



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **91870059.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23C 2/02**

㉔ Date de dépôt : **12.04.91**

③⑩ Priorité : **17.04.90 BE 9000428**

④③ Date de publication de la demande :
23.10.91 Bulletin 91/43

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE DE ES FR GB IT LU SE

⑦① Demandeur : **CENTRE DE RECHERCHES
METALLURGIQUES CENTRUM VOOR
RESEARCH IN DE METALLURGIE Association
sans but lucratif
Vereniging zonder winst oogmerk Rue
Montoyer, 47
B-1040 Bruxelles (BE)**

⑦② Inventeur : **Lamberigts, Marcel
37/041, rue de l'Université
B-4000 Liège (BE)
Inventeur : Servais, Jean-Pierre
11 rue Emile Hallet
B-4300 Waremme (BE)
Inventeur : Leroy, Vincent
55/071, quai de Rome
B-4000 Liège (BE)**

⑦④ Mandataire : **Lacasse, Lucien Emile et al
CENTRE DE RECHERCHES
METALLURGIQUES Abbaye du Val-Benoît 11,
rue Ernest Solvay
B-4000 Liège (BE)**

⑤④ Procédé pour former un revêtement de zinc-aluminium sur une bande d'acier.

⑤⑦ On dépose par voie électrolytique sur la bande une couche mince d'un métal choisi parmi le nickel, le cobalt et le chrome et on fait passer la bande ainsi revêtue à travers un bain de zinc présentant une teneur en aluminium d'environ 55 % en poids. De préférence, on soumet la bande d'acier à un recuit sous une atmosphère protectrice après le dépôt de la couche mince précitée et avant le passage de la bande à travers le bain de zinc-aluminium.

La présente invention concerne un procédé pour former un revêtement au trempé de zinc-aluminium sur une bande d'acier.

Le revêtement au trempé d'une bande d'acier en continu est une technique qui est connue et largement appliquée depuis de nombreuses années. Pour l'essentiel, elle consiste à faire défiler une bande d'acier dans un bain de métal ou d'alliage fondu, puis à solidifier le revêtement après avoir réglé son épaisseur. Généralement, l'opération de revêtement au trempé est précédée d'un recuit sous une atmosphère réductrice, afin de débarrasser la surface de la bande de toute trace d'oxyde pouvant compromettre l'adhérence du revêtement.

On utilise couramment dans ce cadre, des alliages de zinc-aluminium, contenant typiquement, en poids, outre le zinc, 55 % d'aluminium ainsi que 1,6 % de silicium. De tels alliages combinent la haute résistance à la corrosion de l'aluminium et la protection cathodique assurée par le zinc. L'addition de silicium a pour but de modérer la réaction entre le fer de la bande d'acier et l'aluminium du revêtement. En l'absence de silicium, cette réaction conduit en effet à une très importante perte en fer et à un revêtement complètement transformé en Fe-Al qui ne présente aucune adhérence.

Il est cependant apparu que ces revêtements de Zn-Al-Si présentent de graves défauts d'adhérence et de ductilité lorsque les articles revêtus sont soumis à des opérations de pliage ou de profilage, par exemple lors de la fabrication de panneaux destinés à la construction. Ces défauts conduisent à la fissuration du revêtement, les fissures formées pouvant quelquefois mener à l'écaillage et même à la pelade du revêtement.

La fragilité et le manque d'adhérence de ces revêtements semblent provenir de trois causes principales. En premier lieu, les revêtements présentent une structure, composée essentiellement d'un mélange métastable de deux phases qui ne se solidifient pas simultanément; il apparaît ainsi des zones riches en aluminium et des zones riches en zinc, qui présentent des propriétés physiques distinctes et sont le siège de contraintes internes. De plus, il se forme à l'interface entre le substrat en acier et le revêtement de zinc-aluminium, une couche de particules intermétalliques fragiles qui dégradent l'adhérence. Enfin, le silicium ajouté pour modérer la réaction entre le fer et l'aluminium ne reste pas entièrement en solution; au refroidissement, il précipite sous forme d'aiguilles qui sont à l'origine de concentrations de contraintes et entraînent la fragilité du revêtement.

On a déjà cherché à remédier à ces inconvénients au moyen de traitements thermiques spécifiques. On a notamment proposé d'effectuer un réchauffage de la bande revêtue à 300 - 350°C pendant 3 minutes, ou encore un recuit en bobine à 150°C pendant 24 heures. Ces traitements se sont avérés

techniquement satisfaisants, mais non viables sur le plan économique en raison des charges qu'ils imposent.

La présente invention propose un procédé pour former un revêtement au trempé de zinc-aluminium sur une bande d'acier qui ne donne pas lieu aux inconvénients précités et qui permet, par des moyens simples et économiquement acceptables en fonctionnement industriel, de conférer à ce revêtement d'excellentes propriétés d'adhérence et de ductilité sans altérer son pouvoir de protection contre la corrosion.

Conformément à la présente invention, un procédé pour former un revêtement au trempé de zinc-aluminium sur une bande d'acier est caractérisé en ce que l'on dépose par voie électrolytique sur ladite bande, une couche mince d'un métal choisi parmi le nickel, le cobalt et le chrome, et en ce que l'on fait passer ladite bande ainsi revêtue à travers un bain de zinc présentant une teneur en aluminium d'environ 55 % en poids.

Suivant une mise en oeuvre particulière, on soumet ladite bande d'acier à un recuit sous une atmosphère protectrice après le dépôt de ladite couche mince et avant le passage de la bande à travers ledit bain de zinc-aluminium.

Suivant une caractéristique supplémentaire du procédé de l'invention, on opère le dépôt électrolytique de ladite couche mince avec une densité de courant d'au moins 300 A/dm², et de préférence comprise entre 350 et 450 A/dm².

La couche mince de métal a notamment pour effet de freiner ou d'empêcher les échanges entre le substrat en acier d'une part et le revêtement de zinc-aluminium d'autre part. Elle atténue ainsi la réaction entre le fer du substrat et l'aluminium du revêtement et contribue à améliorer l'adhérence de ce dernier. En outre, elle permet d'éviter la présence de silicium dans le bain de zinc-aluminium; le revêtement de zinc-aluminium ne comporte donc plus de précipités de silicium fragilisants et sa ductilité s'en trouve nettement améliorée.

A titre d'exemple, on a déposé du nickel en couche mince, correspondant à environ 3 g Ni/m² en double face, sur des panneaux en acier. On a utilisé à cet effet une solution électrolytique à 260 g/l de NiSO₄.6H₂O et 35 g/l de H₃BO₃, dont le pH a été ajusté à 2,5 par addition d'acide sulfurique. La densité de courant était de 330 A/dm². Les panneaux ont ensuite subi un recuit à 720°C sous une atmosphère de N₂ - 5 % H₂ pendant 3 minutes, puis ils ont été revêtus par immersion dans un bain de zinc contenant 55 % en poids d'aluminium et pas de silicium.

L'analyse des revêtements obtenus montre que le nickel ne joue pas uniquement un rôle de barrière entre l'acier et le revêtement. Les couches les plus intérieures de la zone de réaction, c'est-à-dire du côté de l'acier, sont essentiellement constituées de Fe-Al,

avec de très faibles pourcentages de nickel et de zinc. En se déplaçant vers l'extérieur, on rencontre alors des couches à base d'aluminium enrichies en nickel et en zinc, avec une teneur en fer très faible.

Le revêtement proprement dit, c'est-à-dire la couche extérieure, est constituée de deux phases principales, respectivement enrichies en aluminium et en zinc, qui contiennent encore des traces de fer. Par endroits, le revêtement présente en outre des particules très riches en nickel.

Cette structure résiste très bien à la flexion à 180° sur deux fois l'épaisseur du panneau, ainsi qu'au profilage, sans fissuration notable ni écaillage.

Revendications

1. Procédé pour former un revêtement au trempé de zinc-aluminium sur une bande d'acier, caractérisé en ce que l'on dépose par voie électrolytique sur ladite bande une couche mince d'un métal choisi parmi le nickel, le cobalt et le chrome, et en ce que l'on fait passer ladite bande ainsi revêtue à travers un bain de zinc présentant une teneur en aluminium d'environ 55 % en poids.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet ladite bande d'acier à un recuit sous une atmosphère protectrice après le dépôt de ladite couche mince et avant le passage de la bande à travers ledit bain de zinc-aluminium.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on opère le dépôt électrolytique de ladite couche mince avec une densité de courant d'au moins 300 A/dm².

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

3

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 87 0059

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.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 203 (C-360)[2259], 16 juillet 1986; & JP-A-61 44 168 (NIPPON STEEL CORP.) 03-03-1986 * Abrégé *	1	C 23 C 2/02
A	IDEM ---	2	
Y	FR-A-2 195 699 (BETHLEMEN STEEL CORP.) * Revendications 1,5 *	1	
A	FR-A-2 264 106 (REDERI AB NORDSTJERNAN) * Revendication 1; page 3, lignes 28-31; page 4, lignes 26-37 *	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 13, no. 134 (C-581)[3482], 4 avril 1989; & JP-A-63 297 577 (TANAKA AEN MEKKI) 05-12-1988 * Abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 203 (C-360)[2259], 16 juillet 1986; & JP-A-61 44 168 (NIPPON STEEL CORP.) 03-03-1986 * Abrégé *	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no. 177 (C-124)[1055], 11 septembre 1982; & JP-A-57 92 169 (NIPPON PARKERIZING) 08-06-1982 * Abrégé *	1,2	

-/-			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-07-1991	Examineur ELSEN D.B.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 87 0059

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.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 83 (C-160)[1228], 7 avril 1983; & JP-A-58 11 770 (SHIN NIPPON) 22-01-1983 * Abrégé *	1	
A	FR-A-1 521 824 (M&T CHEMICALS) * Revendications I,9 *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-07-1991	Examineur ELSEN D.B.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			