



(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39341 A1** (51) Cl. internationale : **C23C 14/02; C23C 14/16; C23C 14/35; C25D 5/36; C25D 5/12; C25D 5/14; C23C 8/00**
- (43) Date de publication : **30.12.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **39341**
- (22) Date de Dépôt : **04.04.2014**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
N° Dépôt international Date D'entrée en phase nationale
PCT/IB2014/000485 15.09.2016
- (71) Demandeur(s) :
ARCELORMITTAL, 24-26, Boulevard d'Avranches L-1160 Luxembourg (LU)
- (72) Inventeur(s) :
SILBERBERG, Eric ; CHALEIX, Daniel ; PACE, Sergio ; SCHMITZ, Bruno ; VANDEN EYNDE, Xavier
- (74) Mandataire :
CHARDY PATENTMARK

(54) Titre : **SUBSTRAT MULTICOUCHE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION**

- (57) Abrégé : L'invention concerne un substrat doté d'une pluralité de couches, dont au moins une comprend des oxydes de métal et est recouverte directement par une couche de revêtement métallique qui contient au moins 8 % en poids de nickel et au moins 10 % en poids de chrome, le reste étant du fer, des éléments supplémentaires et des impuretés résultant du processus de fabrication, ladite couche de revêtement métallique étant recouverte directement par une couche de revêtement anti-corrosion. L'invention concerne également un procédé de fabrication correspondant.

Abrégé descriptif

Substrat muni de plusieurs couches dont au moins une est constituée d'oxydes métalliques et est directement surmontée d'une couche de revêtement métallique comprenant au moins 8% en poids de nickel et au moins 10% en poids de chrome, le reste étant du fer, des éléments additionnels et les impuretés liées à la fabrication, cette couche de revêtement métallique étant elle-même directement surmontée d'une couche de revêtement anticorrosion. Procédé de fabrication associé.

Substrat multicouches et procédé de fabrication

La présente invention est relative à un substrat multicouches et son
5 procédé de fabrication.

Les tôles d'acier sont en général recouvertes d'un revêtement métallique dont la composition varie en fonction de l'utilisation finale de la tôle d'acier. Ce revêtement peut être par exemple, du zinc, de l'aluminium, du magnésium ou leurs alliages, et comporter une ou plusieurs couches et il peut être réalisé par
10 différentes techniques de revêtement connues de l'homme du métier, telles que par exemple des procédés de dépôt sous vide, du trempage à chaud ou d'électrodéposition. Dans la suite de la description on utilisera le terme de revêtement métallique aussi bien pour désigner un revêtement de métal qu'un revêtement d'alliage métallique.

15 Le revêtement métallique peut tout d'abord être réalisé par trempage à chaud, ce procédé comprend généralement les étapes suivantes :

- recuit de la tôle d'acier en défilement dans un four sous atmosphère inerte ou réductrice pour limiter l'oxydation de la surface de la tôle;

20 - trempage de la tôle en défilement dans un bain de métal ou d'alliage métallique à l'état liquide, afin que tôle soit revêtue avec le métal / l'alliage métallique à la sortie du bain.

- après la sortie de la tôle du bain liquide, essorage de la couche de métal/d'alliage métallique par projection d'un gaz sur la surface, dans la but de garantir une épaisseur uniforme et régulière de cette couche.

25 Le chauffage de la tôle durant l'étape de recuit, avant qu'elle n'entre dans le bain de métal (dans la suite du texte les termes « bain de métal » ou « couche métallique » devront être compris comme désignant également tout bain d'alliage métallique et les couches d'alliages métalliques correspondants) a généralement lieu dans un four de recuit à flamme directe ou un four de recuit à tubes radiants.
30 Cependant, malgré de nombreuses dispositions prises, comme le contrôle d'une atmosphère inerte, l'utilisation de ces fours pour chauffer la tôle d'acier peut conduire à la formation d'oxydes métalliques en surface, qui doivent ensuite être éliminés pour assurer une bonne mouillabilité du métal liquide sur la surface de la

tôle d'acier et éviter que des endroits de la surface de la tôle soient dénués de revêtement.

Ce problème est particulièrement rencontré quand la composition de l'acier inclue des quantités significatives d'éléments facilement oxydables tels que Si, Mn, Al, Cr, B, P, etc... Par exemple un acier IF (Interstitial-Free) avec 0,2% en poids de Mn, 0,02% en poids de Si et 5 ppm de B est déjà sujet à ces problèmes de mouillabilité, liés à la présence de B qui diffuse rapidement jusqu'à la surface de la tôle et précipite les oxydes de Mn et Si sous forme de films continus, conduisant à un mauvais mouillage..

Plus généralement, le risque de mauvais mouillage par le métal liquide est aussi rencontré pour l'ensemble des aciers à haute résistance, puisque qu'ils comprennent au moins un de ces éléments facilement oxydables, tels que les aciers dual-phase, les aciers TRIP (TRansformation Induced Plasticity), TWIP ((TWining-Induced Plasticity), les aciers électriques, etc...

Pour les aciers Dual Phase, la quantité de Mn est généralement inférieure à 3% en poids, avec addition de Cr, Si ou Al en quantité généralement inférieure à 1% en poids. Pour les aciers TRIP la quantité de Mn est généralement inférieure à 2% en poids associé avec un maximum de 2% en poids de Si ou Al. Pour les aciers TWIP la quantité de Mn, peut atteindre jusqu'à 25% en poids, associé avec Al ou Si (maximum 3% en poids).

Le revêtement métallique peut également être réalisé par électrodéposition. Dans ce procédé, la tôle d'acier à revêtir est plongée dans un bain électrolytique dans lequel sont également plongées une ou plusieurs anodes solubles constituées du métal ou de l'alliage métallique correspondant au revêtement à appliquer sur la surface de la tôle. L'application d'un courant électrique au bain électrolytique entraîne la dissolution du métal ou de l'alliage métallique constitutif de la ou des anodes et les ions ainsi formés se déposent en surface de la tôle d'acier pour former une couche de revêtement métallique ou d'alliage métallique. Préalablement à son entrée dans le bain d'électrolyse la tôle d'acier doit subir une étape de décapage afin d'éliminer les oxydes métalliques présents en surface. En effet pour que le procédé d'électrolyse soit efficace le support doit obligatoirement être conducteur, ce qui n'est pas le cas si des oxydes métalliques sont présents en surface de la tôle d'acier à revêtir. De plus, la présence d'oxydes métalliques

peut influencer la germination et la croissance du dépôt et donc conduire à des problèmes d'adhérence et de qualité du revêtement (microstructure, densité...).

Le revêtement métallique peut également être réalisé par dépôt sous vide. Les techniques de dépôt sous vide font appel principalement à trois composantes :

- une source, qui constitue ou contient le matériau à déposer. Ce peut être par exemple le creuset d'un évaporateur sous vide ou une cible de pulvérisation. De cette source, le matériau à déposer va partir sous forme d'ions, d'atomes ou groupements d'atomes ou encore de molécules ;

- un substrat, qui correspond à la pièce à revêtir. La matière issue de la source vient se fixer sur le substrat pour former des germes (nucléation), lesquels se développent progressivement (croissance) pour conduire à une couche de revêtement plus ou moins ordonnée ;

- un milieu, qui sépare la source du substrat et qui est siège du phénomène de transfert de matière en phase vapeur.

On distingue différents types de dépôts sous vide en fonction notamment des moyens utilisés pour former la phase vapeur. Dans le cas où elle résulte d'une réaction chimique ou bien de la décomposition d'une molécule, on parlera de dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD. Si au contraire cette vapeur est produite par un phénomène purement physique, tel que l'évaporation thermique ou la pulvérisation par des ions, le dépôt est un dépôt physique en phase vapeur ou PVD. Les dépôts PVD regroupent notamment la pulvérisation cathodique, l'implantation ionique ou l'évaporation sous vide.

Cependant quelle que soit la technique de dépôt sous vide utilisée elle nécessite une préparation de surface afin que la surface de la tôle d'acier à revêtir soit dépourvue d'oxydes métalliques afin de garantir une bonne adhésion du revêtement métallique et éviter ainsi des problèmes de délamination du revêtement.

Quel que soit le procédé de revêtement utilisé, l'état de surface de la bande d'acier avant revêtement est un facteur important pour la qualité du revêtement final. En effet la présence d'oxydes métalliques en surface de la tôle d'acier à revêtir empêche la bonne adhésion du revêtement à appliquer et peut conduire à

des zones dépourvues de revêtement sur le produit final ou à des problèmes de délamination du revêtement. Ces oxydes métalliques peuvent se présenter sous la forme d'un film continu en surface de la tôle d'acier ou sous forme de points discontinus. Ils peuvent s'être formés au cours de différentes étapes du procédé et leur composition varie en fonction de la nuance d'acier constitutive de la tôle considérée. On pourra par exemple citer des oxydes de fer FeO , Fe_2O_3 , de l'alumine Al_2O_3 ou encore du MnSiO_x ou de l' AlSiO_x .

L'élimination de ces oxydes métalliques implique la réalisation d'une étape supplémentaire de procédé, le décapage. Dans la suite du texte on entendra par décapage, tout procédé conduisant à l'élimination des oxydes métalliques formés par l'oxydation de la couche métallique sous-jacente de sorte que ladite couche métallique apparaisse en surface, en comparaison avec, par exemple, un procédé d'avivage qui, bien qu'étant un procédé d'élimination d'oxydes métalliques, ne vise qu'à enlever la couche superficielle d'oxydes métalliques sans faire apparaître la couche métallique sous-jacente.

Cette élimination des oxydes métalliques peut se faire par exemple par décapage sous vide par pulvérisation magnétron, encore appelé etching. Ce procédé consiste à créer un plasma entre la bande et une contre-électrode, dans un gaz permettant de générer des radicaux et/ou ions. Ces ions vont, dans les conditions normales de fonctionnement, être accélérés vers la surface de la bande à décaper, et venir arracher des atomes superficiels, éliminant ainsi les oxydes métalliques présents en surface. Ce procédé est fortement dépendant de l'épaisseur de la couche d'oxydes métalliques devant être enlevée et peut générer des arcs électriques selon la composition de ces oxydes métalliques. Il s'agit donc d'un procédé instable et peu robuste. En outre, il impose de limiter fortement la vitesse de ligne pour obtenir un bon résultat, ce qui pose des problèmes de productivité.

Il est également possible de décaper la bande par passage dans un ou plusieurs bains successifs d'acides forts tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, choisis selon la nature des oxydes métalliques de surface, et maintenus à une température d'environ 80-90°C. Ce procédé génère de grandes quantités d'effluents qu'il est nécessaire de retraiter et n'est pas respectueux de l'environnement.

En outre, ce type de décapage pose le problème de contrôle de l'épaisseur d'oxydes métalliques éliminée pour garantir une bonne adhésion du revêtement ultérieur.

Il est enfin possible d'éliminer tout ou partie des couches d'oxydes métalliques par action mécanique en utilisant par exemple un procédé de grenailage, dans lequel les oxydes métalliques sont par exemple éliminés par arrachement grâce aux multiples impacts de petites particules abrasives projetées avec une énergie cinétique suffisante. Mais ce type de procédé impacte directement la surface de la bande et est en outre compliqué à mettre en œuvre. De plus ces procédés requièrent des aménagements spécifiques, tels que travail sous atmosphère inerte ou réductrice, afin d'éviter la ré-oxydation des surfaces métalliques par contact avec l'air.

Le but de l'invention est donc de fournir un procédé de traitement de surface permettant notamment d'améliorer l'adhésion d'un revêtement ultérieur sur le substrat et ne nécessitant pas d'étape d'élimination des oxydes présents en surface.

A cet effet, l'invention a pour premier objet un substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 1.

Ce substrat muni de plusieurs couches peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 11, prises isolément ou en combinaison.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 12.

Ce procédé de fabrication peut également comprendre les caractéristiques de la revendication 13.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 14.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de surface d'un substrat selon la revendication 15.

Ce procédé de préparation de surface peut également comprendre les caractéristiques de la revendication 16.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre.

Afin d'illustrer l'invention, des essais ont été réalisés et vont être décrits à titre d'exemples non limitatifs, notamment en référence aux figures qui représentent :

La figure 1 est une représentation schématique d'un substrat selon un premier mode de réalisation de l'invention.

La figure 2 est une représentation schématique d'un substrat selon un second mode de réalisation de l'invention.

La figure 3 est une représentation schématique d'un substrat selon un troisième mode de réalisation de l'invention.

Les figures 1 à 3 représentent différents modes de réalisation de l'invention. L'épaisseur des couches représentée n'est donnée qu'à titre d'illustration et ne peut être considérée comme une représentation à l'échelle des différentes couches.

Pour l'ensemble des figures 1 à 3 la dénomination « acier » utilisée inclue toutes les nuances d'aciers connues et peut notamment par exemple être l'une des nuances d'acier THR (Très Haute Résistance, généralement comprise entre 450 et 900 MPa) ou UHR (Ultra Haute Résistance, généralement supérieure à 900 MPa) suivantes qui sont riches en éléments oxydables:

- aciers sans éléments interstitiels (IF-Interstitial Free), qui peuvent contenir jusqu'à 0,1% en poids de Ti;
- aciers dual-phase tels que les aciers DP 500 jusqu'aux aciers DP 1200 qui peuvent contenir jusqu'à 3% en poids de Mn en association avec jusque 1% en poids de Si, Cr et/ou Al,
- aciers TRIP (TRansformation Induced Plasticity) tel que l'acier TRIP 780 qui contient par exemple environ 1,6% en poids de Mn et 1,5% en poids de Si;
- aciers TRIP ou dual-phase contenant du phosphore;
- aciers TWIP (TWining induced plasticity) – aciers ayant une forte teneur en Mn (généralement 17-25% en poids),

- aciers à basse densité tels que les aciers Fe-Al qui peuvent contenir par exemple jusqu'à 10% en poids de Al ;

- aciers inoxydables, qui ont une forte teneur en chromes (généralement 13-35% en poids), en association avec d'autres éléments d'alliage (Si, Mn, Al...).

5 La figure 1 représente un premier mode de réalisation d'un substrat muni de plusieurs couches selon l'invention. Ce substrat est constitué d'une tôle d'acier 1 comportant sur au moins l'une de ses surfaces une couche d'oxydes 2. Cette couche 2 peut être continue ou non sur la surface d'acier 1 considérée et comprendre des oxydes métalliques parmi le groupe comprenant les oxydes de fer, les oxydes de chrome, les oxydes de manganèse, les oxydes d'aluminium, les
10 oxydes de silicium ou un ou des oxydes mixtes contenant les éléments d'alliage de l'acier tels que des oxydes mixtes Mn-Si ou Al-Si. L'épaisseur de cette couche d'oxydes métalliques 2 peut varier, en général, de 3 à environ 60 nanomètres, de préférence de 3 à environ 20 nm.

15 Cette couche d'oxydes 2 n'est donc pas éliminée par décapage et est recouverte d'une couche d'un revêtement métallique 3 comprenant au moins 8% en poids de Nickel et au moins 10% en poids de Chrome, la quantité restante étant du fer, des éléments additionnels tels que le carbone, le molybdène, le silicium, le manganèse, le phosphore ou le soufre et les impuretés liées au processus de fabrication. Ce revêtement 3 peut être par exemple de l'acier
20 inoxydable, et préférentiellement de l'inox 316 (16-18% poids de Cr, 10-14% poids de Ni), son épaisseur peut être par exemple supérieure ou égale à 2 nm. Ce revêtement métallique 3 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu, et notamment par exemple par pulvérisation cathodique magnétron ou par électrodéposition.
25

Le procédé pour la formation d'un revêtement sur un substrat par pulvérisation cathodique magnétron, appelé généralement "sputtering" a lieu dans une enceinte fermée mise sous vide, dans laquelle sont montés une cible et un substrat disposé en regard de la cible, à une certaine distance de cette dernière.
30 La cible présente une couche superficielle orientée vers la face du substrat sur laquelle un revêtement doit être formé. Cette couche superficielle présente au

moins un des éléments dont doit être constitué le revêtement à déposer sur le substrat par pulvérisation cathodique.

L'enceinte contient un plasma d'un gaz non réactif, tel que de l'argon.

5 Dans un procédé de pulvérisation cathodique, des atomes sont éjectés de la surface de la couche superficielle et sont déposés sous forme d'un revêtement sur le substrat. Une tension négative est appliquée à la cible et, par conséquent, à la matière de la couche superficielle à éjecter. Ceci a comme résultat qu'une décharge est générée qui crée le plasma formé d'ions, d'électrons et de particules gazeuses neutres. Des ions chargés positivement sont ainsi accélérés vers la cible à un potentiel négatif pour atteindre cette dernière avec une énergie
10 suffisante pour provoquer l'éjection d'atomes de la couche superficielle. Ces atomes détachés se déplacent en direction du substrat et sont déposés sur ce dernier sous forme d'un revêtement sensiblement uniforme, reproductible et présentant une bonne adhésion à la face du substrat.

15

Dans ce premier mode de réalisation, la couche 3 de revêtement métallique Fe-Ni-Cr est revêtue d'une couche de revêtement métallique anticorrosion 4. Cette couche de revêtement métallique anticorrosion 4 peut être constituée, par exemple, de zinc pur (comprenant les éventuelles impuretés liées au procédé de fabrication), ou d'alliages de zinc tels que Zn-Al, Zn-Al-Mg, Zn-Mg, Zn-Fe ou Zn-Ni. Elle peut être également constituée d'aluminium, de cuivre, de magnésium, de titane, de nickel, de chrome, de manganèse pur (comprenant les éventuelles impuretés liées au procédé de fabrication) ou de leurs alliages, tel que par exemple, Al-Si ou Mg-Al. Ce revêtement métallique anticorrosion 4 peut être
20 appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu, tel que par exemple, un procédé de dépôt par jet de vapeur sonique, également nommé JVD (Jet Vapor Deposition), un procédé de dépôt par canon à électrons, ou par évaporation assistée par plasma, également nommée SIP (Self-Induced Plating), procédé décrit notamment dans le brevet EP0780486.

25

30

Le procédé JVD est un procédé de dépôt sous vide, dans lequel de la vapeur métallique est générée en chauffant par induction un creuset contenant un bain constitué par le métal de revêtement dans une enceinte sous vide. La vapeur

s'échappe du creuset par une conduite qui l'amène vers un orifice de sortie, de préférence calibré, de manière à former un jet à vitesse sonique dirigé vers la surface du substrat à revêtir.

La figure 2 représente un second mode de réalisation de l'invention. Dans ce mode de réalisation le substrat est constitué comme pour la figure 1 d'une tôle d'acier 21. Cette tôle d'acier 21 est revêtue d'une couche d'un revêtement anticorrosion à base d'aluminium 25, tel que par exemple un revêtement aluminium-silicium (10-12% en poids de Si). Cette couche de revêtement à base d'aluminium 25 peut être déposée par trempé à chaud, et avoir une épaisseur par exemple comprise entre 10 et 30µm. Cette couche de revêtement à base d'aluminium 25 est surmontée d'une couche d'oxydes métalliques 22. Cette couche 22 peut être continue ou non sur la surface de revêtement à base d'aluminium 25 considérée et comprendre des oxydes d'aluminium et/ou des oxydes mixtes d'aluminium, tels que des oxydes d'AlSi. L'épaisseur de cette couche d'oxydes métallique 22 peut, en général, varier de 3 à environ 60 nanomètres, de préférence de 3 à environ 20 nm.

Cette couche d'oxydes 22 n'est donc pas éliminée par décapage et est recouverte d'une couche d'un revêtement métallique 23 comprenant au moins 8% en poids de Nickel et au moins 10% en poids de Chrome, la quantité restante étant du fer, des éléments additionnels tels que cités précédemment et les impuretés liées au processus de fabrication. Ce revêtement métallique 23 peut être par exemple de l'acier inoxydable, et préférentiellement de l'inox 316 (16-18% poids de Cr, 10-14% poids de Ni). Ce revêtement métallique 23 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu et avoir une épaisseur, par exemple, supérieure ou égale à 2 nm.

Cette couche de revêtement métallique 23 est dans ce second mode de réalisation surmontée d'une couche de revêtement métallique anticorrosion 24 choisie parmi les revêtements métalliques anticorrosion décrits dans le premier mode de réalisation. Ce revêtement métallique anticorrosion 24 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu, tel que par exemple, un procédé sous vide ou un procédé de trempé à chaud, éventuellement suivi d'un traitement de post-diffusion.

On pourra par exemple considérer une couche d'acier 21, revêtue d'un revêtement 25 à base d'Al-Si, ce revêtement 25 étant surmonté d'une couche d'oxydes 22 composée d'oxydes mixtes d'Al-Si, la couche d'oxydes 22 étant revêtue d'une couche 23 d'inox 316, elle-même revêtue d'un revêtement anticorrosion 24 d'alliage Zn-Mg.

La figure 3 représente un troisième mode de réalisation de l'invention. Dans ce troisième mode de réalisation, le substrat est constitué comme pour le premier mode de réalisation d'une tôle d'acier 31 comportant sur au moins l'une de ses surfaces une première couche d'oxydes 32. Cette première couche 32 peut être continue ou non sur la surface d'acier 31 considérée et comprendre des oxydes métalliques parmi le groupe comprenant les oxydes de fer, les oxydes de chrome, les oxydes de manganèse, les oxydes d'aluminium, les oxydes de silicium ou un ou des oxydes mixtes contenant les éléments d'alliage de l'acier tels que des oxydes mixtes Al-Si ou Mn-Si. L'épaisseur de cette première couche d'oxydes métallique 32 peut varier, en général, de 3 à environ 60 nanomètres, de préférence de 3 à environ 20 nm.

Comme dans le premier mode de réalisation, cette couche d'oxydes 32 n'est donc pas éliminée par décapage et est recouverte d'une couche d'un revêtement métallique 33 comprenant au moins 8% en poids de Nickel et au moins 10% en poids de Chrome, la quantité restante étant du fer, des éléments additionnels tels que cités précédemment et les impuretés liées au processus de fabrication. Ce revêtement 33 peut être par exemple de l'acier inoxydable, et préférentiellement de l'inox 316 (16-18% poids de Cr, 10-14% poids de Ni). L'épaisseur de cette couche de revêtement métallique 33 peut être par exemple supérieure ou égale à 2 nm. Ce revêtement métallique 33 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu, et notamment par exemple par pulvérisation cathodique magnétron ou par électrodéposition. Dans ce mode de réalisation la couche 33 de revêtement métallique Fe-Ni-Cr est revêtue d'une première couche de revêtement métallique anticorrosion 34. Cette première couche de revêtement métallique anticorrosion 34 peut être constituée, par exemple, de zinc pur (comprenant les éventuelles impuretés liées au procédé de fabrication), ou d'alliages de zinc tels que Zn-Al, Zn-Al-Mg, Zn-Mg ou Zn-Ni. Elle peut être également constituée d'aluminium, de cuivre, de magnésium, de titane,

de nickel, de chrome, de manganèse pur (comprenant les éventuelles impuretés liées au procédé de fabrication) ou de leurs alliages, tel que par exemple, Al-Si ou Mg-Al. Cette première couche de revêtement métallique anticorrosion 34 peut être appliquée par n'importe quel procédé de revêtement connu, tel que par exemple, un procédé sous vide ou un procédé de trempe à chaud.

Dans ce troisième mode de réalisation, la première couche de revêtement métallique anticorrosion 34 est surmontée d'une seconde couche d'oxydes métalliques 36. Cette couche 36 peut être continue ou non sur la surface de revêtement métallique anticorrosion 34 considéré et comprendre des oxydes dont la composition dépend du matériau constitutif du revêtement métallique anticorrosion 34. Ces oxydes pourront par exemple être des oxydes de zinc, d'aluminium, ou des oxydes mixtes Al-Si, Zn-Mg ou Zn-Al. L'épaisseur de cette couche d'oxydes métallique 36 peut varier, en général, de 3 à environ 60 nanomètres, de préférence de 3 à environ 20 nm.

Cette seconde couche d'oxydes 36 n'est pas éliminée par décapage et est recouverte d'une couche d'un revêtement métallique 37 comprenant au moins 8% en poids de Nickel et au moins 10% en poids de Chrome, la quantité restante étant du fer, des éléments additionnels tels que cités précédemment et les impuretés liées au processus de fabrication. Ce revêtement 37 peut être par exemple de l'acier inoxydable, et préférentiellement de l'inox 316 (16-18% poids de Cr, 10-14% poids de Ni). Ce revêtement métallique 37 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu et être identique ou non au revêtement métallique 33. L'épaisseur de cette couche de revêtement métallique 37 peut être par exemple supérieure ou égale à 2 nm.

Cette couche de revêtement métallique 37 est dans ce troisième mode de réalisation surmontée d'une seconde couche de revêtement métallique anticorrosion 38 choisie parmi les revêtements métalliques anticorrosion décrits dans le premier mode de réalisation. Ce revêtement métallique anticorrosion 38 peut être appliqué par n'importe quel procédé de revêtement connu, tel que par exemple, un procédé sous vide ou un procédé de trempé à chaud, éventuellement suivi d'un traitement de post-diffusion. Ce revêtement métallique anticorrosion 38 peut être identique ou non au premier revêtement métallique anticorrosion 34.

On pourra par exemple considérer une couche d'acier 31, une première couche d'oxydes de fer 32, un premier revêtement métallique 33 constitué d'inox 316, un premier revêtement métallique anticorrosion 34 constitué d'un alliage Al-Si, une seconde couche d'oxydes 36 constituée d'oxydes mixtes Al-Si, un second revêtement métallique 37 constitué d'inox 316 et un second revêtement métallique anticorrosion 38 constitué d'un alliage Zn-Al-Mg.

L'invention va à présent être explicitée par des essais réalisés à titre indicatif et non limitatif.

10

Tests

Critères d'acceptation

15

Test T-bend

20

Cette méthode sert à déterminer l'adhésion des revêtements par pliage de la tôle revêtue à un angle de 180°. Le rayon de pliage retenu est égal à deux fois l'épaisseur du substrat utilisé (ce qui correspond à un pliage dit « 2T »). L'adhésion du revêtement est vérifiée par application d'un ruban adhésif. Le résultat au test est jugé positif si le revêtement reste sur la tôle testée et n'apparaît pas sur le ruban adhésif après décollage.

Pour la réalisation de ce test dans les essais ci-dessous le ruban adhésif employé est un adhésif commercial, TESA4104.

25

Cup Test

30

Cette méthode consiste à réaliser un test d'emboutissage durant lequel on forme un godet (cup). Cette déformation de la matière ainsi que du revêtement métallique met en évidence des problèmes éventuels d'adhésion du dépôt métallique sur le substrat. La perte d'adhésion (ou poudrage) est exprimée en perte de masse du godet, pesée avant et après emboutissage, en g/m².

Daimler Bending

Ce test consiste dans un premier temps à appliquer un poinçon sur la tôle d'acier revêtue et à rechercher l'angle de pliage pour lequel on observe une baisse de force supérieure ou égale à 30kN. Cette baisse correspond à la fissuration du substrat. Le test d'adhésion du revêtement métallique consiste ensuite à réaliser le pliage de la tôle revêtue à un angle proche mais inférieur à ce point de fissuration et à vérifier l'adhésion du zinc par l'application d'un revêtement adhésif. Le résultat au test est jugé positif si le revêtement de zinc reste sur la tôle et n'apparaît pas sur le ruban adhésif après décollage.

Pour la réalisation de ce test dans les essais ci-dessous le ruban adhésif employé comporte une adhésivité comprise entre 400 et 460 N/m et est par exemple du Scotch® 3M595.

Essais – 1 - Adhésion

Pour l'ensemble des essais la composition de l'inox 316L utilisé est 0,02% C, 16-18% Cr, 10,5 – 13% Ni, 2 – 2,5% Mo, 1% Si, 2% Mn, 0,04% P, 0,03% S. Les pourcentages sont des pourcentages massiques, le restant étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication.

On réalise une série de 8 échantillons de tôles d'acier DP1180 tel que commercialisé par ArcelorMittal. La composition exacte de l'acier utilisé pour ces échantillons est 0,15% C, 1,9% Mn, 0,2% Si, 0,2% Cr, 0,013% Ti. Les pourcentages sont des pourcentages massiques, le restant étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication.

L'ensemble des échantillons est soumis aux étapes suivantes :

- avivage de la tôle d'acier par passage dans un bain contenant de l'acide formique HCOOH ou de l'acide sulfurique H₂SO₄ maintenu à une température inférieure à 50°C. Cette étape a pour but d'éliminer la couche supérieure d'oxydes de fer de type FeO, mais ne permet pas d'éliminer la couche d'oxydes sous-jacente.
- Rinçage à l'eau

- Séchage afin d'éliminer l'eau adsorbée lors de l'étape de rinçage
- Entrée de la bande dans un sas sous vide ayant une pression $P < 10^{-3}$ mbar.
- Dépôt par évaporation sous vide d'une couche de 5 μm de Zinc.

5 Les échantillons 2 et 6 sont selon l'art antérieur soumis suite à l'étape de séchage à une étape d'etching afin d'éliminer les oxydes métalliques présents en surface de la tôle d'acier.

Les échantillons 1, 5 et 9 sont selon l'invention soumis suite à l'étape d'entrée dans le sas sous vide à une étape de revêtement d'une couche de 10nm d'inox 316L par pulvérisation cathodique magnétron (voir description de ce procédé précédemment).

15 Les échantillons 4 et 8 sont soumis suite à l'étape d'entrée dans le sas sous vide à une étape de revêtement d'une couche de 10nm de titane par pulvérisation cathodique magnétron (voir description de ce procédé précédemment).

L'échantillon 9 n'a pas subi d'étape d'avivage.

Les caractéristiques de chaque échantillon sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

N° échantillon	Avivage	Etching	Revêtement
1*	H2SO4	Non	Inox 316
2	H2SO4	Oui	Non
3	H2SO4	Non	Non
4	H2SO4	Non	Ti
5*	HCOOH	Non	Inox 316
6	HCOOH	Oui	Non
7	HCOOH	Non	Non
8	HCOOH	Non	Ti
9*	Sans	Non	Inox 316

* échantillon selon l'invention

L'ensemble de ces échantillons est ensuite soumis aux tests T-bend et cup test tels que décrits précédemment.

Les résultats du test « cup test » sont exprimés en pourcentage de perte de zinc par rapport au poids initial de zinc du godet.

Les résultats sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

N°échantillon	T-bend	Cup test	
		% perte	Conclusion
1*	OK	4.5	OK
2	OK	8.4	OK
3	NOK	79.8	NOK
4	OK	42	NOK
5*	OK	5.9	OK
6	OK	3.3	OK
7	NOK	67	NOK
8	OK	29	NOK
9*	OK	10.5	OK

5

Les échantillons 2 et 6 selon l'art antérieur ont des résultats positifs pour les deux tests. Ce résultat n'est pas surprenant puisque ces deux échantillons sont selon l'art antérieur soumis à une étape d'etching permettant la suppression des oxydes métalliques présents en surface, et donc de garantir un bon état de surface avant revêtement afin d'avoir une bonne adhésion du revêtement de zinc.

10

Pour les échantillons 1, 5 et 9 selon l'invention les deux tests sont concluants et on a donc une bonne adhésion du zinc, équivalente à celle qu'on aurait pu avoir avec une étape d'etching, quel que soit l'acide utilisé pour l'avivage et même sans étape d'avivage préalable (échantillon 9).

15

Par ailleurs les échantillons 4 et 8 qui comportaient un revêtement de titane à la place du revêtement d'Inox 316 ne permettent pas de répondre aux deux tests effectués, l'adhésion du revêtement de zinc n'est pas suffisante.

Essais – 2

20

On réalise une série de 12 échantillons avec des nuances d'acier différentes et des paramètres de procédé différents. L'ensemble des échantillons sont selon l'invention et sont soumis aux étapes de procédé suivantes :

- dégraissage alcalin afin d'éliminer les éventuels résidus organiques présents en surface de la tôle d'acier. Ce dégraissage est effectué par trempage de la bande dans un bain d'une solution basique maintenue à 60°C. Le temps de trempage ainsi que les caractéristiques du bain utilisés pour chaque échantillon sont indiqués dans le tableau ci-dessous.
- Rinçage à l'eau
- Séchage afin d'éliminer l'eau adsorbée lors de l'étape de rinçage
- Entrée de la bande dans un sas sous vide ayant une pression $P < 10^{-3}$ mbar.
- Préchauffage de la bande à une température d'environ 120°C.
- Dépôt d'une couche d'inox 316L par pulvérisation cathodique magnétron (voir description de ce procédé précédemment). L'épaisseur de cette couche d'inox 316L varie selon les échantillons et est indiquée dans le tableau ci-dessous.
- Dépôt d'une couche de zinc par JVD (voir description de ce procédé précédemment)

Les caractéristiques de chaque échantillon sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

N°	Acier	Epaisseur tôle (mm)	Nature des oxydes	Dégraissage	Epaisseur inox (nm)	Épaisseur Zn (µm)
10	DP1180	1,22 mm	Oxydes de chrome et oxydes de fer	Novaclean™ 300M 2% + Ridosol® 0.2% 60°C – 10 sec pH = 12	2,5 nm	8 µm
11					5 nm	
12					10 nm	
13	MS1500	1,1 mm	Oxydes de fer		2,5 nm	8 µm
14					5 nm	
15					10 nm	

16	Trip Dual 1200	0,8 mm	Oxydes de mixtes Mn-Si		2,5 nm	8 μ m
17					5 nm	
18					10 nm	
19	Usibor® AS150	1,5 mm	Oxydes mixtes Al-Si	S5183 60°C – 15sec pH = 14	3 nm	4,5 μ m
20					15 nm	

Novaclean™ et Ridosol® sont des produits commercialisés par la société Henkel. Gardoclean S5183 est commercialisé par la société Chemetall.

5 Les échantillons 10 à 12 ont été préparés à partir de tôles d'acier DP1180 tel que commercialisé par ArcelorMittal. La composition exacte de l'acier utilisé pour ces échantillons est 0,15% C, 1,9% Mn, 0,2% Si, 0,2% Cr, 0,013% Ti. Les pourcentages sont des pourcentages massiques, le restant étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication. Les oxydes métalliques présents en surface de cette tôle d'acier sont majoritairement des oxydes de chrome et des oxydes de fer. La tôle d'acier oxydée a été recouverte d'une couche d'inox 316L dont l'épaisseur varie selon l'échantillon puis d'une couche de zinc d'épaisseur comprise entre 7,5 et 8 μ m.

15 Les échantillons 13 à 15 ont été préparés à partir de tôles d'acier MS1500 tel que commercialisé par ArcelorMittal. MS signifie acier martensitique. La composition exacte de l'acier utilisé pour ces échantillons est 0,225% C, 1,75% Mn, 0,25% Si, 0,2% Cr, 0,035% Ti. Les pourcentages sont des pourcentages massiques, le restant étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication. Les oxydes métalliques présents en surface de cette tôle d'acier sont majoritairement des oxydes de fer. La tôle d'acier oxydée a été recouverte d'une couche d'inox 316L dont l'épaisseur varie selon l'échantillon puis d'une couche de zinc d'épaisseur comprise entre 7,5 et 8 μ m.

25 Les échantillons 16 à 18 ont été préparés à partir de tôles d'acier Trip Dual 1200 tel que commercialisé par ArcelorMittal. La composition exacte de l'acier utilisé pour ces échantillons est 0,2% C, 2,2% Mn, 1,5% Si, 0,2% Cr. Les pourcentages sont des pourcentages massiques, le restant étant du fer et les éventuelles

impuretés liées à la fabrication. Les oxydes métalliques présents en surface de cette tôle d'acier sont majoritairement des oxydes mixtes de manganèse et silicium. La tôle d'acier oxydée a été recouverte d'une couche d'inox 316L dont l'épaisseur varie selon l'échantillon puis d'une couche de zinc d'épaisseur comprise entre 7,5 et 8 μm .

Les échantillons 19 et 20 ont été préparés à partir de tôles d'acier Usibor® AS150. Il s'agit d'un acier Usibor® revêtu d'une couche de 150g/m² d'AluSi®, un revêtement à base d'aluminium et de silicium. La composition exacte du revêtement AluSi® utilisé pour ces échantillons est 90% Al, 10% Si. Les pourcentages sont exprimés en poids. Les oxydes métalliques présents en surface de cette tôle d'acier sont majoritairement des oxydes mixtes d'aluminium et silicium. La tôle d'acier oxydée a été recouverte d'une couche d'inox 316L dont l'épaisseur varie selon l'échantillon puis d'une couche de zinc d'épaisseur comprise entre 4 et 5 μm .

L'ensemble de ces échantillons est ensuite soumis aux tests T-bend et Daimler Bending tels que décrits précédemment.

Les résultats sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

N°	T-Bend	Daimler bending	
		Angle	Résultat
10	OK	108°	OK
11	OK	108°	OK
12	OK	108°	OK
13	OK	137°	OK
14	OK	137°	OK
15	OK	137°	OK
16	OK	89°	OK
17	OK	89°	OK
18	OK	89°	OK
19	OK	Not tested	
20	OK	Not tested	

Ces résultats prouvent qu'avec un substrat selon l'invention le revêtement de zinc est adhérent indépendamment de la composition des oxydes métalliques présents en surface ou du pH de la solution utilisé pour le dégraissage. De plus les résultats aux tests d'adhésion du revêtement de zinc sont positifs dès l'application d'une épaisseur de 2,5 nm d'inox 316.

Essais – 3

On réalise une série de 2 échantillons à partir d'acier Usibor®. Les 2 échantillons sont soumis aux étapes de procédé suivantes :

- dégraissage alcalin afin d'éliminer les éventuels résidus organiques présents en surface de la tôle d'acier. Ce dégraissage est effectué par trempage de la bande dans un bain d'une solution basique maintenue à 60°C. Le temps de trempage ainsi que les caractéristiques du bain utilisés pour chaque échantillon sont indiqués dans le tableau ci-dessous.
- Rinçage à l'eau
- Séchage afin d'éliminer l'eau adsorbée lors de l'étape de rinçage
- Entrée de la bande dans un sas sous vide ayant une pression $P < 10^{-3}$ mbar.
- Dépôt d'un revêtement métallique.

L'échantillon 31 est selon l'art antérieur soumis suite à l'étape de séchage à une étape d'etching afin d'éliminer les oxydes métalliques présents en surface de la tôle d'acier.

L'échantillon 32 est selon l'invention soumis suite à l'étape d'entrée dans le sas sous vide à une étape de revêtement d'une couche d'inox 316L par pulvérisation cathodique magnétron (voir description de ce procédé précédemment). L'épaisseur de ce revêtement est de 10nm.

Les échantillons sont revêtus suite à l'étape d'etching ou suite à l'étape de dépôt d'une couche d'inox 316L à un dépôt d'une couche de 5µm d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron.

Les caractéristiques de chaque échantillon sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

N°	Tôle d'acier	Etching	Revêtement	Revêtement
----	--------------	---------	------------	------------

			inox 316	métallique
31	Usibor®	Oui	Non	5 µm Al
32*	Usibor®	Non	10 nm	5 µm Al

* échantillon selon l'invention.

On teste ensuite l'adhésion du revêtement métallique supérieur de chaque échantillon à l'aide d'un ruban adhésif appliqué sur l'échantillon à plat puis décollé. Le ruban adhésif employé comporte une adhésivité comprise entre 400 et 460 N/m et est par exemple du Scotch® 3M595.

Le résultat est positif si le revêtement reste à la surface de l'échantillon et n'apparaît pas sur le ruban adhésif. Pour l'ensemble des échantillons testés le ruban adhésif après test est dépourvu de revêtement ce qui signifie que le revêtement est adhérent. Ce résultat était attendu pour l'échantillon 31 selon l'art antérieur car il a subi une étape d'etching qui a permis l'élimination des oxydes métalliques présents en surface de la tôle d'acier, revêtue ou non. Par contre ces résultats démontrent que cette étape d'élimination des oxydes peut être évitée par le dépôt d'une couche d'inox 316L directement sur la surface oxydée, puisque les résultats du test d'adhésion sont également positifs avec la configuration selon l'invention.

REVENDICATIONS

- 5 1) Substrat muni de plusieurs couches dont au moins une est constituée d'oxydes métalliques et est directement surmontée d'une couche de revêtement métallique comprenant au moins 8% en poids de nickel et au moins 10% en poids de chrome, le reste étant du fer, des éléments additionnels et les impuretés liées à la fabrication, cette couche de revêtement métallique étant elle-même directement surmontée d'une
- 10 couche de revêtement anticorrosion.
- 15 2) Substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 1 comprenant une tôle métallique dont l'une au moins des surfaces comprend une première couche d'oxydes, la dite première couche d'oxydes étant directement surmontée d'une première couche de revêtement métallique comprenant au moins 8% en poids de nickel et au moins 10% en poids de chrome, le reste étant du fer, des éléments additionnels et les impuretés liées à la fabrication, cette première couche de revêtement métallique étant elle-même directement surmontée d'une première couche de revêtement anticorrosion, cette première couche de revêtement anticorrosion étant elle-même surmontée d'une seconde couche d'oxydes directement surmontée d'une seconde couche de revêtement métallique comprenant au moins 8%
- 20 en poids de nickel et au moins 10% en poids de chrome, le reste étant du fer, des éléments additionnels et les impuretés liées à la fabrication, cette seconde couche de revêtement métallique étant elle-même directement
- 25 surmontée d'une seconde couche de revêtement anticorrosion
- 30 3) Substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 1 ou 2 pour lequel la (les) couche(s) de revêtement métallique est (sont) en inoxydable comprenant entre 10 et 13% en poids de nickel, entre 16 et 18% de chrome, le reste étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication.

- 4) Substrat muni de plusieurs couches selon les revendications 1 à 3 pour lequel la ou les couche(s) de revêtement métallique est (sont) une (des) couche(s) d'acier inoxydable comprenant 0,02% en poids de carbone, entre 16 et 18% en poids de chrome, entre 10,5 et 13% en poids de nickel, entre 2 et 2,5% en poids de molybdène, entre 0,9 et 1,3% en poids de silicium, entre 1,8 et 2,2% en poids de manganèse, le reste étant du fer et les éventuelles impuretés liées à la fabrication.
- 5) Substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel la (les) couche(s) de revêtement métallique a (ont) une épaisseur comprise entre 2 et 15 nm.
- 6) Substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel la (les) couche(s) de revêtement anticorrosion est (sont) constituée(s) d'un métal choisi parmi le groupe comprenant le zinc, l'aluminium, le cuivre, le magnésium, le titane, le nickel, le chrome, le manganèse, et leurs alliages.
- 7) Substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 6 pour lequel la (les) couche(s) de revêtement anticorrosion est (sont) constituée(s) de zinc ou d'un alliage de zinc.
- 8) Substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes pour lequel la (les) couche(s) de revêtement anticorrosion est (sont) constituée(s) de plusieurs sous-couches de revêtements métalliques.
- 9) Substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour lequel au moins une couche de revêtement anticorrosion est située sous la couche d'oxydes et est en contact direct avec celle-ci.

10) Substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une tôle d'acier située sous la couche d'oxydes.

5 11) Substrat muni de plusieurs couches selon la revendication 10 selon lequel la tôle d'acier est un acier dont la résistance est supérieure ou égale à 450MPa.

10 12) Procédé de fabrication d'un substrat muni de plusieurs couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la(les)dite(s) couche(s) de revêtement métallique est (sont) déposée(s) par un procédé choisi parmi un procédé de dépôt sous vide et un procédé d'électrodéposition.

15 13) Procédé selon la revendication 12 selon lequel le procédé de dépôt est un procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

20 14) Procédé de fabrication d'un substrat muni de plusieurs couches selon les revendications 12 ou 13, dans lequel la(les)dite(s) couche(s) de revêtement anti corrosion est (sont) déposée(s) par un procédé choisi parmi un procédé de dépôt sous vide et un procédé d'électrodéposition.

25 15) Procédé de préparation de surface d'un substrat comprenant au moins une couche d'oxydes métalliques selon lequel on dépose, sur ladite couche d'oxydes, un revêtement métallique comprenant au moins 8% en poids de nickel et au moins 10% en poids de chrome, le reste étant du fer et les impuretés liées à la fabrication, sans décapage préalable de ladite couche d'oxydes.

30 16) Procédé selon la revendication 15 selon lequel on dépose un revêtement anticorrosion sur le revêtement métallique.

Figure 1

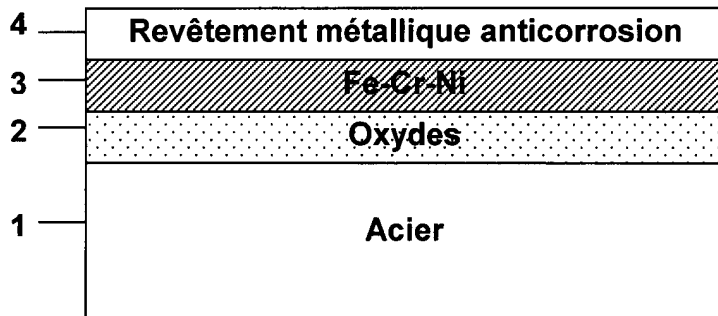


Figure 2

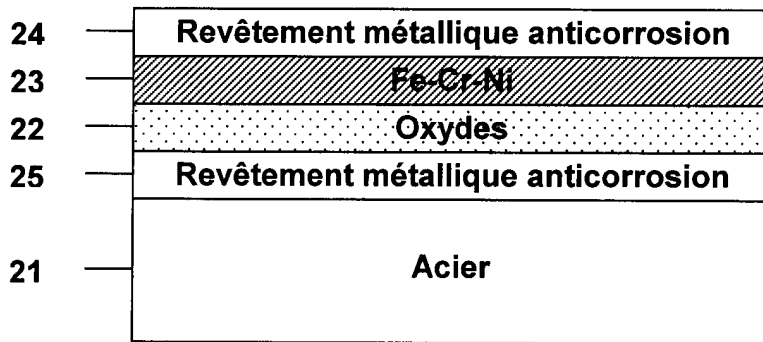
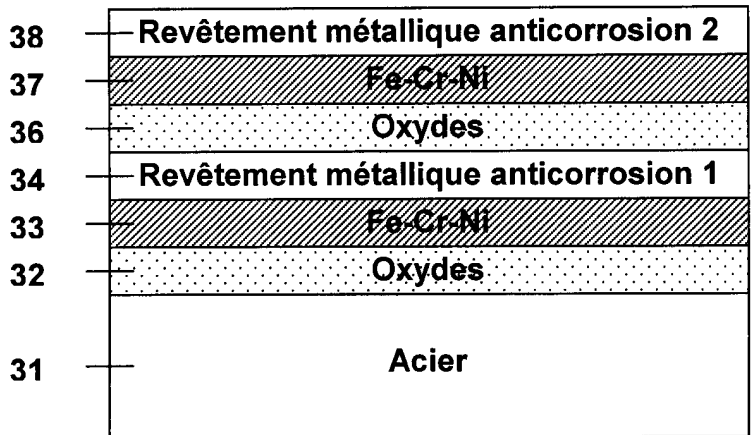


Figure 3





**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39341	Date de dépôt : 04/04/2014
Déposant : ARCELORMITTAL	Date d'entrée en phase nationale : 15/09/2016
Intitulé de l'invention : SUBSTRAT MULTICOUCHE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION	
<p>Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com, et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.</p>	
<p>Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :</p> <p>Partie 1 : Considérations générales</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés</p> <p>Partie 2 : Rapport de recherche</p> <p>Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention</p>	
Examineur: A.FERHANE	Date d'établissement du rapport : 14/11/2016
Téléphone: +212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
20 Pages
- Revendications
16
- Planches de dessin
2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 23C 14/02, 14/16, 14/35, 8/00, C 25D 5/12, 5/14, 5/36

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US 2013/171471A1 BULLARD DANIEL E [US] ;2013-07-04	1-11
A		12 -16
X	EP 0459 865 A1 GRUMMAN AEROSPACE CORP [US] ; 1991-12-04	1, 3,6
A	EP 2 644 737 A 1 (JFE STEEL CORP [JP]) ; 2013-10-02	1-16

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« 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
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 12 -16 Revendications 1-11	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 12 -16 Revendications 1-16	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2013171471A1

1. Nouveauté (N) :

1.1 Le document D1 divulgue une tôle muni d'une couche de Fe-Cr-Ni avec, par exemple, 16-25% en poids de Cr. Cette première couche de revêtement métallique étant elle-même directement surmontée d'une première couche de revêtement anticorrosion Cr₂O₃ and Fe-Cr-Ni peut être considérée comme un revêtement anticorrosion cette première couche de revêtement anticorrosion étant elle-même surmontée d'une seconde couche d'oxydes directement surmontée d'un seconde couche de revêtement métallique d'où l'objet des revendications 1-11 n'est pas nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

1.2 Aucun des documents mentionnés ci-dessus ne divulgue un procédé de fabrication et de préparation d'un substrat comprenant l'ensemble des caractéristiques techniques citées dans les revendications indépendantes 12 et 15, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Par la suite toutes les revendications dépendantes sont aussi nouvelles.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1, est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 12, il divulgue : un procédé de fabrication d'une tôle muni des couches de revêtement métallique.

Par conséquent, l'objet de ladite revendication 12 diffère de ce procédé connue en ce qu'il ne divulgue pas que la(les)dite(s) couche(s) de revêtement métalliques est (sont) déposée(s) par un procédé choisi parmi un procédé de dépôt sous vide et un procédé d'électrodéposition.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme assurer la bonne mouillabilité du métal liquide sur la surface de la tôle d'acier et éviter que les endroits de la surface de la tôle soient dénués de revêtement.

La solution à ce problème, proposée dans la revendication 1 de la présente demande, est

considérée comme impliquant une activité inventive parce qu'aucun document dans l'état de la technique ne montre ou suggère un procédé comprenant l'ensemble des caractéristiques techniques de la revendication 12 pour résoudre le problème cité ci-dessus. D'où l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Par la suite les revendications dépendantes impliquent aussi une activité inventive.

Le même raisonnement s'applique à la revendication indépendante 15.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible