissures débouchantes par millimètre de pli sur une coupe métallographique.

[0092] Les résultats obtenus sont reportés au tableau III ci-après.

[0093] On observe donc que le revêtement selon l'invention résiste beaucoup mieux à la fissuration que le revêtement selon l'art antérieur qui n'a pas subi de traitement thermique.

[0094] On constate également que la couche interne d'alliage se décolle moins par déformation après le traitement thermique selon l'invention.

Tableau III -

Résultats de pliage de l'exemple 1				
Tôle aluminisée	Type de pliage	Nombre moyen de fissures/mm	Largeur moyenne des fissures	Observations
Avant traitement thermique	0T	10	40 μm	Décollements couche interne et larges fissures.
	1T	8	62 μm	
	2T	5	7 μm	
	3T	2	7 μm	
Après traitement thermique (invention)	0T	5	41 μm	Pas ou peu de décollements de la couche interne
	1T	3	55 μm	
	2T	0	-	
	3T	0	-	

Exemple 2 :

[0095] Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cas de l'aluminage d'une nuance d'acier dite « ultra bas carbone » ou « ULC » (« Ultra Low Carbon » en langue anglaise).

[0096] La tôle d'acier à aluminier selon l'invention présente l'analyse suivante (teneurs en éléments exprimées en millièmes de % en poids) :

Tableau IV -

Composition de l'acier de l'exemple 2										
Élément	C	Mn	P	S	Si	Al	Ni	Cr	Cu	N
10 ⁻³ %	3	230	10	13	8	46	16	23	20	12

[0097] Les autres éléments sont à l'état de traces.

[0098] Une particularité de cet acier réside également dans sa température de bobinage en sortie de laminage à chaud : < 620°C.

[0099] Du fait de sa très basse teneur en carbone, le principal agent durcissant de cet acier est l'azote libre qu'il contient ; cet acier présente de ce fait une formabilité très supérieure à l'acier décrit dans l'exemple 1.

[0100] Cet acier est aluminisé puis traité thermiquement selon l'invention dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

[0101] On obtient alors une tôle aluminisée selon l'invention.

[0102] Comme précédemment, les observations métallographiques montrent que l'épaisseur de la couche interne d'alliage du revêtement a peu varié suite au traitement thermique.

[0103] On caractérise alors l'amélioration de la résistance à la fissuration du revêtement comme dans l'exemple 1.

[0104] Les résultats obtenus sont reportés au tableau V.

[0105] Comme précédemment, on observe que le revêtement selon l'invention résiste beaucoup mieux à la fissuration que le revêtement selon l'art antérieur qui n'a pas subi de traitement thermique.

Tableau V -

Résultats de pliage de l'exemple 2			
Tôle aluminisée	Type de pliage	Nombre moyen de fissures/mm	Largeur moyenne des fissures
Avant traitement thermique	0T	11	31 μm
	1T	8	28 μm
	2T	6	7 μm
	3T	2	3 μm
Après traitement thermique (invention)	0T	10	17 μm
	1T	3	10 μm
	2T	1	3 μm
	3T	<1	3 μm

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une tôle d'acier (2) revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne (7) composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- une couche externe (8) qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées (9) réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage,

dans lequel on applique ledit revêtement métallique à base d'aluminium par trempé dans un bain liquide à base d'aluminium,

caractérisé en ce que, après solidification de ladite couche appliquée, on soumet ladite tôle à un traitement thermique adapté pour porter au moins ladite couche externe (8) à une température supérieure à 570°C et inférieure à 660°C, dans des conditions notamment de durée, vitesses de chauffage et de refroidissement, adaptées :

- pour que l'épaisseur de ladite couche externe (8) reste supérieure ou égale à celle de la dite couche interne (7) d'alliage,
- et pour que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles (9) sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe (8) soit strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche (8).

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit bain à base d'aluminium contient au moins 6 % en poids de silicium.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que ledit bain à base d'aluminium contient au moins 8 % en poids de silicium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la durée du traitement thermique, dans la phase où ladite température est supérieure à 570°C, est inférieure ou égale à 15 secondes.

5. Tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne (7) composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- une couche externe (8) qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées (9) réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne (7) d'alliage,

susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles (9) sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe (8) est strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche (8).

6. Tôle selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'épaisseur de ladite couche interne (7) d'alliage est inférieure ou égale à 5 μm .

7. Tôle selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, caractérisée en ce que ledit revêtement comprend des composés à base de nitrures d'aluminium intercalés entre l'acier (2) de ladite tôle et ladite couche interne (7).

8. Tôle selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que la teneur en azote libre dudit acier (2) est supérieure ou égale à environ 10^{-2} % en poids.

9. Procédé de mise en forme d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base d'aluminium se subdivisant principalement en deux couches :

- une couche interne (7) composée essentiellement d'un ou plusieurs alliages à base de fer, aluminium et/ou silicium,
- une couche externe (8) qui est composée essentiellement d'une phase à base d'aluminium et accessoirement d'autres phases sous forme d'aiguilles ou de lamelles allongées (9) réparties dans ladite phase à base d'aluminium, et dont l'épaisseur est supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage (7),

caractérisé en ce que, avant l'étape de mise en forme à proprement parler de ladite tôle, on soumet ladite tôle à un traitement thermique adapté pour porter au moins ladite couche externe (8) à une température supérieure à 570°C et inférieure à 660°C, dans des conditions notamment de durée, vitesses de chauffage et de refroidissement, adaptées :

- pour que l'épaisseur de ladite couche externe (8) reste supérieure ou égale à celle de la dite couche interne d'alliage (7),
- et pour que la projection de la longueur de toutes lesdites aiguilles ou lamelles (9) sur une direction perpendiculaire au plan de ladite couche externe (8) soit strictement inférieure à l'épaisseur de cette couche (8).

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la durée du traitement thermique, dans la phase où ladite température est supérieure à 570°C, est inférieure ou égale à 15 secondes.

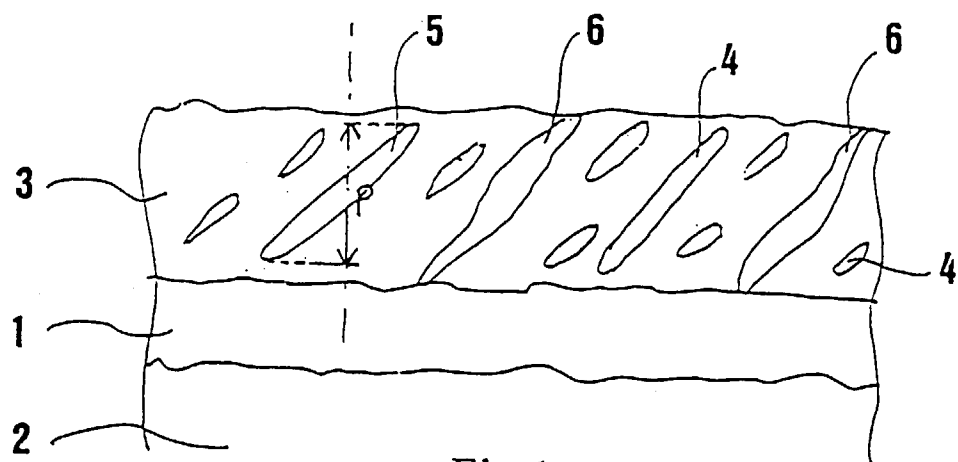


Fig.1

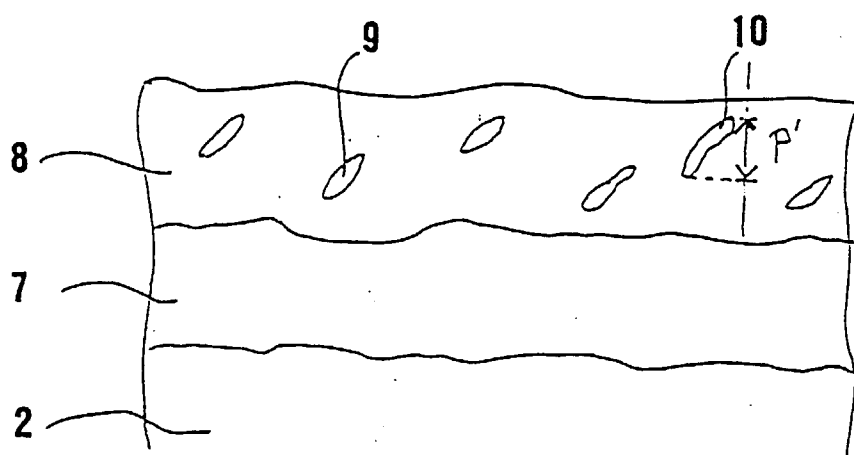


Fig.2

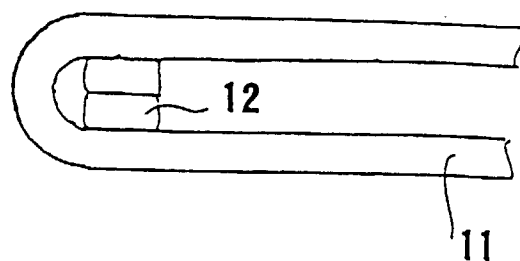


Fig.3

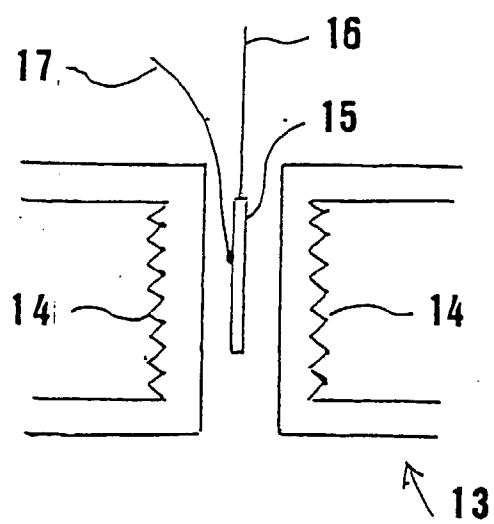
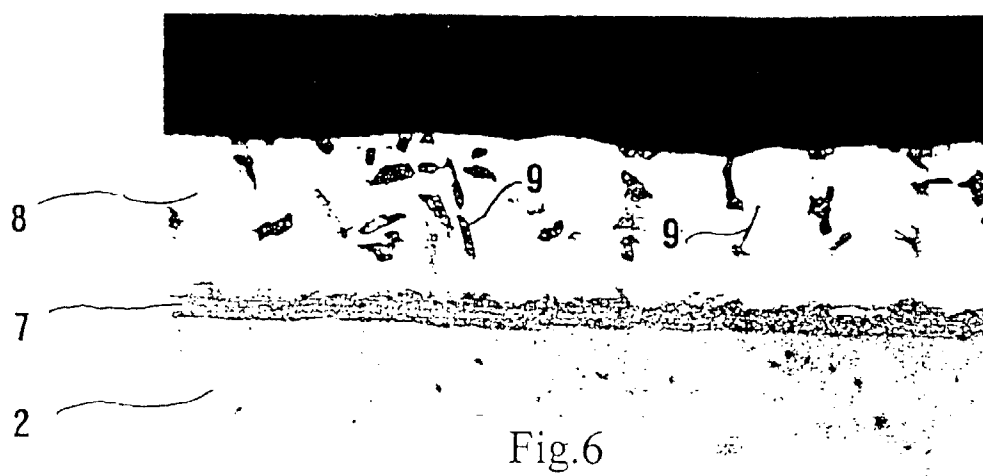
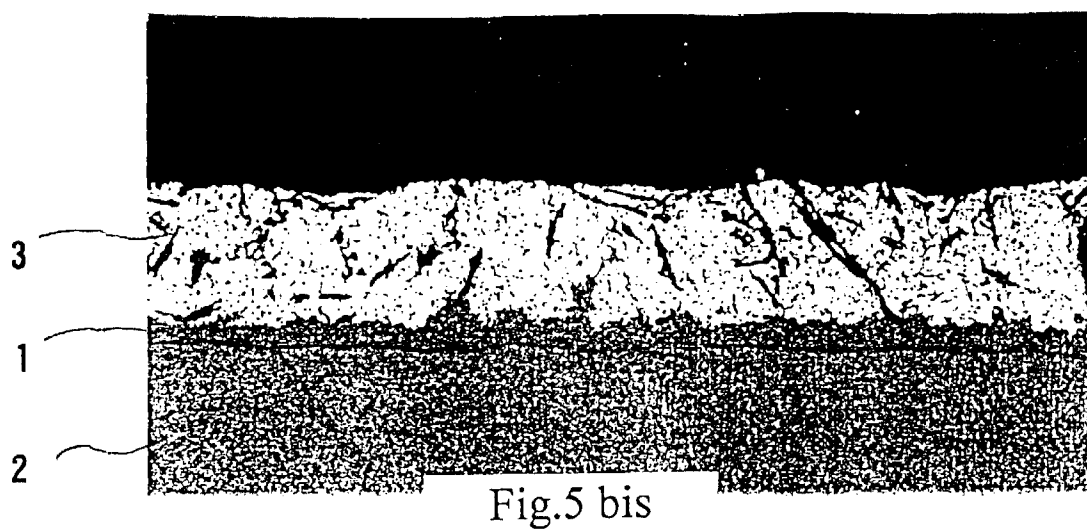
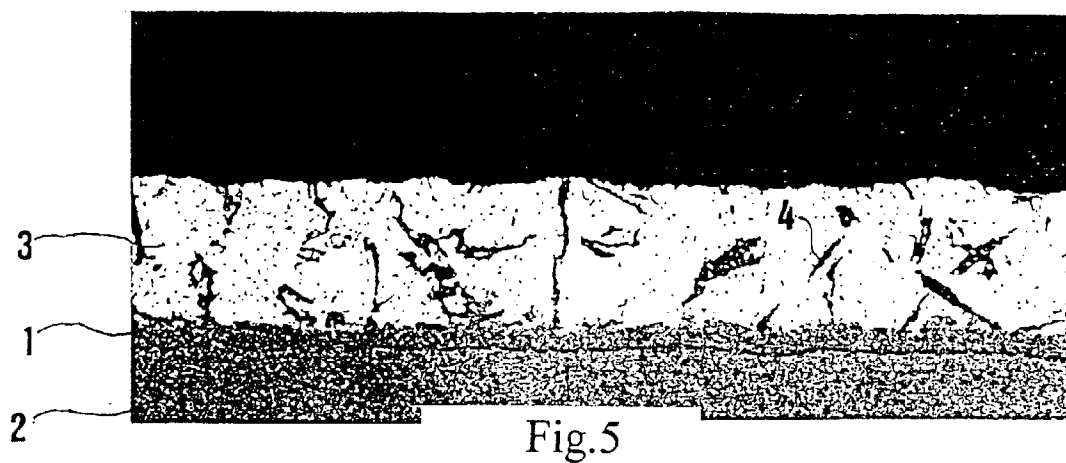


Fig.4





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 0414

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.6)
A	EP 0 710 732 A (SOLLAC) 8 mai 1996 (1996-05-08) * revendications 1,3; exemple 1 *	1-4	C23C2/12 C23C2/28
A	EP 0 760 399 A (NISSHIN STEEL) 5 mars 1997 (1997-03-05) * revendications 1,2 *	1,4	
A	ULRICH ETZOLD: "neuentwicklungen bei der herstellung und anwendung feueraluminierter feinbleche" STAHL UND EISEN, vol. 111, no. 12, 16 décembre 1991 (1991-12-16), pages 111-116, XP000243649 dusseldorf,de * page 113; figure 4 *	5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 296 (C-377), 8 octobre 1986 (1986-10-08) & JP 61 113754 A (NIPPON STEEL CORP), 31 mai 1986 (1986-05-31) * abrégé *	7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C23C
A	EP 0 743 373 A (NIPPON STEEL) 20 novembre 1996 (1996-11-20)		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 mai 1999	Examineur ELSEN, D
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 03.82 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 0414

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 710732 A	08-05-1996	FR 2726578 A	10-05-1996
		AT 161898 T	15-01-1998
		DE 69501386 D	12-02-1998
		DE 69501386 T	23-07-1998
		ES 2111380 T	01-03-1998
EP 760399 A	05-03-1997	AU 696546 B	10-09-1998
		AU 4634196 A	11-09-1996
		CN 1145645 A	19-03-1997
		WO 9626301 A	29-08-1996
JP 61113754 A	31-05-1986	AUCUN	
EP 743373 A	20-11-1996	JP 8311629 A	26-11-1996
		JP 8319548 A	03-12-1996
		JP 8319543 A	03-12-1996
		JP 8319550 A	03-12-1996
		JP 8319549 A	03-12-1996
		JP 8325694 A	10-12-1996
		JP 8325693 A	10-12-1996
		JP 9156027 A	17-06-1997
		JP 8277453 A	22-10-1996
		US 5789089 A	04-08-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82