

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 83400916.9

51 Int. Cl.³: **C 23 C 1/02**
C 22 C 18/00

22 Date de dépôt: 05.05.83

30 Priorité: 05.05.82 FR 8207772

43 Date de publication de la demande:
30.11.83 Bulletin 83/48

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA** Société anonyme dite:
Tour Maine-Montparnasse 33, avenue du Maine
F-75755 Paris Cédex 15(FR)

72 Inventeur: **Caillerie, Jean-Louis**
2, rue de l'Espoir
F-78190 Montigny-le-Bretonneux(FR)

72 Inventeur: **Decaens, Rémy**
Bois Joli II 2, rue du Vermois
F-78310 Maurepas(FR)

72 Inventeur: **Limare, Armand**
5, rue Paul Delamette
F-59265 Aubigny-au-Bac(FR)

74 Mandataire: **Ricalens, François**
Service de la Propriété Industrielle du Groupe IMETAL 1,
avenue Albert Einstein
F-78191 Trappes Cedex(FR)

54 Procédé et alliage de galvanisation au trempé d'acier contenant du silicium, et objet galvanisé.

57 L'invention concerne la galvanisation des objets d'acier, notamment ceux qui contiennent du silicium.

Elle se rapporte à un procédé de galvanisation mettant en oeuvre un bain de galvanisation qui contient une quantité de germanium comprise entre 0,005 à 0,2 % en poids, avantageusement en présence de 0,5 à 1,5 % en poids de plomb. Grâce aux excellentes propriétés de fluidité et de tension superficielle, le bain peut être utilisé à 440°C, et il forme d'excellents revêtements, même sur les aciers contenant du silicium, à une température réduite, de l'ordre de 440°C.

Application à la galvanisation des aciers calmés et semi-calmés au silicium.

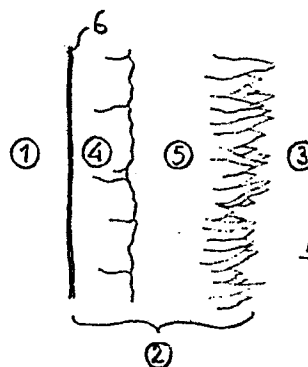


Fig.1

"Procédé et alliage de galvanisation au trempé
d'acier contenant du silicium, et objet galvanisé"

La présente invention concerne la galvanisation des objets formés d'acier, notamment d'un type contenant du silicium à une concentration pouvant atteindre 0,45 % en poids. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de galvanisation, des objets galvanisés formés par sa mise en oeuvre, ainsi qu'un alliage utilisé pour la mise en oeuvre de ce procédé.

La galvanisation au trempé des aciers contenant moins de 0,04 % en poids de silicium ne pose pas de problèmes importants concernant la qualité du revêtement formé. En particulier, les principales propriétés que possèdent les revêtements formés sont un aspect brillant, une bonne résistance à la corrosion, une bonne adhérence au substrat et une épaisseur de l'ordre de 70 à 90 et pouvant atteindre 120 micromètres.

On a constaté depuis longtemps que la galvanisation d'aciers contenant plus de 0,04 % en poids de silicium posait des problèmes. Ces aciers sont connus dans la technique sous les noms d'aciers semi-calmés, contenant jusqu'à 0,1 % de silicium environ, d'aciers calmés, dont la teneur en silicium est comprise entre 0,1 et 0,2 %, et d'aciers à haute teneur en silicium.

Lors de la galvanisation de ces types d'aciers à l'aide des bains normalement utilisés pour les aciers effervescent (moins de 0,04 % de silicium), on constate que les revêtements de zinc ont souvent un aspect grisé qui est un indice de la formation de composés intermétalliques donnant une fragilité au revêtement. Celui-ci non seulement n'a pas un aspect brillant, mais encore résiste mal à la corrosion et adhère mal au substrat. Très souvent, les revêtements formés ont une épaisseur excessive, de plusieurs centaines de micromètres.

On a déjà cherché à résoudre ces problèmes posés par la galvanisation des aciers contenant du silicium. On a par exemple utilisé un préchauffage des objets à galvaniser dans un bain de sels fondus ainsi qu'une galvanisation à haute température, en creuset céramique. La mise en oeuvre de ces procédés est très coûteuse, et ils ne don-

nent pas de résultats reproductibles. En outre, la galvanisation à haute température provoque la formation d'une quantité de cendres très importante.

Le brevet français n° 76-29.545 décrit un procédé de galvanisation convenant au traitement d'acier ayant une teneur faible à moyenne en silicium, pouvant atteindre 0,2 % en poids au maximum. Ce procédé nécessite, avant la galvanisation proprement dite, un traitement des surfaces très soigné, comprenant notamment une opération supplémentaire de décapage par de l'acide chlorhydrique concentré, en plus des procédés classiques. Le bain d'alliage utilisé pour cette galvanisation contient de l'aluminium, en quantité pouvant atteindre 0,5 % en poids, du magnésium en quantité pouvant atteindre 0,1 % en poids et de l'étain en quantité pouvant atteindre 2 % en poids.

Ce procédé, bien qu'il constitue un progrès important et qu'il soit utilisé à l'échelle industrielle pour la galvanisation des aciers semi-calmés et calmés au silicium, présente cependant certains inconvénients, notamment ceux liés à la faible fluidité du bain. En particulier, il provoque souvent une retenue importante de flux et l'obturation des petits trous formés dans les pièces. En outre, les drapeaux et les gouttes qui se forment souvent au bord des pièces obligent à reprendre ces dernières avant commercialisation. Enfin, ce procédé nécessite la fixation de la température à une valeur au moins égale à 450°C, ce qui provoque la formation d'une quantité importante de cendres.

Ce procédé permet certes la galvanisation des aciers contenant jusqu'à 0,2 % de silicium avec des épaisseurs supérieures ou égales aux normes en vigueur, sans avoir à maintenir une fourchette étroite d'aluminium dans le bain en fusion. Il n'en est pas de même lorsqu'on veut galvaniser les aciers contenant plus de 0,2 % de silicium.

L'invention concerne un procédé de galvanisation qui, contrairement au procédé précité, convient même aux pièces à forte teneur en silicium pouvant atteindre 0,45 % en poids de silicium, en présence d'une faible quantité de

germanium incorporée au bain. Le bain comporte aussi avantageusement du plomb et éventuellement de l'aluminium. On constate en effet que le germanium a une influence importante sur les réactions du couple fer-zinc, en présence ou 5 en absence d'aluminium. On constate en outre que la combinaison du plomb et du germanium donne au bain de galvanisation une fluidité et une tension superficielle très élevées qui permettent la mise en oeuvre de la galvanisation à une température plus faible que celle qui est couramment 10 utilisée, notamment voisine de 440°C.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de galvanisation d'objets d'acier, du type qui comprend le traitement de la surface des objets à galvaniser, puis leur immersion dans un bain de galvanisation ; ce procédé 15 comprend le réglage de la composition du bain afin que celui-ci contienne 0,005 à 0,2 % en poids de germanium, et le réglage de la température du bain à une valeur comprise entre environ 440 et 460°C, de préférence entre 440 et 450°C.

20 La composition du bain est avantageusement réglée de manière que le bain contienne 0,5 à 1,5 % en poids de plomb, et de préférence aussi 0,001 à 0,05 % en poids d'aluminium.

Dans un exemple particulièrement avantageux, la 25 composition du bain de galvanisation est réglée de manière que ce bain contienne, en pourcentages pondéraux, 0,03 à 0,15 % de germanium et 0,8 à 1,2 % de plomb, avantageusement en présence de 0,001 à 0,01 % d'aluminium.

Ce réglage de la composition du bain est de préférence réalisé par addition de quantités convenables d'au 30 moins un alliage-mère.

Le traitement de la surface, préalablement à l'immersion dans le bain de galvanisation, ne comprend avantageusement que les opérations normales de traitement 35 de surface avant galvanisation, notamment un dégraissage, un décapage, un rinçage et un fluxage.

Le procédé précité convient non seulement aux aciers ayant des teneurs moyennes ou élevées en silicium

mais aussi aux aciers n'en contenant que très peu, notamment aux aciers effervescent.

On a aussi constaté que la mise en oeuvre du procédé de galvanisation selon l'invention permettait la formation d'objets d'acier galvanisé dans lesquels le germanium a une répartition particulière caractéristique.

Plus précisément, l'invention concerne aussi des objets d'acier galvanisé, du type qui comprend un corps d'acier effervescent, semi-calmé ou calmé au silicium, formant un substrat, et un revêtement de galvanisation à structure stratifiée comprenant, à partir du substrat, une couche de composés intermétalliques du fer et du zinc, et une couche ayant sensiblement une composition constante ; la couche de composés intermétalliques contient du germanium dont la concentration varie dans l'épaisseur de cette couche, cette concentration étant maximale d'une part à distance de l'interface du substrat et de la couche de composés intermétalliques et d'autre part à distance de l'interface de cette couche de composés intermétalliques et de la couche de composition sensiblement uniforme.

L'invention concerne aussi un objet d'acier galvanisé, comprenant un corps d'acier calmé au silicium ou à teneur élevée en silicium, pouvant atteindre 0,45 % en poids, ce corps formant un substrat, et un revêtement de galvanisation à structure polyphasée dans laquelle 0,005 à 0,2 % de germanium est dispersé pratiquement dans toute son épaisseur.

L'épaisseur du revêtement formé sur ces objets d'acier galvanisé est avantageusement comprise entre 60 et 120 micromètres.

L'invention concerne aussi un alliage destiné à la mise en oeuvre du procédé précité, c'est-à-dire à la galvanisation au trempé d'objets d'acier dont la teneur en silicium est inférieure à 0,45 %, cet alliage contenant, en plus du zinc et en pourcentages pondéraux, 0,5 à 1,5 % de plomb, 0,005 à 0,2 % de germanium et 0,001 à 0,05 % d'aluminium. De préférence, cet alliage contient, en pourcentages pondéraux, 0,9 à 1,2 % de plomb, 0,03 à 0,15 % de

germanium et 0,001 à 0,01 % d'aluminium.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description d'exemples particuliers de mise en oeuvre et de la description détaillée qui va suivre, faite en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 est une coupe schématique très agrandie d'une partie d'un objet galvanisé selon l'invention ;
- la figure 2 est un graphique représentant, en unités arbitraires, la variation de la concentration du germanium dans une couche du revêtement d'un objet galvanisé selon l'invention.

La figure 1 est une coupe schématique, à un grandissement de l'ordre de 1 000, d'une partie d'un objet galvanisé selon l'invention. Cet objet comporte un substrat 1 d'acier, par exemple d'un acier semi-calmé ou calmé. Ce substrat porte un revêtement qui comprend une couche 2 de composés intermétalliques et une couche externe 3 dont on n'a pas représenté la surface et qui a une composition sensiblement uniforme. La couche 2 est représentée avec deux sous-couches 4 et 5 de caractéristiques cristallographiques différentes. En outre, surtout pour des temps d'immersion importants, on note la présence d'une mince sous-couche supplémentaire 6 directement au contact du substrat d'acier 1. L'ensemble de ces sous-couches 4, 5 et éventuellement 6 forme la "couche de composés intermétalliques".

La figure 2 représente la variation de la concentration du germanium dans la couche de composés intermétalliques représentée sur la figure 1. Les abscisses correspondent aux distances mesurées à partir de la sous-couche 6. La courbe 7 représente la variation de la concentration du germanium dans le cas d'un objet galvanisé pendant un temps d'immersion court, par exemple de l'ordre d'une minute à 440°C. Dans ce cas, le maximum de la concentration se trouve dans la sous-couche 4. Lorsque la structure représentée sur la figure 1 est obtenue après un plus long temps d'immersion, de l'ordre de cinq minutes

par exemple, la couche 2 a alors une plus grande épaisseur mais sensiblement la même constitution, et la courbe de répartition du germanium, repérée par la référence 8 sur la figure 2, indique un maximum de concentration dans la 5 sous-couche 5.

On constate de façon caractéristique, selon l'invention, que ce maximum se trouve dans l'une des sous-couches 4 et 5, en général à proximité de leur interface, mais toujours dans la couche de composés intermétalliques 2 et à distance des interfaces d'une part avec le corps 1 d'acier et d'autre part avec la couche externe 3 de composition sensiblement uniforme.

Dans le cas des aciers à teneur élevée en silicium, par exemple comprise entre 0,2 et 0,45 % en poids, on n'observe une structure du type représenté sur la figure 1 que lorsque le temps d'immersion est très court. Après quelques minutes d'immersion, le germanium diffuse et a une répartition beaucoup plus régulière dans toute l'épaisseur de la sous-couche 2. Celle-ci est d'ailleurs beaucoup moins bien définie et on ne note plus la structure stratifiée représentée sur la figure 1, mais une structure polyphasée.

Ce comportement du germanium est original dans la mesure où d'une part la littérature technique n'y fait pas référence et où d'autre part ce comportement se distingue de celui d'autres éléments d'addition des bains de zinc, et notamment de celui de l'aluminium. On sait que celui-ci réduit la réactivité du zinc vis-à-vis des aciers au silicium. En particulier, on a constaté que les additions d'aluminium modifiaient la cinétique de réaction, et notamment son ordre. Au contraire, le germanium ne paraît avoir qu'un effet très limité sur l'ordre de la cinétique de réaction.

Il semble que l'action du germanium, surtout combinée au plomb, dans les pourcentages pondéraux indiqués, soit plus une adsorption du germanium à l'interface du fer et du zinc, et une régularisation des réactions de part et d'autre de cet interface. Le germanium diffuse en-

suite de part et d'autre de cet interface, au fur et à mesure que la couche 2 de composés intermétalliques se forme de part et d'autre ; la diffusion peut provoquer finalement une répartition presque uniforme du germanium lorsque 5 la durée d'immersion est suffisamment grande, surtout en présence d'une quantité importante de silicium qui accélère les réactions. Cependant, il faut noter que la portée de l'invention n'est nullement limitée par cette interprétation.

10 Quelle que soit l'interprétation du comportement du germanium, surtout en présence de plomb, on constate que l'alliage possède une fluidité et une tension superficielle qui sont excellentes si bien que la température du bain peut être maintenue à 440°C seulement, alors que la 15 température habituellement nécessaire est de 450 à 470°C. L'égouttage des pièces ne pose guère de problèmes grâce à la fluidité du bain. Les revêtements ont une brillance exceptionnelle et ils ont une excellente adhérence au substrat.

20 Des études de cinétique de formation des couches d'alliages fer-zinc ont montré que dans un bain contenant de l'aluminium entre 350 et 500 grammes par tonne, la présence de germanium entraînait une augmentation de la cinétique de réaction fer-zinc pour des durées d'immersion 25 lors de la galvanisation supérieures à cinq minutes, en particulier sur les aciers contenant plus de 0,2 % de silicium.

Dans le cas d'un zinc contenant 400 à 500 grammes par tonne d'aluminium, l'épaisseur des revêtements de 30 zinc sur aciers contenant plus de 0,2 % est en général inférieure à 70 micromètres et quasiment indépendante du temps de séjour dans le bain de zinc et des températures de galvanisation couramment employées.

La présence de germanium en quantité croissante 35 dans le bain de zinc contenant 400 à 500 grammes par tonne d'aluminium augmente l'épaisseur des revêtements de zinc obtenue sur les aciers à plus de 0,2 % de silicium.

Cette addition de germanium exerce donc un effet

bénéfique sur la galvanisation des aciers à plus de 0,2 % de silicium dans un bain de zinc ou d'alliage contenant de l'aluminium.

La tension superficielle et la fluidité de ce
5 zinc contenant du plomb et du germanium permet un abaissement de la température de galvanisation de l'ordre de dix degrés sans altérer la productivité du galvanisateur qui, dans le cas d'un zinc classique sans germanium est en général limité à une température de 450°C lorsqu'il galvanise
10 se des charges de poids importants par rapport au volume de zinc contenu dans la cuve.

La possibilité de travailler à plus basse température en présence de germanium dans un bain contenant du plomb est favorable à la galvanisation des aciers contenant
15 nant du silicium. En effet, à 440°C, les cinétiques de réaction fer-zinc sont plus faibles que celles obtenues à 450°C sur les aciers contenant du silicium.

La combinaison des éléments Pb, Ge, Al dans l'alliage permet de galvaniser pratiquement n'importe
20 quels types d'aciers à des températures de 440 à 450°C environ avec des épaisseurs comprises entre 70 et 200 micromètres.

Lorsque l'on galvanise les aciers à 440°C, la teneur en aluminium doit être comprise entre 250 et 350
25 grammes par tonne alors qu'à 450°C, l'aluminium doit être compris entre 400 et 500 grammes par tonne.

Les exemples de réalisation de la présente invention, non limitatifs, suivants ont pour but de mettre les spécialistes à même de déterminer aisément les conditions opératoires qu'il convient d'utiliser dans chaque
30 cas particulier.

On utilise dans ces exemples des éprouvettes de 100 x 100 millimètres, ayant une épaisseur de 3 à 5 millimètres, formées de trois nuances différentes d'acier,
35 l'acier A étant de type effervescent, l'acier B étant un acier calmé au silicium, et l'acier C étant un acier à teneur élevée en silicium. Plus précisément, la désignation de ces aciers est la suivante :

<u>Echantillon</u>	<u>Désignation norme AFNOR</u>	<u>Si %</u>
A	E 24.1	traces
B	E 24.3	0,09
C	E 26.4	0,248

5 Toutes les éprouvettes subissent, avant la galvanisation proprement dite, c'est-à-dire l'immersion dans le bain de zinc fondu, un traitement classique de surface. Ce traitement comprend d'abord un dégraissage à 70°C dans une solution aqueuse à 50 grammes par litre de NaOH
10 et 50 grammes par litre de Na₂CO₃. Les éprouvettes sont alors rincées à l'eau courante à température ambiante.

Elles subissent alors un décapage dans l'acide chlorhydrique du commerce à 50 %, en présence d'un inhibiteur bien connu "Socospar" C 51, pendant 30 à 45 minutes.
15 Ensuite, les éprouvettes subissent un rinçage à l'eau courante, à température ambiante.

L'opération suivante du traitement est un fluxage à 80°C, dans une solution à 200 grammes par litre de chlorure de zinc et 200 grammes par litre de NH₄Cl. Les
20 éprouvettes sont ensuite séchées à l'étuve à 100°C et sont prêtes à être utilisées pour la galvanisation.

La galvanisation est réalisée par immersion des éprouvettes, pendant les temps indiqués, dans un bain contenu dans un creuset de 50 kilogrammes, ayant une capacité
25 d'une tonne. La température du bain de galvanisation est indiquée pour chaque exemple et elle est réglée à plus ou moins 2°C.

La composition des bains de galvanisation est indiquée dans le tableau qui suit.

<u>Exemple</u>	<u>Pb %</u>	<u>Ge %</u>	<u>Al %</u>	<u>Autres éléments</u>
1 et 2	0,26	traces	0,0008	traces (0,0025% de Cd)
3	1,4	0,12	0,004	0,01 % au total
4 et 5	1,2	0,085	0,003	traces

Le bain utilisé dans les exemples 1 et 2 ne com-
35 porte que des traces de germanium et ne permet donc pas la mise en oeuvre de l'invention. Il s'agit d'un bain classique de composition Z 7, norme française A 53-101. Cette

norme spécifie notamment la composition suivante :

	Zn : 99,5	% minimum
	Pb : 0,5	% maximum
	Cd : 0,15	% maximum
5	Fe : 0,02	% maximum
	Sn : 0,002	% maximum
	Cu : 0,002	% maximum

Les normes suivantes définissent des qualités de zinc voisines du zinc Z 7 :

10	Canada	HZ 2	Brass Special (99,25 %)
	Espagne	UNE 37301	ZN 99,5
	Etats-Unis	ASTM B6	Brass Special (99 %)
	Japon	JIS H 2107	Distilled Special (99,6 %)
	Italie	UNIMET III/025	ZnA 99,5
15	R.F.A.	DIN 1706	Zn 99,5
	Royaume-Uni	RS 3436	Zn 3

Les résultats des exemples figurent dans le tableau suivant.

20	Exem- ple	Tempé- rature °C	Durée immer- sion mn	Acier A		Acier B		Acier C	
				Epais- seur*	Aspect	Epais- seur*	Aspect	Epais- seur	Aspect
25	1	450	1	70	blanc	80	marbré	90	gris
			4	80	"	105	" gris	240	"
			8	100	"	385	"	350	"
	2	440	1	70	blanc	70	blanc	100	gris
			4	80	"	160	"	220	"
			8	100	"	260	"	320	"
30	3	450	1	80	brillant	75	brillant	60	brillant
			5	100	"	175	"	80	"
	4	450	1	60	brillant	-	-	-	-
			2	-	-	170	brillant	260	brillant
	5	440	1	60	brillant	60	brillant	60	brillant
			5	100	"	120	"	110	"

*en micromètres

On note d'abord que, dans le bain classique (exemples 1 et 2) le revêtement a une épaisseur et un aspect convenables uniquement dans le cas des aciers effervescents. Dans le cas des aciers contenant du silicium, le revêtement a une grande épaisseur qui continue à croître même après de longues périodes d'immersion, et il a un aspect gris ou marbré. Ces revêtements sont beaucoup trop épais lorsque le temps d'immersion est grand.

Au contraire, tous les revêtements obtenus dans les exemples 3, 4 et 5, c'est-à-dire réalisés selon l'invention, ont un aspect brillant. Leurs épaisseurs conviennent aux revêtements classiques de galvanisation. Cependant, dans l'exemple 4, les épaisseurs obtenues avec les aciers B et C sont excessives pour le seul temps d'immersion essayé. On attribue cette trop grande épaisseur à une réactivité trop élevée, due à la température de 450°C qui se révèle trop importante dans le cas de ces conditions d'essai. En conséquence, il est préférable que la température du bain soit réduite à 440°C. L'exemple 5 ne diffère de l'exemple 4 que par cette réduction de la température. On note alors que, même dans le cas des aciers calmés et à haute teneur en silicium, les revêtements obtenus ont une épaisseur convenant parfaitement dans les conditions d'exploitation industrielle.

25 Exemple 6

La galvanisation d'un acier neuf contenant 0,38 % de silicium à 450°C pour une durée d'immersion de 5 minutes dans un bain contenant 1 % de plomb et des teneurs en aluminium et germanium variables a donné les résultats suivants :

Al= 410 g/t Ge= 0 e= 30 micromètres

Al= 410 g/t Ge= 200 g/t e= 50 micromètres Aspect brillant

Al= 410 g/t Ge= 360 g/t e= 80 micromètres Aspect brillant

Le même acier galvanisé à 450°C pendant 10 minutes dans un bain contenant 1 % de plomb et des teneurs en aluminium et en germanium variables a donné les résultats suivants :

Al= 410 g/t Ge= 0 e= 30 micromètres

Al= 410 g/t Ge= 200 g/t e= 100 micromètres Aspect brillant

Al= 410 g/t Ge= 360 g/t e= 150 micromètres Aspect brillant

5 Ainsi, ces résultats montrent les principaux avantages de l'invention. Plus précisément, l'incorporation de germanium, avantageusement en présence de plomb, permet la formation de revêtements tout à fait satisfaisants et correspondant aux conditions fixées par les utilisateurs, même dans le cas d'aciers ayant une teneur élevée en silicium, pouvant atteindre 0,45 %. Ensuite, ce revêtement est obtenu sans utilisation d'un traitement particulièrement élaboré puisqu'il met en oeuvre les seules opérations utilisées habituellement pour la galvanisation
10 des aciers sans silicium. Ensuite, la température du bain est avantageusement réduite à 440°C seulement. Dans ces conditions, la quantité de cendres formées est réduite et le rendement du bain est accru.

 Enfin, l'aspect des objets galvanisés est excellent car non seulement le revêtement est brillant, mais
20 encore ce dernier ne forme pas de gouttes ou de drapeaux le long des bords des objets.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de galvanisation d'objets d'acier, du type qui comprend :
 - le traitement de la surface des objets à galvaniser, puis
- 5 - leur immersion dans un bain de galvanisation, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - le réglage de la composition du bain afin que celui-ci contienne 0,005 à 0,2 % en poids de germanium, et
 - le réglage de la température du bain à une valeur comprise entre environ 440 et 460°C.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le réglage de la composition du bain de manière que le bain contienne 0,5 à 1,5 % en poids de plomb.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le réglage de la composition du bain de manière que le bain contienne 0,001 à 0,05 % en poids d'aluminium.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réglage de la composition du bain de galvanisation est effectué de manière que celui-ci contienne, en pourcentages pondéraux, 0,03 à 0,15 % de germanium et 0,8 à 1,2 % de plomb.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le réglage de la composition du bain afin que celui-ci contienne 0,001 à 0,01 % en poids d'aluminium.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les objets sont formés d'un acier choisi dans le groupe qui comprend les aciers effervescents, semi-calmés, calmés et à teneur élevée en silicium pouvant atteindre 0,45 % en poids.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement de surface des objets comprend des opérations normales de traitement des surfaces avant galvanisation, notamment un

dégraissage, un décapage, un rinçage et un fluxage.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réglage de la composition du bain est effectué par introduction de quantités convenables d'un alliage-mère au moins.

9. Objet d'acier galvanisé, du type qui comprend :
- un corps d'acier effervescent, semi-calmé, calmé au silicium ou à teneur élevée en silicium, formant un substrat, et
10 - un revêtement de galvanisation à structure stratifiée, comprenant, à partir du substrat, une couche de composés intermétalliques du fer et du zinc et une couche ayant une composition uniforme,
caractérisé en ce que la couche de composés intermétalliques contient du germanium dont la concentration varie
15 dans l'épaisseur de cette couche, cette concentration étant maximale à distance d'une part de l'interface du substrat et de la couche de composés intermétalliques et d'autre part de l'interface de la couche de composés inter-
20 métalliques et de la couche de composition sensiblement uniforme.

10. Objet d'acier galvanisé, du type qui comprend :
- un corps d'acier calmé au silicium ou à teneur élevée en silicium pouvant atteindre 0,45 % en poids, le corps constituant un substrat, et
25 - un revêtement de galvanisation à structure polyphasée, caractérisé en ce que le revêtement à structure polyphasée contient 0,005 à 0,2 % de germanium dispersé pratiquement dans toute son épaisseur.

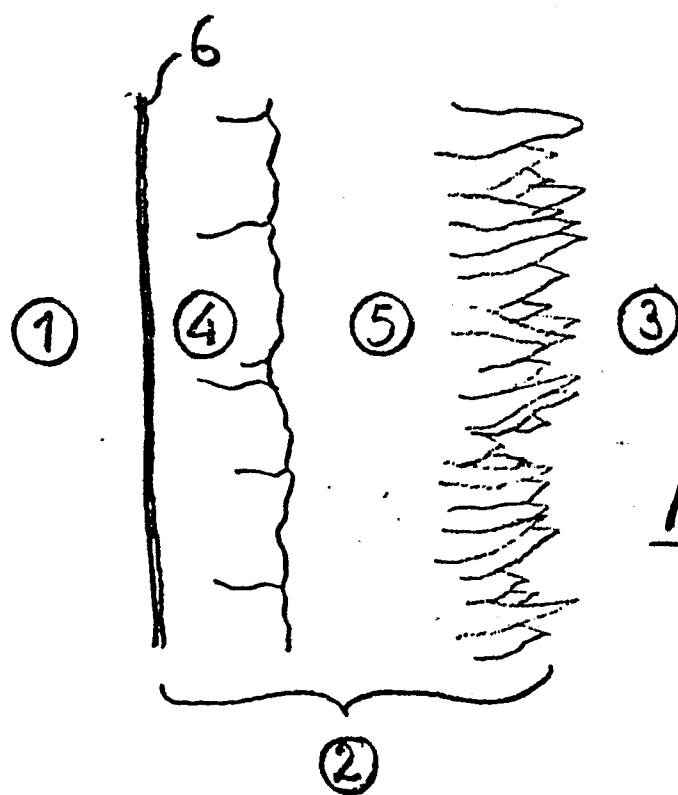
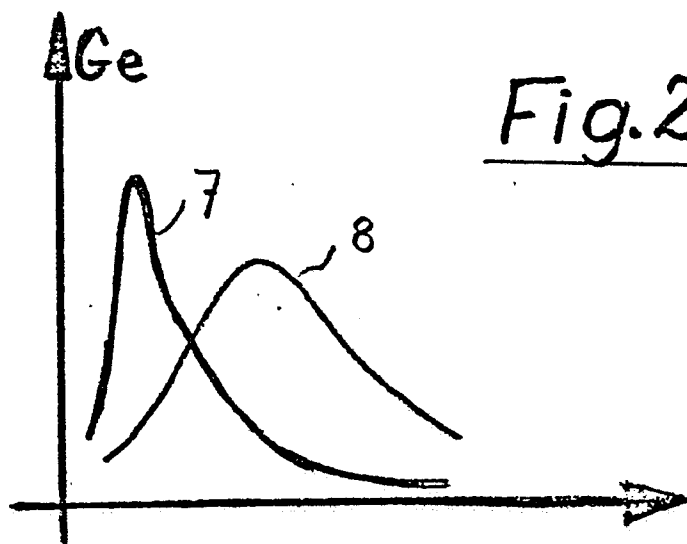
30 11. Objet d'acier galvanisé, caractérisé en ce qu'il est préparé par mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, et en ce que l'épaisseur du revêtement formé est comprise entre 60 et 120 micromètres.

35 12. Alliage destiné à la galvanisation au trempé d'objets d'acier dont la teneur en silicium est inférieure à 0,45 % en poids, caractérisé en ce qu'il contient, en plus du zinc et en pourcentages pondéraux, 0,5 à 1,5 % de

plomb, et 0,005 à 0,2 % de germanium.

13. Alliage selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il contient, en pourcentages pondéraux, 0,9 à 1,2 % de plomb et 0,03 à 0,15 % de germanium.

5 14. Alliage selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'il contient en outre 0,001 à 0,05 % et de préférence 0,001 à 0,01 % d'aluminium.

Fig.1Fig.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0095402
Numéro de la demande

EP 83 40 0916

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
A	EP-A-0 046 458 (TH. GOLDSCHMIDT)		C 23 C 1/02 C 22 C 18/00
A,D	FR-A-2 366 376 (N. DREULLE)		
A	US-A-3 245 765 (H.H. LAWSON)		
A	DE-A-1 558 489 (ERDMANN-JESNITZER)		
A	FR-A-1 548 017 (C.N.R.M.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 23 C 1/00 C 22 C 18/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 31-08-1983	Examineur DEVISME F.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			