

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	B Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

**Produit ferreux à revêtement métallique à résistance
à la corrosion améliorée**

La présente invention concerne un produit ferreux à revêtement métallique possédant une résistance à la corrosion très supérieure à celle d'un produit galvanisé ordinaire.

La protection contre la corrosion d'un produit ferreux est réalisée de diverses façons. La plus ancienne et la moins coûteuse est la galvanisation et notamment la galvanisation au trempé dans un bain d'alliage de zinc liquide.

On a cherché à améliorer la protection ainsi obtenue en modifiant la composition du bain, principalement en lui adjoignant de l'aluminium. Pour ce qui concerne les alliages contenant moins de 10% d'aluminium dans le zinc, il existe de nombreuses compositions de bains de galvanisation qui ont toutes leurs propriétés spécifiques quant à l'adhérence du revêtement sur le substrat ou l'aspect de surface. En revanche pour ce qui concerne la tenue à la corrosion, elles sont peu différentes d'un bain de zinc seul car, d'une part, le zinc reste largement dominant dans la composition du revêtement et d'autre part, les structures de revêtement sont hétérogènes et comportent des zones riches en aluminium d'addition et d'autres riches en zinc qui reste à l'état non allié.

On a également proposé des alliages dans lesquels l'aluminium est présent de 20 à 50 %, voire plus. La protection à la corrosion des surfaces revêtues de cet alliage est nettement améliorée. Ces alliages présentent cependant plusieurs inconvénients: la dépense d'énergie pour l'appliquer est supérieure à celle d'une galvanisation; le revêtement est peu sacrificiel si bien que la corrosion se produit sur les tranches du substrat et se propage lentement à l'interface revêtement/substrat; plus la proportion d'aluminium est importante et plus le revêtement présente

des défauts tels que des points non-couverts.

Enfin, la plupart de ces alliages à forte teneur en aluminium se présentent dans le revêtement sous forme de structures biphasées hétérogènes tant en surface que dans la
5 masse du revêtement, ce qui impose :

- un traitement visant à opérer une recristallisation fine pour tenter d'éviter la corrosion intergranulaire,

- un traitement d'aspect pour rendre le produit apte à recevoir une peinture. on sait que ces traitements sont
10 difficiles à réaliser et ont des résultats aléatoires et que, même avec des vitesses de cristallisation élevées, les hétérogénéités sont présentes sans organisation qui pourrait être favorable à la protection du substrat.

Pour supprimer les fleurs d'un revêtement de zinc, on
15 procède à un traitement thermique de diffusion du fer dans le zinc. L'opération connue sous l'appellation "galvanealing" donne à l'alliage un aspect satiné qui lui confère de bonnes qualité pour recevoir une peinture et/ou pour être soudable. On sait que la formation de cet alliage
20 fer-zinc est entravée si le revêtement comporte de l'aluminium. De nombreux documents rapportent cette caractéristique: a/. Haugton (M.A) in Sheet Metal Industries, 1958 page 453-38. b/. Bablik (H) et al. dans Korrosion und Metallschutz 21 (1945) p.1/9 Z.F. Metallkunde
25 40 (1949) p.141 et 176. c/. Brevet belge n° 897788. d/. Brevet des Etats-Unis n°3 190 768. Il semble, au moins d'après le brevet américain susdit, que l'alliage ternaire Fe-Zn-Al soit bloqué à l'interface et constitue une barrière à la diffusion du fer dans le zinc. Il existe néanmoins un
30 intérêt à la présence de l'aluminium dans le zinc - en faible quantité : 0,15 à 0,30 % - du fait même de cette inhibition car elle empêche la formation d'un alliage Fe-Zn à l'interface qui est très cassant et constitue la cause principale d'une possibilité de fissuration du revêtement.

35 Ces caractéristiques ont de tout temps constitué un

préjugé défavorable à l'efficacité d'un simple traitement de diffusion d'un revêtement d'alliage Zn-Al. Et ceci, malgré l'existence de quelques documents qui relatent des expériences de laboratoire ou qui sont de simples spéculations intellectuelles sur la possibilité d'améliorer la résistance à la corrosion d'un revêtement Zn-Al en lui faisant subir un traitement de diffusion.

C'est ainsi que le document JP-52 131 934 propose de faire subir un traitement thermique à un produit revêtu d'un alliage Zn-Al; la teneur en aluminium est comprise entre 3 et 22 % et la température est comprise entre 550 et 700°C. Le produit obtenu est, d'après ce document d'apparence gris argent ce qui tend à prouver que la couche superficielle est essentiellement constituée de zinc. Le seul exemple de réalisation décrit (teneur en aluminium: 10 % - temps de maintien à une température de 600°C: 60 secondes) et les tests sommaires de résistance à la corrosion montrent clairement que le produit n'a pas véritablement donné satisfaction. Il est en effet probable que l'amélioration de la résistance à la corrosion ne fut pas significative compte tenu de l'existence d'une couche de zinc presque pur en surface (couleur gris argent). L'aluminium s'est vraisemblablement concentré à l'interface substrat/revêtement, bloquant la diffusion, cela d'autant plus que le traitement thermique fut opéré après figeage et refroidissement du revêtement c'est-à-dire sur une structure peu sensible à une diffusion importante.

Le document JP-59 193 258 quant à lui précise clairement qu'il est très difficile de réaliser un traitement d'alliage d'un substrat ferreux recouvert d'un alliage Zn-Al. Pour vaincre cette difficulté technique, ce document propose de traiter mécaniquement (brossage) l'interface juste avant sa pénétration dans le bain de manière à favoriser la formation d'alliage intermétallique qui pourra alors diffuser lors du traitement thermique

subséquent. La présence de l'aluminium dans le bain est selon ce document le facteur qui s'oppose à une diffusion du fer dans l'alliage de revêtement.

On citera enfin le document BE-A- 897 788 qui concerne un revêtement à base de fer-zinc-aluminium dont on peut dire qu'il n'est pas de nature à donner à l'Homme de métier un enseignement exploitable. En effet, un premier mode de réalisation de ce revêtement réside à plonger le substrat à revêtir dans un bain fondu d'alliage fer-zinc-aluminium pouvant contenir jusqu'à 25 % de fer, ce qui impliquerait une température du bain tout à fait impossible à maintenir industriellement. Un autre mode de réalisation consiste toujours de manière aussi peu réaliste, d'un point de vue industriel, à passer la bande métallique dans deux bains successifs, le premier ayant moins de 0,5 % d'aluminium pour ne pas rencontrer les difficultés à l'interface discutées ci-dessus, nées de la présence d'une trop grande quantité d'aluminium dans l'alliage, le second bain ayant une teneur en aluminium nettement supérieure. Ces modes de réalisation ne concourent pas à accorder du crédit à l'enseignement de ce document d'autant qu'il ne contient aucun exemple pratique faisant apparaître la structure et les caractéristiques du revêtement ainsi obtenu.

La présente invention concerne un revêtement métallique d'un substrat ferreux qui présente une surprenante résistance à la corrosion, surtout lorsqu'il est recouvert d'un revêtement organique tel qu'une ou plusieurs couches de peinture.

Le revêtement de l'invention est remarquable en ce qu'il se présente sous forme stratifiée avec, dans une matrice fer-zinc-aluminium comprenant 10 à 15 % de fer et moins de 3 % d'aluminium, des nodules d'un composé Fe-Al-Zn comprenant entre 60 et 70 % de fer, 20 à 25 % d'aluminium et le solde de zinc.

Dans une forme préférée de réalisation de ce

revêtement, les nodules sont situés à la surface du revêtement pour former une couche superficielle très tourmentée qui est d'excellente qualité pour l'accrochage de la peinture qu'elle serait amené à recevoir.

5 L'invention a également pour objet un procédé d'obtention de ce revêtement qui consiste à recouvrir un substrat ferreux par trempage dans un bain d'alliage liquide contenant entre 85 % et 97 % en poids de zinc, le reste étant constitué par de l'aluminium, à régler l'épaisseur de
10 la couche d'alliage déposée sur le substrat, à procéder à un chauffage du substrat ainsi revêtu alors que le revêtement n'est pas encore figé, à maintenir le produit en température pendant un intervalle de temps dont la longueur est en raison inverse de la température et à refroidir le produit
15 ainsi traité.

Ce cycle de traitement, immédiatement à la sortie du bain de galvanisation, permet d'obtenir le produit décrit ci-dessus. Tout semble se passer comme si, alors que le revêtement est encore à l'état liquide, le traitement
20 thermique de diffusion provoquait une migration de l'aluminium vers l'interface substrat/revêtement. L'hypothèse la plus probable est qu'il se forme là des nodules d'un composé Fe-Al qui, très avides de fer, privent, dans un premier temps le zinc de ce fer qu'il
25 demande pour la formation d'un alliage fer-zinc. Ces nodules ont cependant une capacité d'échange limitée, si bien que, d'une part l'aluminium présent dans le zinc n'est pas totalement allié au fer et il en reste une fraction résiduelle dans la matrice de zinc et, d'autre part le zinc
30 appauvri avide de fer, provoque la diffusion de ce dernier entre les nodules. Le composé fer-zinc créé à ce moment est un composé δ qui, par sa cristallisation, détache les nodules de l'interface et les repousse à la surface.

D'une manière préférée, la température de traitement
35 du matériau revêtu sera maintenue entre 580° et 670°C bien

que ces bornes ne soient pas intangibles et qu'on puisse prendre une valeur inférieure pour la plus basse si on prolonge le temps de séjour et supérieure pour la plus haute si on diminue ce temps de séjour de la bande dans l'enceinte
5 de traitement.

Il est préférable de procéder à la diffusion alors que le revêtement est encore liquide car une solidification intermédiaire des zones riches en aluminium retarde de manière importante la diffusion lors du recuit, ce qui
10 conduit à des hétérogénéités dans la surface du revêtement.

Le temps de séjour de la bande dans l'enceinte thermique de retraitement dépend de la température de cette enceinte. Pour une température au palier de maintien de la bande comprise entre 600 et 650°C, le temps de séjour est de
15 l'ordre d'une à trois dizaines de secondes et plutôt dans les valeurs basses de cette plage si le chauffage est réalisé par induction. L'un des critères permettant d'apprécier la suffisance du temps de séjour et de l'ajuster le cas échéant, est la couleur de la surface du revêtement à
20 la sortie du four de traitement. Il faut que cette bande ait un aspect gris foncé et mat qui est le signe d'une bonne transformation du revêtement dont la surface est devenue microrugueuse du fait des nodules qu'elle présente, éliminant la réflexion et lui donnant cet aspect gris mat.

Pour des raisons d'encombrement en ligne de production, il est souhaitable que la partie chauffage du cycle thermique soit le plus rapide possible. Le temps de maintien en température devient alors la partie la plus importante du temps de séjour de la bande dans l'enceinte du
30 traitement de diffusion, le refroidissement pouvant être naturel ou forcé.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description donnée ci-après de la structure du revêtement de l'invention, du procédé qui a permis d'en obtenir de
35 manière reproductible de nombreux exemples et des essais et

tests de résistance à la corrosion qui ont été menés parallèlement sur des échantillons revêtus conformément à l'invention et sur des échantillons simplement galvanisés.

Il sera fait référence aux dessins annexés dans
5 lesquels:

- la figure 1 est une photographie d'une coupe type du revêtement conforme à l'invention,

- la figure 2 est le graphe de la composition massique du revêtement de la figure 1 en fonction de la profondeur du point d'analyse, réalisé à partir d'une analyse au
10 microscope à balayage électronique,

- la figure 3 est un graphe illustrant la température de la bande lors du traitement selon plusieurs protocoles de chauffages,

- les figures 4, 5 et 6 illustrent par des schémas les
15 différentes installations mises en oeuvre ayant conduit aux différentes courbes de température de la figure 3,

- les figures 7 à 10 sont des vues extérieures des différents résultats observés lors de tests de résistance à
20 la corrosion réalisés dans un brouillard salin,

- les figures 11 à 14 sont des vues extérieures des résultats observés sur des échantillons soumis à une atmosphère corrosive contenant de l'ammoniaque.

Les figures 1 et 2 illustrent la structure du revêtement
25 selon l'invention ainsi que sa composition. A la figure on reconnaît quatre zones distinctes :

- à la gauche de la figure, le substrat (zone 1) qui est de l'acier,

- puis, en se déplaçant vers la droite, une zone 2 qui
30 présente une cristallisation en forme de bâtonnets et qui contient essentiellement un alliage fer-zinc-aluminium dans des proportions de l'ordre de 10 à 15 % de fer, moins de 3 % d'aluminium et le solde de zinc,

- une zone 3 dans laquelle on constate la présence de
35 nodules sensiblement sphériques d'abord enchâssés dans la

zone précédente dont l'analyse au microscope à balayage électronique révèle un alliage fer-aluminium ayant environ 60% de fer et 25 % d'aluminium, le reste étant du zinc,

5 - la quatrième zone 4 étant simplement la couche de résine ayant été portée sur la surface de l'échantillon pour en permettre l'analyse micrographique.

La figure 2 illustre l'évolution de la concentration des trois composants de l'alliage depuis le substrat de base jusqu'à la surface. La courbe Zn trace l'évolution de la
10 concentration en zinc depuis le substrat jusqu'à la surface; la courbe Fe, celle du fer; et la courbe Al, celle de l'aluminium. L'épaisseur du revêtement au niveau de la mesure est de l'ordre de 12 à 13 μ .

A la figure 3 il a été représenté différentes courbes
15 thermiques illustrant le cycle thermique des différents échantillons réalisés conformément à l'invention avec les différentes installations représentées aux figures 4, 5 et 6. La courbe 5 est l'image d'un cycle thermique obtenu avec l'installation de la figure 4. Celle-ci comporte, à la
20 sortie du bain de galvanisation, derrière les buses d'essorage 6 de la bande 7, un premier inducteur 8 un second inducteur 9, une manchette de maintien thermique 10 et un refroidisseur 11. L'installation, expérimentale, traite une bande métallique de 140 millimètres de large. Les deux
25 inducteurs ont 700 millimètres de long et sont séparés par un espace de l'ordre de 300 millimètres. Au cours de l'expérimentation, on s'est rendu compte que l'apport d'énergie à la bande n'était pas satisfaisant, aussi a-t-on ajouté une manchette 11 de maintien en température de la
30 bande, à la sortie du second inducteur.

La courbe 5 possède donc une première partie 5a qui correspond à la montée en température de la bande 7 jusqu'à environ 650°C dans la premier inducteur 8. Le second inducteur 9 assure le maintien de la bande à cette
35 température de 650°C, ce qui correspond à la partie 5b de la

5 courbe 5. Ne disposant pas, lors des premières
expérimentations, d'inducteurs assez longs et puissants, il
a été nécessaire de prolonger artificiellement le palier de
maintien en température de la bande au moyen de la manchette
10 d'isolation pour ralentir le refroidissement de la bande.
L'évolution de la température de la bande est représentée
par la partie 5c de la courbe 5. La partie 5d de cette
courbe illustre l'évolution de la température de la bande
dans la refroidisseur 11. L'échantillon de la figure 1 est
10 issu d'un traitement thermique du type de celui illustré par
la courbe 5.

Les courbes 12, 13 et 14 de la figure 3 ont été
obtenues dans l'installation de la figure 5 où le second
inducteur 15 a une longueur de 1,25 mètre. Cet inducteur 15
15 a permis de disposer d'un palier de maintien en température
suffisamment long pour que la manchette ne soit plus
nécessaire. Le maintien en température est réalisé dans une
zone comprise entre 580 et 670°C et la bande subit ensuite
un refroidissement naturel (partie 16 commune à toutes les
20 courbes 12, 13 et 14). Les produits issus de cette série
d'essais de production ont la même structure que celui
illustré par la figure 1.

Il a enfin été réalisé des essais de traitement de la
bande illustrés par la courbe de température 17 qui
25 correspond à une élévation de température par le premier
inducteur 8 et une isolation et un ralentissement du
refroidissement par le second inducteur 15HS (figure 6) qui
n'a pas été mis en service. Le palier de maintien en
température fut dans ce cas plus imparfait et la structure
30 du revêtement moins caractérisé; tout semble indiquer qu'il
se produit une transformation du revêtement sous l'effet du
traitement thermique qui est plus ou moins achevé selon que
le maintien en température est plus ou moins bien assuré ou
plus ou moins suffisant.

35 L'intérêt des produits réalisés par l'invention réside

dans l'amélioration de leur résistance à la corrosion, notamment lorsqu'ils sont destinés à être peints. Des essais de résistance à la corrosion ont été menés en parallèle sur des échantillons de produits issus de l'invention et sur des
5 échantillons de produits normalement galvanisés. Ces essais sont relatés ci-après.

A) Essais de corrosion dans une atmosphère de brouillard salin.

Echantillons de l'invention :

10 Ils sont issus d'une ligne de production pilote de 140 millimètres de large. Ils ont ensuite été traités en surface sur la même ligne pilote ou en laboratoire de la même manière que sont traités les produits de galvanisation à chaud et en continu avant d'être peints. On a enfin appliqué
15 une couche de peinture polyester de 15 à 18 μ sur chaque face de ces échantillons.

Echantillon témoin :

Cet échantillon est issu d'une ligne de production où il est produit en un mètre de large environ et préparé en
20 surface pour recevoir une peinture. Cette peinture est appliquée en laboratoire comme pour les échantillons précédents.

Préparation des essais :

25 Une plaque de chaque produit est découpée et pliée à 90°. Trois de ses rives sont protégées hermétiquement contre tout contact avec l'atmosphère au moyen par exemple d'un film adhésif. Les figures 7 à 10 représentent deux de ces échantillons à différents stades de corrosion. L'échantillon A est celui issu d'une galvanisation classique alors que
30 l'échantillon B est celui de l'invention. Les bords protégés de chacun de ces deux échantillons sont notés 20, 21 et 22. Seul le bord 23 est exposé à l'atmosphère extérieure.

Exécution des essais :

35 Les échantillons sont placés dans une étuve à brouillard salin. Une telle étuve et le protocole des

expérimentations sont conformes à la Norme AFNOR X41002. Ainsi la température des essais est-elle de 35°C, le taux d'humidité est de 85-90 % et la concentration de chlorure de sodium est de 5 %.

5 A intervalle de temps déterminés, les échantillons sont retirés de l'étuve pour examen. A cet effet ils sont rincés à l'eau ordinaire et séchés. L'examen consiste à prendre des photographies de chaque échantillon. Les figures 7 à 10 sont des dessins réalisés à partir de ces photographies (A pour 10 l'échantillon témoin galvanisé; B pour l'échantillon de l'invention). Les échantillons sont ensuite réintroduits dans l'étuve pour une nouvelle période d'exposition.

Exposé des observations :

Après 100 heures d'étuve (figure 7), on observe que 15 l'échantillon A présente un début de corrosion au voisinage de la tranche 23 non protégée. Il s'agit de rouille blanche sur une largeur de 1 ou 2 mm (zone 24). Cette rouille blanche (oxydes et hydroxydes de zinc) tend à soulever la couche de peinture ce qui permet à la corrosion de 20 progresser sous la couche de peinture. L'échantillon B ne présente aucun signe de corrosion.

Après 300 heures (figure 8), l'échantillon A est 25 attaquée sur une zone 25 large de 8 mm depuis le bord 23 non protégé; quelques piqûres apparaissent çà et là et affectent 1 % de la surface. L'échantillon B présente quelques piqûres 26.

Après 1300 heures (figure 9) d'exposition, la pièce A 30 voit sa zone 27 affectée atteindre environ 20 % de la surface de la pièce. Il apparaît de la rouille rouge (oxydation du substrat) du côté du bord non protégé. Pour la pièce B, le nombre des piqûres 26 a un peu augmenté.

Enfin, après 3500 heures d'étuve (figure 10), la pièce 35 A est percée (zone 28) du côté du bord 23 et la surface est pratiquement en totalité affectée par la corrosion. La pièce B présente des piqûres 26 plus nombreuses et un début de

corrosion 29 (semblable en dimensions) à celui constaté après 100 heures sur la pièce A, sur le bord 23 non protégé ainsi que sur le pli.

5 **B) Essais de corrosion dans une atmosphère ammoniacquée**

Les échantillons de l'invention et ceux témoins sont préparés comme précédemment.

Préparation des essais :

10 L'atmosphère est créée dans une enceinte fermée à l'intérieur de laquelle est placé un récipient contenant de l'ammoniaque dilué. La partie supérieure de ce récipient est ouverte et supporte une grille sur laquelle sont posés les échantillons. Plus précisément, les pièces étant en V sont retenue par des éléments de grille parallèles la pointe du V
15 tournée vers le bas, c'est-à-dire directement exposée aux vapeurs d'ammoniaque s'échappant du récipient. Il s'agit là de conditions d'utilisation de matériaux proche de celles des bâtiments d'élevage.

De même que pour les essais précédents, les
20 échantillons sont relevés à intervalles déterminés, lavés et photographiés.

Les observations faites sont les suivantes et font l'objet d'une représentation schématique aux figures 11 à 14 (l'échantillon C étant l'échantillon témoin, l'échantillon D
25 étant celui de l'invention).

Après 140 heures d'exposition (figure 11), un début de corrosion (rouille blanche) apparaît sur le pli, aux endroits 30, de l'échantillon C avec soulèvement de la peinture. Sur la pièce D, on constate également une légère
30 tendance de formation de rouille blanche aux endroits 31.

950 heures d'exposition (figure 12): La pièce C présente un cloquage de la peinture aux endroits 32 et, aux endroits 33, un soulèvement de celle-ci, alors que la pièce D ne présente aucun signe d'évolution sensible par rapport
35 au relevé précédent.

Le relevé réalisé après 2700 heures d'exposition (figure 13), fait apparaître une large corrosion 33 sur la pièce C (plus de 40 % de la surface affectée par la rouille blanche et rouge). La pièce D présente quelques points 34 de
5 décollement de la peinture.

Enfin, après 4400 heures (figure 14), la zone corrodée 35 de la pièce C atteint plus de 60 % de la surface totale alors que la pièce D ne fait apparaître aucune évolution significative de la corrosion pour ce qui la concerne.

10 Il apparaît que le revêtement selon l'invention présente un intérêt certain dans le cas où le produit est destiné à être peint ou laqué.

On notera également que la transformation du revêtement lors de son traitement de diffusion augmente son épaisseur
15 du fait de la diffusion du fer dans l'alliage; par exemple, ayant déposé 140 g/m² double face de revêtement, le produit après traitement équivaut à un dépôt de 180 g/m².

REVENDICATIONS

1 - Produit ferreux à revêtement métallique et de résistance à la corrosion améliorée, caractérisé en ce que le revêtement de surface se présente sous forme stratifiée
5 avec, dans une matrice fer-zinc-aluminium comprenant 10 à 15 % de fer et moins de 3 % d'aluminium, des nodules d'un composé Fe-Al-Zn comprenant entre 60 et 70 % de fer, 20 à 25 % d'aluminium et le solde de zinc.

2 - Produit ferreux selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce que les nodules sont situés à la surface du revêtement pour former une couche superficielle très tourmentée, d'aspect gris mat foncé, qui est d'excellente qualité pour l'accrochage de la peinture qu'elle serait amené à recevoir.

15 3 - Procédé d'obtention du revêtement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à recouvrir un substrat ferreux au trempé dans un bain d'alliage liquide contenant entre 85 % et 97 % en poids de zinc, le reste étant constitué par de l'aluminium, à régler
20 l'épaisseur de la couche d'alliage déposée sur le substrat, à procéder à un chauffage du substrat ainsi revêtu alors que le revêtement n'est pas encore figé, à maintenir le produit en température pendant un intervalle de temps dont la longueur est en raison inverse de la température et à
25 refroidir le produit ainsi traité.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la température de traitement du matériau revêtu est maintenue entre 580° et 670°C.



FIG 1

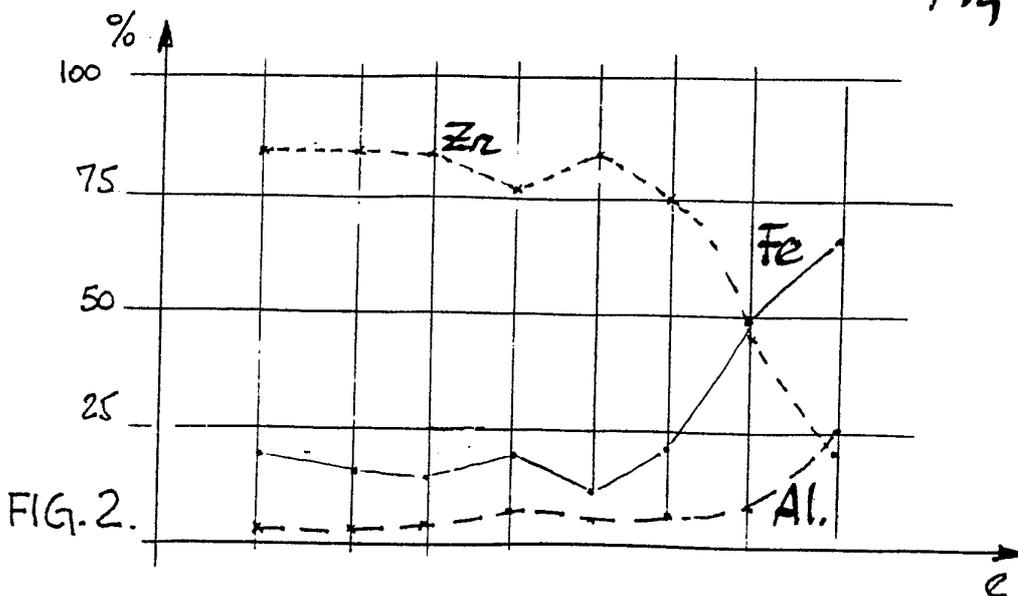


FIG. 2.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

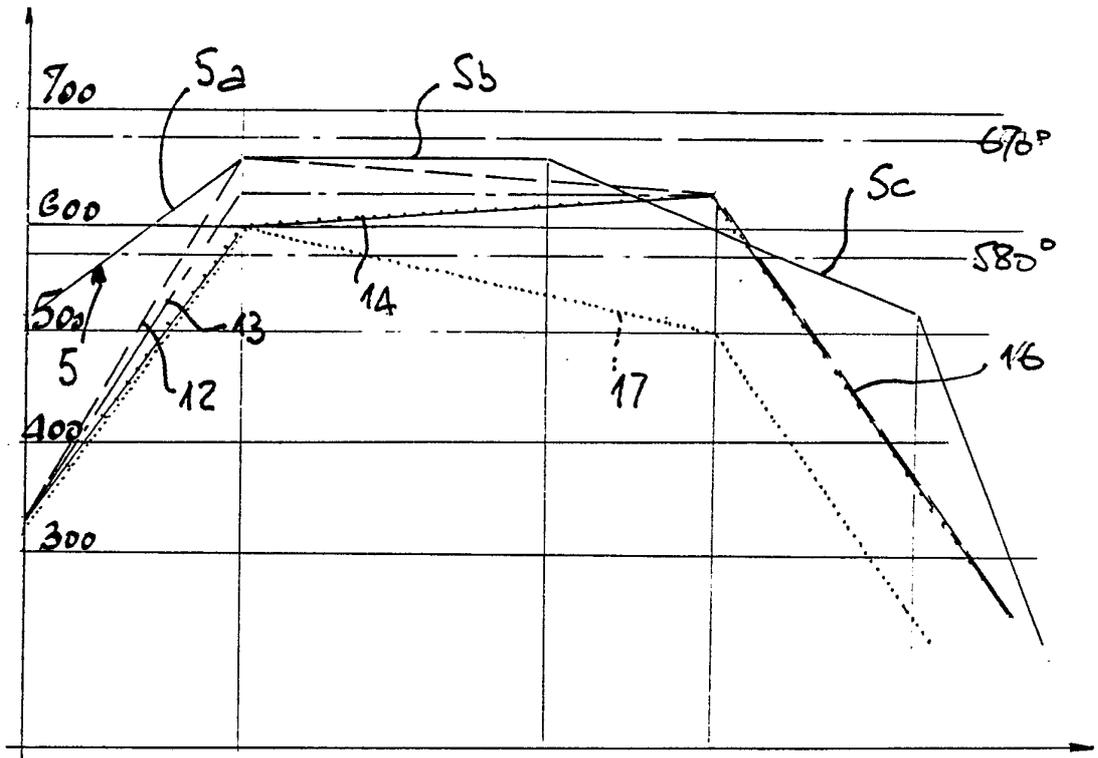
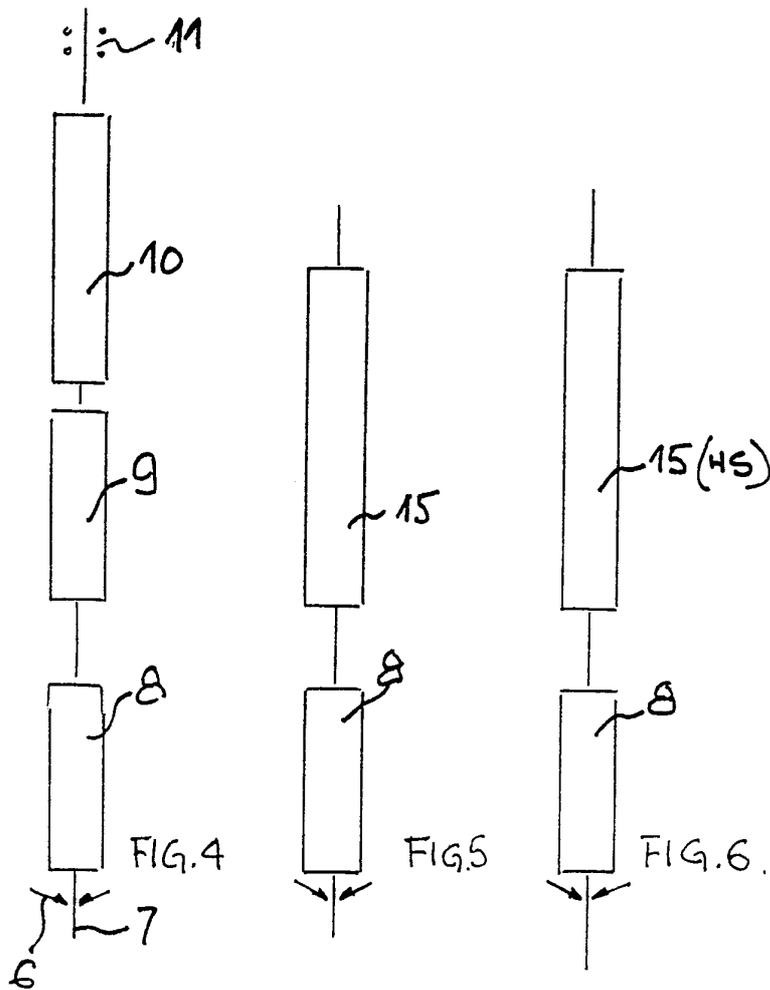
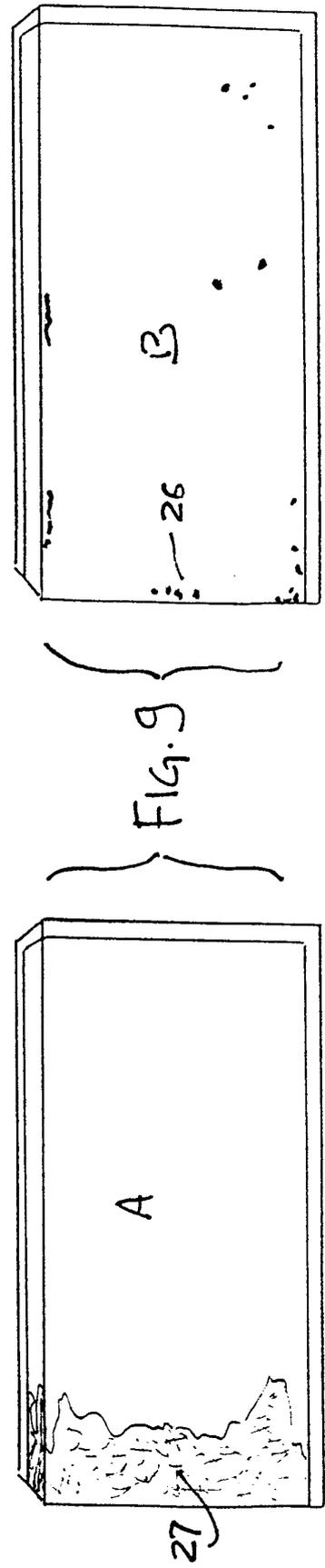
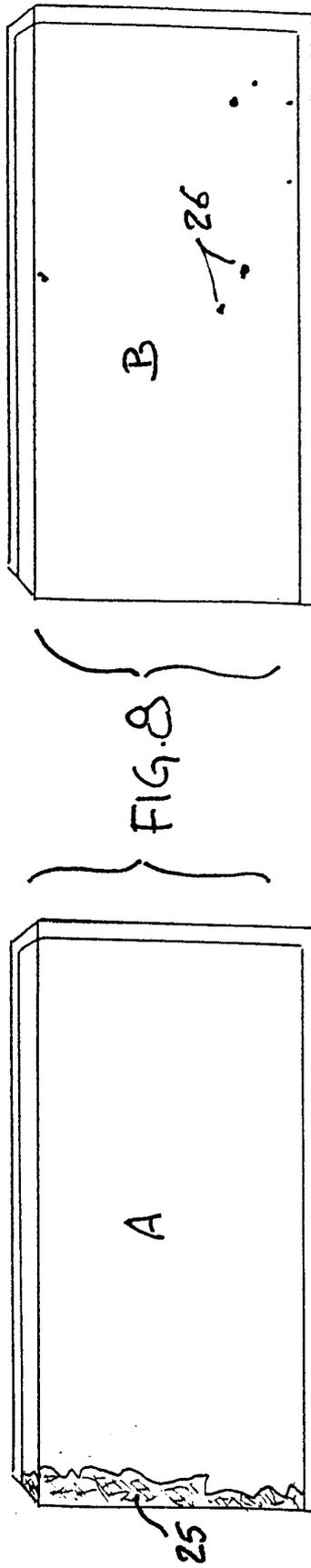
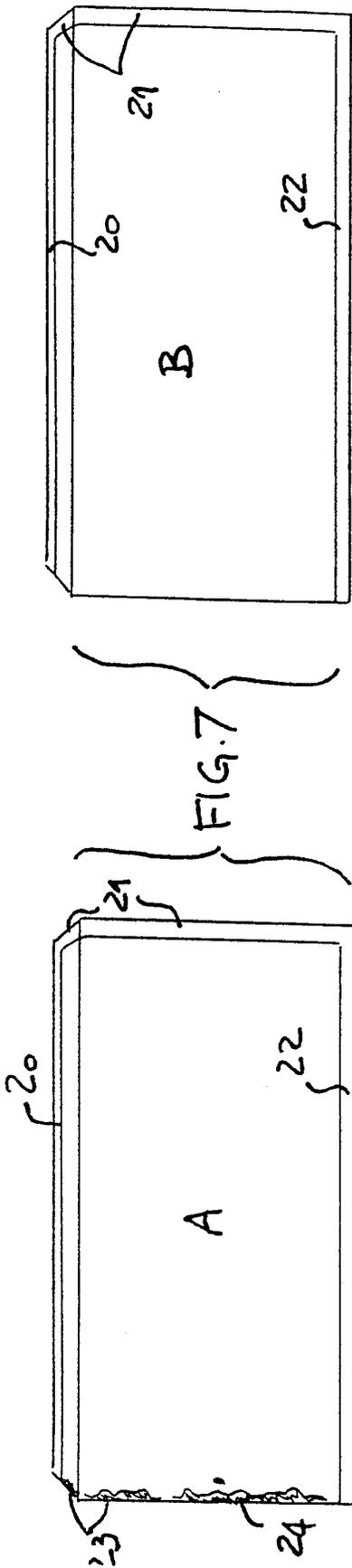


FIG. 3





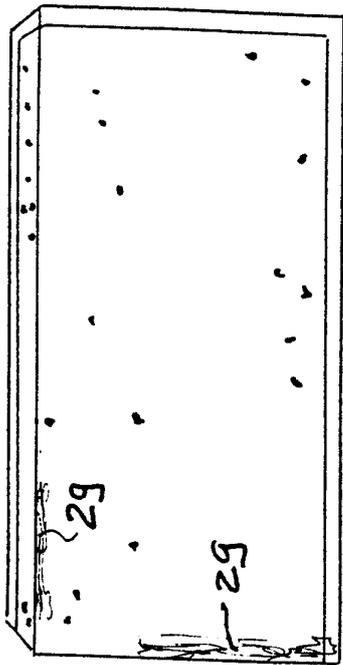


FIG. 10



28

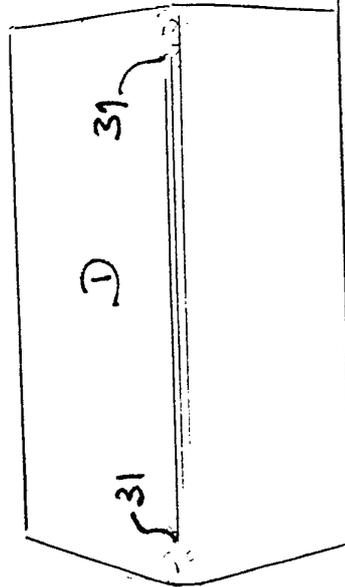


FIG. 12

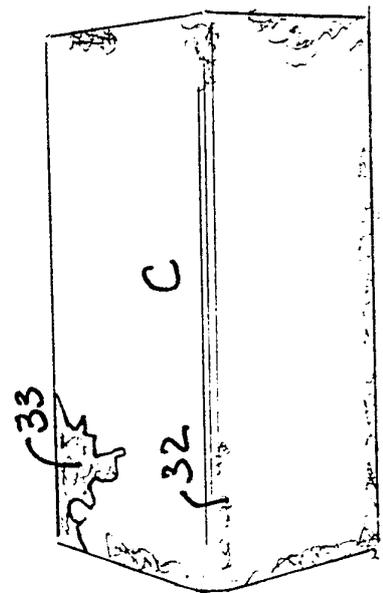
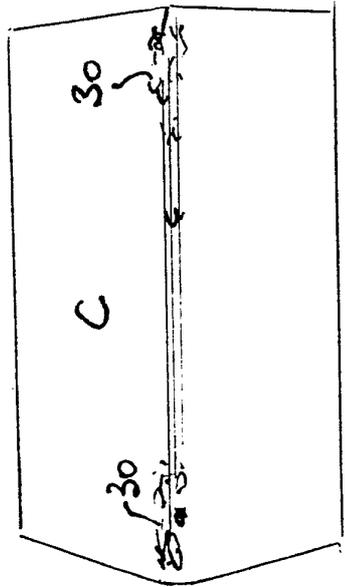


FIG. 14

33

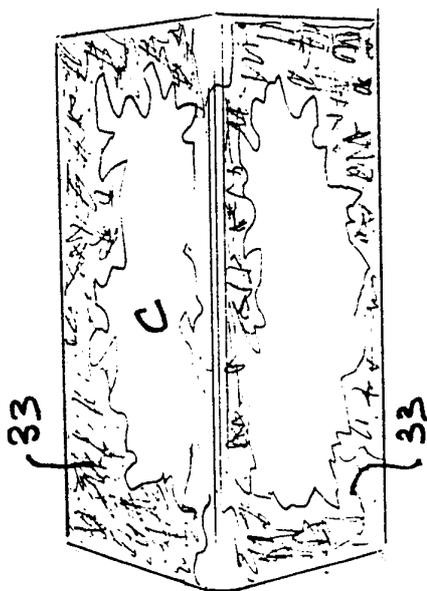


FIG. 13

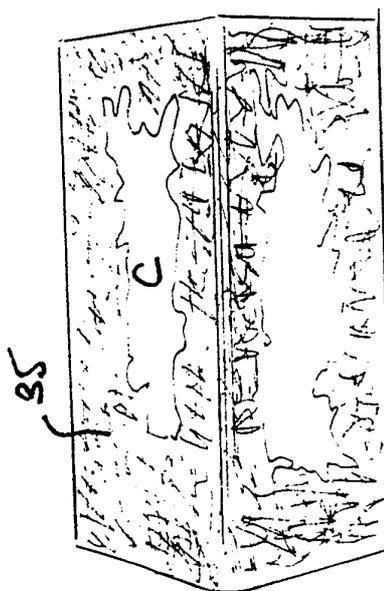
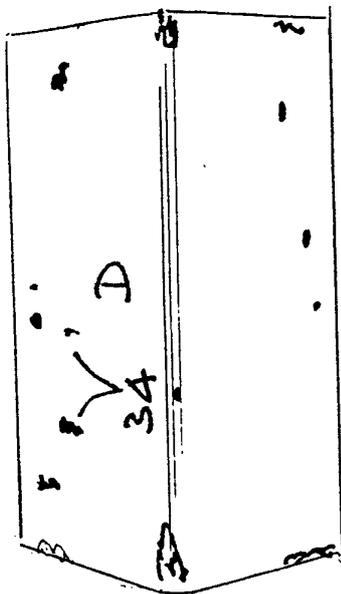
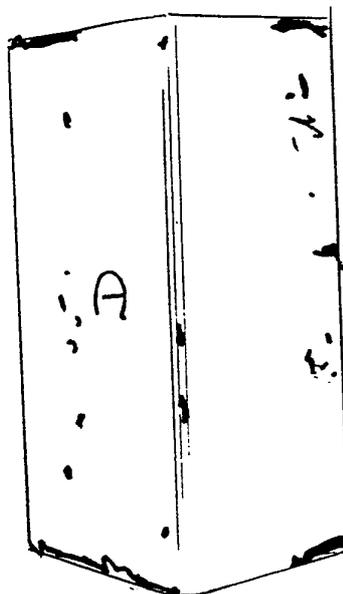


FIG. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 92/00162

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl.5	C23C2/28			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl.5	C23C			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	WO, A, 8 909 844 (TAIYO STEEL) 19 October 1989 see page 18, line 13 - line 22 see page 41, column 19 - column 24; claims 1,5,7	1,3		

A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 539 (C-0782) 28 November 1990 & JP, A, 2 228 461 (SUMITOMO METAL IND) 11 September 1990 see abstract	1,3		

A	US, A, 3 190 768 (WILBERT H. WRIGHT) 22 June 1965 cited in the application			

A	wpi/derwent, abstract no. 77-89220y c50, Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP-A-52131934 (NIPPON STEEL CORP.) 5 November 1977 (05.11.77) cited in the application			

A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 14, October 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 109045P, 'zinc-plated steel sheet			
-/--				
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
19 June 1992 (19.06.92)	9 July 1992 (09.07.92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPEAN PATENT OFFICE				

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200162
SA 57833**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 19/06/92

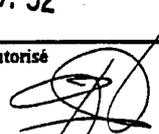
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8909844	19-10-89	JP-A- 1263252	19-10-89
		AU-A- 3288689	03-11-89
		EP-A- 0365682	02-05-90

US-A-3190768		None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 92/00162

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 C23C2/28		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C23C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	WO,A,8 909 844 (TAIYO STEEL) 19 Octobre 1989 voir page 18, ligne 13 - ligne 22 voir page 41, colonne 19 - colonne 24; revendications 1,5,7 ---	1,3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 539 (C-0782)28 Novembre 1990 & JP,A,2 228 461 (SUMITOMO METAL IND) 11 Septembre 1990 voir abrégé ---	1,3
A	US,A,3 190 768 (WILBERT H. WRIGHT) 22 Juin 1965 cité dans la demande ---	
A	wpi/derwent,resume nr. 77-89220y c50 ,derwent publications ltd.,londres,gb;& jp-a-52131934 (nippon steel corp.) 05-11-77. cité dans la demande ---	
	-/--	
<p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
19 JUIN 1992	09. 07. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	ELSEN D. B. 	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie ^o	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 14, Octobre 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 109045P, 'zinc-plated steel sheet with good spot-welding characteristics;& jp-a-5831095(nippon steel corp.)23-02-83.' page 227 ;colonne 99 ; voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200162
SA 57833

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale 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. 19/06/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-8909844	19-10-89	JP-A- 1263252	19-10-89
		AU-A- 3288689	03-11-89
		EP-A- 0365682	02-05-90

US-A-3190768		Aucun	

EPO FORM P0472