



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 453 432 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

49 Date de publication de fascicule du brevet: **30.11.94** 51 Int. Cl.⁵: **C23C 2/02**

21 Numéro de dépôt: **91870059.2**

22 Date de dépôt: **12.04.91**

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

30 Priorité: **17.04.90 BE 9000428**

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

45 Mention de la délivrance du brevet:
30.11.94 Bulletin 94/48

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

56 Documents cités:
FR-A- 1 521 824
FR-A- 2 195 699
FR-A- 2 264 106

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

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

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

73 Titulaire: **CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif**

Vereniging zonder winstoogmerk
Rue Montoyer, 47
B-1040 Bruxelles (BE)

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

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

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no.
177 (C-124)[1055], 11 septembre 1982; & JP-
A-57 92 169 (NIPPON PARKERIZING)
08-06-1982

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no.
83 (C-160)[1228], 7 avril 1983; & JP-A-58 11
770 (SHIN NIPPON) 22-01-1983

Description

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.

Un procédé de ce type est connu par le document JP-A-61-44168.

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 consiste à déposer par voie électrolytique sur ladite bande, une couche mince d'un métal choisi parmi le nickel, le cobalt et le chrome, à recuire ladite bande, munie de ladite couche mince, sous une atmosphère protectrice, et à faire ensuite passer ladite bande ainsi revêtue à travers un bain de zinc présentant une teneur en aluminium d'environ 55 % en poids et exempt de silicium.

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 constitué 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 adhérent de zinc-aluminium sur une bande d'acier, dans lequel on dépose par voie électrolytique sur la bande d'acier une couche mince d'un métal choisi parmi le nickel, le cobalt et le chrome, on recuit la bande, munie de ladite couche mince, sous une atmosphère protectrice et on la fait ensuite passer à travers un bain de zinc présentant une teneur en aluminium d'environ 55 % en poids et exempt de silicium.
2. Procédé suivant la revendication 1, 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.

Claims

1. Process for forming an adherent coating of zinc-aluminium on a steel strip, in which a thin layer of a metal chosen from nickel, cobalt and chromium is deposited electrolytically on a steel strip, the strip provided with the said thin layer is annealed under a protective atmosphere and is then passed through a bath of zinc which has an aluminium content of approximately 55 % by weight and is free from silicon.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the electrolytic deposition of the said thin layer is performed with a current density of at least 300 A/dm².

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung eines anhaftenden Überzugs aus Zink-Aluminium auf Stahlband, wobei man eine dünne Schicht eines unter Nickel, Kobalt und Chrom ausgewählten Metalls elektrolytisch auf dem Stahlband abscheidet, das mit der besagten dünnen Schicht versehene Band unter einer Schutzgasatmosphäre glüht und es danach durch ein siliziumfreies Zinkbad mit einem Aluminiumgehalt von etwa 55 Gew.-% laufen läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrolytische Abscheidung der besagten dünnen Schicht bei einer Stromdichte von mindestens 300 A/dm² durchführt.