



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **92400178.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C23C 2/02**

⑳ Date de dépôt : **23.01.92**

③① Priorité : **23.01.91 FR 9100784**

④③ Date de publication de la demande :
29.07.92 Bulletin 92/31

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT

⑦① Demandeur : **DELOT PROCESS S.A.**
Zone Industrielle La Saunière
F-89600 Saint-Florentin (FR)

⑦② Inventeur : **Delot, José**
Chemin de la Tabarderie
F-77570 Château Landon (FR)
Inventeur : **Dussous, Guy**
29, Villa Croix-Nivert
F-75025 Paris (FR)
Inventeur : **Sanchez, Gérald**
4, rue Lino Ventura
F-78180 Montigny-le-Bretonneux (FR)

⑦④ Mandataire : **Bruder, Michel et al**
Cabinet Michel Bruder Conseil en Brevets 10,
rue de la Pépinière
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé de galvanisation en continu à haute température.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de galvanisation en continu à haute température, plus particulièrement destiné à la galvanisation de produits métallurgiques en acier, par lequel lesdits produits sont tout d'abord décapés par une action mécanique du type d'un grenailage, puis chauffés par induction avant d'être introduits dans une enceinte contenant un bain de zinc pur en fusion, ne contenant pas ou peu d'agents inhibiteurs de la réaction fer-zinc, procédé caractérisé en ce qu'au moins la température de surface desdits produits est comprise entre 530°C et 570°C à l'entrée de ladite enceinte, la température dudit bain de zinc étant maintenue à une température égale ou inférieure de moins de 30°C à la température de surface desdits produits.

La présente invention concerne un procédé de galvanisation en continu à haute température, plus particulièrement destiné à la galvanisation des aciers à partir de bains de zinc ou d'alliages de zinc fondus.

On connaît les techniques de galvanisation dites "au trempé" par lesquelles des produits métallurgiques, généralement en acier, sont immergés à façon dans des bains d'alliages métalliques fondus, normalement à base de zinc. Lorsque les produits se présentent sous la forme de tôles ou de feuillards, on emploie plutôt un procédé de galvanisation en continu, toujours au trempé, ces derniers défilant à des vitesses plus ou moins grandes au travers de bains successifs de décapage, de fluxage, de galvanisation et éventuellement de refroidissement. Ces techniques au trempé présentent l'inconvénient de nécessiter des installations très encombrantes et ne procurent pas toujours une qualité de revêtement suffisante pour certaines applications telles que l'emboutissage. Par ailleurs, il est souvent obligatoire de faire subir aux produits métallurgiques mis en forme un retraitement thermique à haute température, du type d'un recuit, afin de leur redonner les qualités mécaniques intrinsèques qu'ils ont perdues au cours de leur forgeage. A cet égard, il est souhaitable que le recuit puisse se faire au cours de la galvanisation, l'élévation de température nécessaire au recuit étant exploitée pour conditionner le produit métallurgique traité d'une manière adaptée à son revêtement ultérieur par une couche protectrice de zinc.

On connaît également un procédé de galvanisation en continu particulièrement adapté à l'obtention de couches protectrices de zinc de faible épaisseur sur des produits allongés continus ou discontinus. Dans ce dernier procédé, les opérations de galvanisation consistent à activer par un grenailage la réactivité de la surface des produits, qui sont ensuite chauffés rapidement par induction avant de passer dans une "bulle" de zinc en fusion où s'opère la réaction métallurgique, le tout se déroulant sous atmosphère inerte légèrement réductrice ; à leur sortie de cette "bulle" de zinc, les produits revêtus sont "essuyés" par des moyens susceptibles de supprimer l'épaisseur de zinc en excès, avant d'être enfin immédiatement refroidis, toujours sous une atmosphère neutre. Ce procédé permet de traiter d'une manière très rapide des produits du type de fils de fer à béton, de cornières, voire de tôles, l'autre avantage de ce procédé étant l'économie qu'il permet de réaliser sur les consommations d'énergie et de zinc.

Toutes les techniques de galvanisation précédemment mentionnées préconisent une température de traitement avoisinant les 450°C, aussi bien pour les produits traités que pour le bain de zinc ou d'alliage de zinc en fusion. Or, une telle température s'avère insuffisante au recuit de produits métallurgiques forgés, ces derniers devant alors subir un pré- ou un post-traitement autonome.

Par ailleurs, à la température de 450°C choisie, le diagramme d'équilibre de l'alliage fer-zinc montre que le revêtement déposé par galvanisation présente, après refroidissement, une structure cristallographique complexe formée de plusieurs phases, connues sous les noms de "phase delta" et de "phase dzeta", la couche superficielle de zinc se trouvant, pour sa part, dans une phase cristallographique dite "eta". Les épaisseurs des couches de composés intermétalliques stables constituées par ces diverses phases dépendent bien entendu des cinétiques de galvanisation, notamment de la vitesse de refroidissement, un refroidissement rapide permettant d'éviter ou de modérer la diffusion thermique des phases entre elles qui est responsable de l'aspect grisâtre ou brun de certaines pièces galvanisées. La présence de la phase intermétallique "dzeta" - dont le réseau cristallin est monoclinique, avec une structure macroscopique arborescente peu plastique - à l'interface de la couche superficielle de zinc pratiquement pur en phase "eta" et de la couche intermétallique "delta" - dont le réseau cristallin est hexagonal, c'est-à-dire très régulier et particulièrement compact - diminue considérablement la tenue mécanique du revêtement.

A cet égard, les produits métallurgiques galvanisés au zinc devant être postérieurement emboutis nécessitent que cette phase "dzeta" soit supprimée, car elle est peu ductile ; il est alors courant, dans les techniques de galvanisation au "trempé", d'ajouter un pourcentage d'un autre élément chimique, par exemple de l'aluminium, dans l'alliage de zinc fondu, de manière à ce qu'il joue un rôle inhibiteur dans la formation de ladite phase "dzeta" au cours du cycle de galvanisation. Par exemple, le brevet japonais JP-A-63 447 concerne un procédé de fabrication de pièces sidérurgiques galvanisées à chaud présentant une plasticité élevée ; ce procédé utilise un bain de zinc enrichi en aluminium (de l'ordre de 20 à 24 %) qui est maintenu à une température comprise entre 500 ° et 540 °C, le temps d'immersion des produits étant compris entre 1 et 5 secondes. L'apport d'aluminium dans un pourcentage aussi élevé que celui préconisé dans ce dernier brevet a pour premier objectif d'inhiber la réaction fer-zinc, et donc la formation de couches d'intermétalliques entre l'acier sous-jacent et la couche de zinc. A cet égard, on sait qu'au-delà d'un pourcentage d'aluminium critique C0, il apparaît une période d'inhibition des réactions fer-zinc dont la valeur est donnée par la relation : $t = (C2 - C02)/a$ avec C le pourcentage d'aluminium et a un paramètre déterminant l'inhibition ; dans les conditions du brevet sus-mentionné, la période d'inhibition t vaut 133 heures, avec la conséquence d'une inhibition totale des réactions de formation des alliages intermétalliques fer-zinc.

Il est également connu, d'après le diagramme d'équilibre de la réaction fer-aluminium, que le point de fusion des alliages fer-aluminium est d'autant plus élevé que le pourcentage d'aluminium croît ; dans les conditions

du procédé décrit dans le brevet sus-mentionné, la température de fusion de l'alliage fer-aluminium est ainsi comprise entre 480 ° et 500 °C. En conséquence, si l'on veut respecter les conditions normales de surfusion du bain, à savoir de 20° à 40 °C au minimum - ceci afin d'éviter les problèmes liés au figeage accidentel du métal liquide en fusion dans les enceintes et les fours de galvanisation -, la température du bain d'alliage fer-aluminium précédent doit être maintenu entre 500 ° et 540 °C.

Bien que le procédé antérieur décrit plus haut résolve avantageusement les problèmes liés à la croissance indésirable des couches intermétalliques fer-zinc les moins ductiles, on a mis en évidence que la présence d'une certaine épaisseur de composés intermétalliques en phase delta est souhaitable sous la couche de zinc, normalement pratiquement pure, qui est déposée en surface de produits métallurgiques à emboutir.

C'est pourquoi, selon la présente invention, il est proposé un procédé de galvanisation en continu à haute température, plus particulièrement destiné à la galvanisation de produits métallurgiques en acier, par lequel lesdits produits sont tout d'abord décapés par une action mécanique du type d'un grenailage, puis chauffés par induction, avant d'être introduits dans une enceinte contenant un bain de zinc pur en fusion, ce procédé étant caractérisé en ce qu'au moins la température de surface desdits produits est comprise entre 530°C et 570°C à l'entrée de ladite enceinte, la température dudit bain de zinc pur étant maintenue à une température égale ou inférieure de moins de 30°C à la température de surface desdits produits.

On observera tout d'abord que, par "bain de zinc pur", on entend un bain de zinc pouvant contenir un certain pourcentage d'agents mouillants, tel le plomb, dont l'homme du métier ordinaire sait qu'ils n'exercent que peu d'influence sur la cinétique de croissance des composés intermétalliques fer-zinc.

L'invention vise ainsi à obtenir en une seule étape des produits métallurgiques galvanisés au zinc présentant, au niveau de leur interface fer-zinc, une couche d'un alliage intermétallique dans la phase cristallographique delta, sans présence d'aucune autre phase cristallographique, la nature et l'épaisseur de cette même couche étant contrôlée, principalement, par la température de galvanisation.

Etant donné qu'aucun agent inhibiteur tel que l'aluminium n'est incorporé dans le bain de galvanisation, le liquidus est atteint dès 420 °C ; à une température de 550 °C, la surfusion du bain atteint ainsi 130 °C, ce qui est bien trop élevé pour des conditions normales de travail. Pour l'homme du métier ordinaire, il est d'ailleurs tout à fait inattendu de "surchauffer" un bain de zinc pur car, en effet, on n'avait jusqu'alors jamais mis en évidence l'avantage que l'on peut en retirer sur la croissance sélective des composés intermétalliques fer-zinc. A cet égard, il a même été proposé, dans le brevet japonais JP-A-62-4858, d'améliorer la plasticité de produits sidérurgiques préalablement galvanisés au zinc, en leur faisant subir un post-traitement à haute température (entre 420° et 600° C) ; l'objectif de ce dernier traitement est de provoquer la formation a posteriori d'une couche intermédiaire d'un alliage intermétallique fer-zinc, de structure cristalline convenable, occupant entre le quart et les trois-quarts de la couche de zinc initiale. Un tel procédé en deux étapes distinctes est parfaitement obsolète si on le compare au procédé conforme à l'invention, lequel conduit à un résultat semblable, si ce n'est meilleur, en une seule opération de galvanisation conduite dans des conditions physiques correctement sélectionnées. En outre, si l'on observe le diagramme fer-zinc, on constate qu'il est très improbable qu'en chauffant un produit galvanisé déjà recouvert d'une couche de zinc pur, on puisse obtenir une couche intermétallique dans la seule phase cristallographique "delta" ; l'apparition de la phase "dzeta" est en effet favorisée si l'on ne prend pas de précaution particulière sur la vitesse de refroidissement.

On conçoit donc que la technique de galvanisation proposée selon l'invention soit plus simple et plus économique que les techniques de galvanisation antérieure. En outre, ce nouveau procédé permet d'obtenir en un seul traitement, non seulement une qualité de revêtement bien adaptée à la mise en forme postérieure desdits produits, par exemple par emboutissage, mais également un retraitement thermique simultané de l'acier constitutif des produits métallurgiques traités.

A la température de galvanisation choisie, particulièrement élevée pour du zinc ne contenant pas d'agents inhibiteurs, les objectifs de l'invention sont simultanément et parfaitement remplis d'une manière très simple :
 – le chauffage par induction à une température supérieure de plus de 100°C par rapport à celle qui est normalement employée pour la galvanisation au zinc permet d'améliorer très fortement le coefficient d'allongement des produits métallurgiques forgés par un laminage à froid, sans pour autant modifier sensiblement le coefficient d'allongement des produits métallurgiques forgés à chaud : on obtient donc, dans tous les cas, une amélioration conséquente de la plasticité des produits, ce qui est bien sûr très favorable à leur emboutissage éventuel. De même, le module d'élasticité des produits métallurgiques forgés à chaud est augmenté dans des proportions importantes.

– seule la phase "delta" du composé intermétallique fer-zinc peut se former d'une manière stable à une telle température. Après refroidissement des produits, la phase "dzeta" est donc absente sans recours à aucun inhibiteur.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le temps de passage des produits métallurgiques dans le bain de galvanisation à haute température doit être très court, par exemple inférieur à 5 secondes, les produits

métallurgiques revêtus sortant de l'enceinte devant être refroidis d'environ 100°C le plus rapidement possible, par exemple en moins d'une demie seconde.

De cette façon, on a pu constater que, du fait qu'on stoppe très rapidement les phénomènes de diffusion qui sont d'origine principalement thermique, la couche intermétallique fer-zinc en phase "delta" présente une épaisseur inférieure à 10 microns, tandis que l'épaisseur de zinc pratiquement pur superficiel atteint de quelques microns à quelques dizaines de microns suivant le type "d'essuyage" employé à la sortie de l'enceinte de galvanisation - "l'essuyage" consiste à supprimer les surplus d'alliage de zinc non figé de la surface des produits traités ; cet opération, qui se fait par gravité dans les technologies les plus anciennes, peut être forcée par des moyens de soufflage gazeux ou par des moyens électromagnétiques). On est ainsi capable de contrôler parfaitement les épaisseurs des couches déposées et on sait, par exemple, déposer un revêtement présentant une couche intermétallique fer-zinc en phase "delta" d'épaisseur égale à 5 microns et une couche de zinc pur en phase "eta" allant de 10 à 30 microns. Ce dernier cas est bien adapté aux applications du procédé de l'invention à l'emboutissage, au laminage, au tréfilage et au crantage, notamment à froid.

Par ailleurs, on sait que la cinétique de la réaction métallurgique entre le fer et le zinc fondu dépend de manière exponentielle de la température de contact, suivant la loi bien connue d'Arrhenius ; cette dernière loi permet de prévoir que la vitesse de formation du revêtement est multipliée par un facteur au moins égal à 30 (pour une énergie d'activation correspondant à des conditions expérimentales standard telles qu'elles seront données par la suite) lorsque la température passe de 450°C à 550°C. Ce facteur élevé permet d'expliquer qu'il soit possible d'obtenir à haute température un revêtement d'épaisseur faible - mais suffisante à la protection contre la corrosion - en des temps très courts.

Selon l'invention, le rapport entre les deux épaisseurs précédemment mentionnées (i.e. celle de la couche de zinc pur sur celle de la couche intermétallique) permet alors de définir une valeur limite, de l'ordre de 3, au-delà de laquelle la structure du revêtement, perpendiculairement à la surface des produits métallurgiques revêtus, est particulièrement favorable à leur transformation plastique à froid. En particulier, dans le cas de l'emboutissage et des technologies de transformation analogues, la présence d'une majorité de zinc pratiquement pur en surface permet de réduire notablement les travaux à exercer pour mener à bien cette opération, puisque, en effet, le zinc pur s'avère particulièrement ductile. Un cas pratique courant est celui où ce rapport atteint une valeur égale à 6 environ.

On donnera maintenant un exemple non limitatif de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention à la galvanisation de fils de fer à béton en acier FeE 500, d'une longueur de 24 m et d'un diamètre de 8 mm, dont les références commerciales sont les suivantes :

- un fil lisse tréfilé et cranté à froid, dit Ech.1,
- un fil lisse laminé et cranté à froid, dit Ech.2,
- un fil lisse laminé et cranté à froid, dit Ech.3,
- un fil laminé et crânelé à chaud, en acier trempé au revenu, dit Ech.4,
- un fil laminé et crânelé à chaud, en acier microallié, dit Ech.5.

Les essais ont consisté à faire défiler les fils de fer à béton, à une vitesse de 80 m/mm, dans une enceinte contenant un bain de zinc en fusion à une température de 560°C environ après les avoir décalaminés par gre-naillage, puis chauffés par induction à 550°C environ, le tout sous atmosphère inerte légèrement réductrice, et enfin refroidis dans de l'eau ou dans de l'air en convection forcée à 25°C. Ce refroidissement abaisse la température des fils très rapidement, puisqu'ils perdent 100°C en 0,03 secondes dans l'eau et en 0,62 secondes dans l'air.

Le tableau suivant répertorie les caractéristiques des fils traités à froid, avant et après traitement, ainsi que celles de leur revêtement :

45

50

55

	Ech . 1	Ech . 2	Ech . 3
5 Ag^b en %	4,4	2	3,2
Ag^g en %	7	7,7	6
10 E_{totale}	55	40	40
E_{inter}	5	5	5

15 avec Ag^b l'allongement uniformément réparti du fil brut de laminage, Ag^g l'allongement uniformément réparti du fil galvanisé selon le procédé conforme à l'invention, E_{totale} l'épaisseur totale du revêtement et E_{inter} l'épaisseur de la couche de composés intermétalliques Fe/Zn en phase "delta", ces deux épaisseurs étant données en micromètres.

20 Ainsi, par la seule application du procédé conforme à l'invention, un produit métallurgique forgé à froid, originellement non revêtu et présentant un coefficient d'allongement donné, devient, du fait de la structure du revêtement et de l'amélioration simultanée et conséquente de son allongement, parfaitement apte à être embouti.

25 De même, on peut donner les caractéristiques des fils traités à chaud, avant et après traitement, ainsi que celles de leur revêtement :

	Ech . 4	Ech . 5
30 Re^b (Mpa)	557	554
Re^g (Mpa)	614	659
35 E_{totale}	35	40
E_{inter}	5	5

40 avec E_{totale} et E_{inter} comme définies précédemment, et Re^b et Re^g les modules d'élasticité des fils bruts de laminage et galvanisés respectivement. Le gain sur le module d'élasticité Re est donc très élevé, ce qui est normal étant donné le retraitement thermique à haute température qu'on subit les fils traités lors de la galvanisation.

45

Revendications

50 **1** - Procédé de galvanisation en continu à haute température, plus particulièrement destiné à la galvanisation de produits métallurgiques en acier, par lequel lesdits produits sont tout d'abord décapés par une action mécanique du type d'un grenailage, puis chauffés par induction avant d'être introduits dans une enceinte contenant un bain de zinc pur en fusion, ne contenant pas ou peu d'agents inhibiteurs de la réaction fer-zinc, procédé caractérisé en ce qu'au moins la température de surface desdits produits est comprise entre 530°C et 570°C à l'entrée de ladite enceinte, la température dudit bain de zinc étant maintenue à une température égale ou inférieure de moins de 30°C à la température de surface desdits produits.

55 **2** - Procédé de galvanisation en continu à haute température selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de surface des produits métallurgiques à l'entrée de l'enceinte de galvanisation est égale à 550°C.

3 - Produits métallurgiques susceptibles d'être revêtus par la mise en oeuvre du procédé de galvanisation en continu à haute température selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 **4** - Produits métallurgiques selon la revendication 3, caractérisés en ce que le revêtement comporte une couche d'un composé intermétallique fer-zinc dans sa phase cristallographique hexagonale "delta", recouverte d'une couche de zinc pratiquement pur dans sa phase cristallographique "eta".

5 - Produits métallurgiques selon la revendication 4, caractérisés en ce que la couche intermétallique fer-zinc en phase "delta" présente une épaisseur inférieure à 10 microns, tandis que l'épaisseur de la couche de zinc pratiquement pur en phase "eta" est comprise entre 10 microns et quelques dizaines de microns.

10 **6** - Produits métallurgiques selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisés en ce que le rapport entre l'épaisseur de la couche de zinc pratiquement pur en phase "eta" et l'épaisseur de la couche intermétallique fer-zinc en phase "delta" est au moins égal à 3.

7 - Produits métallurgiques selon la revendication 6, caractérisés en ce que le rapport entre l'épaisseur de la couche de zinc pratiquement pur en phase "eta" et l'épaisseur de la couche intermétallique fer-zinc en phase "delta" est égal à 6.

15 **8** - Utilisation des produits métallurgiques selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 aux transformations plastiques à froid du type de l'emboutissage, du laminage, du tréfilage et du crantage.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0178

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	GB-A-1 085 744 (RUTHNER INDUSTRIEPLANUNGSAG) * revendications 1-3 *	1,3	C23C2/02
A	US-A-3 259 148 (THEODORE H. KRENGEL) * revendications 1-5 *	4,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06 MAI 1992	Examineur ELSEN D. B.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1500 03.82 (P0402)