



12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt : **93470023.8**

51 Int. Cl.⁵ : **C23C 2/06**

22 Date de dépôt : **24.09.93**

30 Priorité : **21.10.92 FR 9212829**

43 Date de publication de la demande :
27.04.94 Bulletin 94/17

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

71 Demandeur : **SOLLAC**
Immeuble Elysées-La Défense, 29 Le Parvis
F-92800 Puteaux (FR)

72 Inventeur : **Dauzat, Marc**
50, la Chaume Constant
F-58470 Magny Cours (FR)
Inventeur : **Roualdes, Joël**
30, Résidence le Clos Baron
F-78112 Fourqueux (FR)
Inventeur : **Berjat, Xavier**
Route du Moulin de l'Etang
F-36270 Eguzon (FR)

74 Mandataire : **Ventavoli, Roger**
TECHMETAL PROMOTION Domaine de
l'IRSID Voie romaine BP 321
F-57213 Maizières-lès-Metz Cédex (FR)

54 **Procédé de galvanisation de produits sidérurgiques et produits sidérurgiques ainsi obtenus.**

57 L'invention a pour objet un procédé de galvanisation de produits sidérurgiques selon lequel on effectue le revêtement desdits produits par trempage dans un bain fondu d'alliage de zinc, caractérisé en ce que ledit alliage comporte en pourcentages pondéraux 1 à 3,5 % de magnésium, 0,5 à 1,5 % d'aluminium et 0,0010 à 0,0060 % de silicium.

L'invention a également pour objet un produit sidérurgique (5) revêtu selon ce procédé.

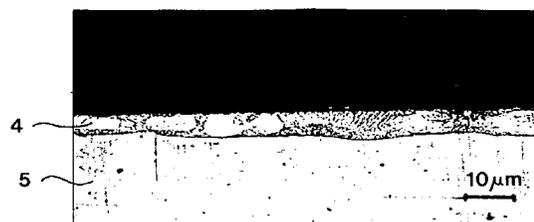


FIG. 2

L'invention concerne le revêtement de produits sidérurgiques, tels que des bandes d'acier, par immersion de ces produits dans un bain métallique en fusion à base de zinc.

Les traitements de galvanisation en continu des bandes d'acier consistent à faire défiler ces bandes dans un récipient contenant un alliage métallique en fusion constitué essentiellement de zinc, auquel on ajoute généralement des quantités variables d'aluminium. Une couche d'alliage se dépose ainsi sur la bande. A sa sortie du bain, l'épaisseur du revêtement est uniformisée par un dispositif d'essorage comportant des rouleaux ou, le plus souvent, des buses projetant un jet gazeux sur la bande revêtue, alors que la couche d'alliage de zinc n'a pas encore achevé sa solidification.

Divers éléments chimiques peuvent être ajoutés au bain de zinc. En premier lieu, il faut citer l'aluminium qui permet d'éviter la formation à l'interface bande-revêtement d'alliages Fe-Zn si sa teneur est supérieure à 0,15 % en poids. Le magnésium est également ajouté dans certains cas, car il a un effet bénéfique sur la tenue à la corrosion des produits finis, et accroît la fluidité du bain, ce qui permet de réaliser la galvanisation à une température plus basse.

Le document FR 1446872 recommande, en particulier, d'utiliser un bain de galvanisation comportant de 1 à 4 % en poids de magnésium et de 0,05 à 5 % en poids d'aluminium pour obtenir un revêtement fortement adhérent au produit, et lui conférant une bonne résistance à la corrosion. De même les produits commercialisés sous la dénomination GALFAN[®] comportant un revêtement contenant de 4 à 5 % d'aluminium peuvent être améliorés par l'incorporation de jusqu'à 1,8 % de magnésium au revêtement.

Ces revêtements sont classiquement appliqués sur le substrat d'acier selon une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de μm . On a de plus constaté que des revêtements de zinc contenant entre 1 et 3,5 % en poids de magnésium et environ 1 % en poids d'aluminium présentaient de très bonnes propriétés anti-corrosion et une très bonne adhérence sur le substrat. D'autre part le mouillage du substrat par le bain liquide est faible, à cause de la présence importante du magnésium, et cela permet de déposer sur le substrat grâce à un bain maintenu à une température de 400 à 500°C une couche uniforme de très faible épaisseur (10 μm) sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un dispositif de régulation de cette épaisseur.

Les revêtements ainsi obtenus présentent cependant de graves défauts, en l'occurrence la présence sur le produit revêtu de zones comportant des "manques de revêtement" de plusieurs μm de large, c'est-à-dire des plages où le substrat reste nu. Il est probable que la présence de ces manques est due à un phénomène de démoillage partiel de la surface de l'acier au cours du refroidissement. Ceci est la contrepartie de la faible mouillabilité de la bande d'acier par

le bain liquide riche en magnésium et de l'obtention d'un revêtement mince d'épaisseur régulière qu'elle favorise.

Le but de l'invention est de parvenir à galvaniser les bandes d'acier par un revêtement mince et régulièrement réparti, présentant de bonnes propriétés anti-corrosion et dont l'épaisseur ne demande pas être uniformisée, postérieurement au dépôt, par un dispositif additionnel.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de galvanisation de produits sidérurgiques selon lequel on effectue le revêtement desdits produits par trempage dans un bain fondu d'alliage de zinc, caractérisé en ce que ledit alliage comporte en pourcentages pondéraux 1 à 3,5 % de magnésium, 0,5 à 1,5 % d'aluminium et 0,0010 à 0,0060 % de silicium.

L'invention a également pour objet un produit sidérurgique revêtu selon ce procédé.

Comme on l'aura compris l'invention consiste à ajouter à un bain d'alliage de zinc de la composition précédemment indiquée, présentant des propriétés d'emploi favorables, une faible quantité de silicium. Ceci permet de résoudre les problèmes de qualité du revêtement cités plus haut, tout en conservant la possibilité de ne pas utiliser de dispositif régulateur de l'épaisseur.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, faisant référence aux figures suivantes :

- la figure 1 qui présente une coupe micrographique d'un échantillon d'acier galvanisé par trempage dans un bain contenant 2,90 % de magnésium et 1 % d'aluminium ;
- la figure 2 qui présente une coupe micrographique d'un échantillon d'acier galvanisé par trempage dans un bain contenant 2,55 % de magnésium, 0,93 % d'aluminium et 60 ppm de silicium.

Les expériences qui vont être décrites ont été réalisées sur un acier extra-doux au titane sans interstitiels de composition : C = 0,010 %, Mn = 0,120 %, S = 0,006 %, Si = 0,010 %, Al = 0,035 %, Ni = 0,020 %, Cr = 0,010 %, P = 0,010 %, Ti = 0,050 %. Mais il va de soi que l'invention n'est aucunement limitée au revêtement de ce type de nuances.

La figure 1 montre une coupe micrographique d'un échantillon de cet acier qui a été galvanisé dans les conditions suivantes :

- dimensions de l'échantillon : lames de 15 x 50 x 0,7 mm ;
- vitesse d'immersion de l'échantillon dans le bain 20 mm/s ;
- durée de l'immersion dans le bain : 3 s ;
- composition du bain de galvanisation : Mg = 2,90 % - Al = 1 %, le reste étant constitué par du zinc et des impuretés inévitables ;
- température de l'échantillon avant immersion : 425°C.

Sur cette coupe micrographique, on distingue le substrat d'acier 1 et la couche 2 de revêtement de galvanisation, dont l'épaisseur maximale, dans les conditions de traitement précisées ci-dessus, est d'environ 10 µm. La faible mouillabilité de l'acier par le bain, due à la forte teneur du bain en magnésium, fait que d'un point de vue macroscopique cette épaisseur semble d'une régularité satisfaisante, et cela permettrait, dans des conditions industrielles, de ne pas utiliser d'installation de régulation d'épaisseur de ce revêtement en sortie du bain de galvanisation. Toutefois l'observation micrographique de l'échantillon fait apparaître qu'en fait, le revêtement 2 est réparti sur le substrat 1 de manière irrégulière. Sur des plages 3 dont la largeur peut varier de 10 à 100 µm, on constate que le revêtement n'a qu'une épaisseur très faible, ou est même totalement absent. Ces plages sont dites "manques de revêtement", et leur présence est probablement attribuable comme on l'a dit à des démouillages locaux de la surface du substrat d'acier. Ces manques de revêtement rendraient inacceptable un produit ainsi fabriqué industriellement, car le revêtement ne pourrait assurer une protection de la totalité de la surface du produit contre la corrosion.

Une augmentation de la température du bain et/ou de la température de l'échantillon avant son immersion dans le bain n'améliorent pas ces résultats. Elle conduit seulement à une augmentation globale de l'épaisseur du revêtement, sans pour autant supprimer les manques. Une augmentation, même considérable (jusqu'à 90 s) de la durée de l'immersion de l'échantillon est également inopérante.

L'échantillon dont la coupe micrographique est montrée sur la figure 2 a été revêtu dans les mêmes conditions que celui de la figure 1, aux différences suivantes près :

- durée de l'immersion dans le bain de galvanisation : 3 s ;
- composition du bain de galvanisation : Mg = 2,55 % - Al = 0,93 % - Si = 60 ppm - reste = Zn et impuretés inévitables ; les teneurs en silicium et aluminium sont ajustées par l'addition d'un alliage Al-Si à 10 % de silicium.
- température de l'échantillon avant immersion : 450°C.

La figure 2 montre clairement que l'addition de silicium au bain de galvanisation entraîne une amélioration spectaculaire de la qualité du revêtement 4 déposé sur le substrat d'acier 5 par rapport au cas précédent. L'épaisseur du revêtement 4 est toujours de 10 µm environ, mais il présente cette fois une surface externe extrêmement régulière, totalement exempte des manques qui affectaient l'échantillon de la figure 1. D'autre part la surface externe du revêtement 4 n'est pas perturbée par les irrégularités de la surface du substrat 5. De plus ce revêtement 4 présente de remarquables qualités d'adhérence sur le substrat 5, et une très bonne tenue au pliage. On vérifie enfin

qu'il procure une résistance à la corrosion tout à fait satisfaisante à l'échantillon : un test au brouillard salin montre une formation de rouille blanche uniformément répartie sur toute la surface de l'échantillon. Si on pratique une rayure sur le revêtement 4 mettant l'acier à nu, il ne s'y forme pas de rouille rouge mais de la rouille blanche : le zinc joue bien son rôle de protection sacrificielle.

L'explication de cette amélioration spectaculaire de la qualité du revêtement par l'introduction de silicium dans le bain de galvanisation est sans doute à rechercher dans l'adsorption du silicium à l'interface entre le revêtement 4 à l'état liquide et le substrat 5, ce qui ralentit le phénomène de démouillage du substrat 5.

On constate cependant une diminution relativement rapide des concentrations en silicium et magnésium du bain en cours d'expérience. Il faut donc contrôler fréquemment la composition du bain et y rajouter les éléments consommés quand cela devient nécessaire.

Des résultats de galvanisation satisfaisants sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- température du bain de galvanisation : 400 à 450°C ;
- température du substrat d'acier avant son immersion : 350 à 600°C ;
- teneur en magnésium du bain : 1 à 3,5 % ;
- teneur en aluminium du bain : 0,5 à 1,5 % ;
- teneur en silicium du bain : 10 à 60 ppm (soit 0,0010 à 0,0060 %).

Bien entendu, sans sortir de l'esprit de l'invention, il est possible de lui apporter des améliorations, en particulier en incorporant au bain de galvanisation d'autres éléments d'addition qui pourraient conférer au revêtement des propriétés physico-chimiques encore plus avantageuses sans détériorer la capacité du bain à se répartir uniformément sur la surface du substrat.

Revendications

1) Procédé de galvanisation au trempé de produits sidérurgiques, selon lequel on effectue le revêtement desdits produits dans un bain fondu d'alliage de zinc, caractérisé en ce que ledit alliage comporte en % pondéraux 1 à 3,5 % de magnésium, 0,5 à 1,5 % d'aluminium 0,0010 à 0,0060 % de silicium.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain fondu est maintenu à une température de 400 à 450°C, et en ce que le produit est trempé dans ledit bain à une température de 350 à 600°C.

3) Produit sidérurgique (5) revêtu par une couche (4) d'alliage de zinc, caractérisé en ce que ledit alliage comporte en % pondéraux 1 à 3,5 % de magnésium, 0,5 à 1,5 % d'aluminium et 0,0010 à 0,0060 % de silicium.

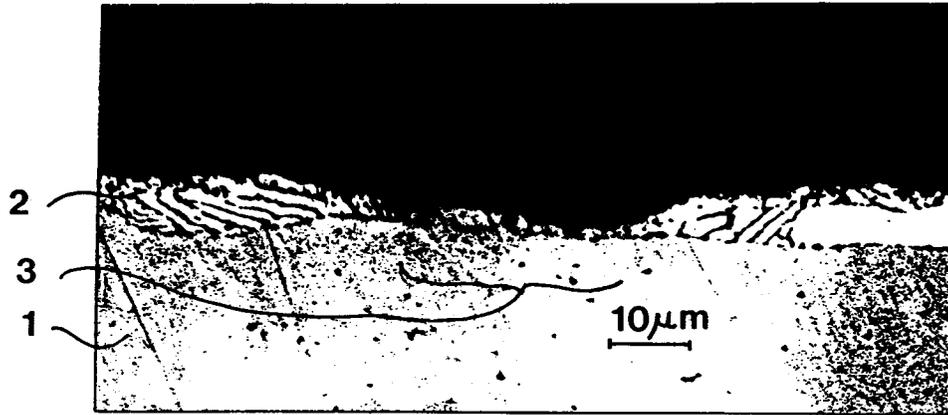


FIG. 1

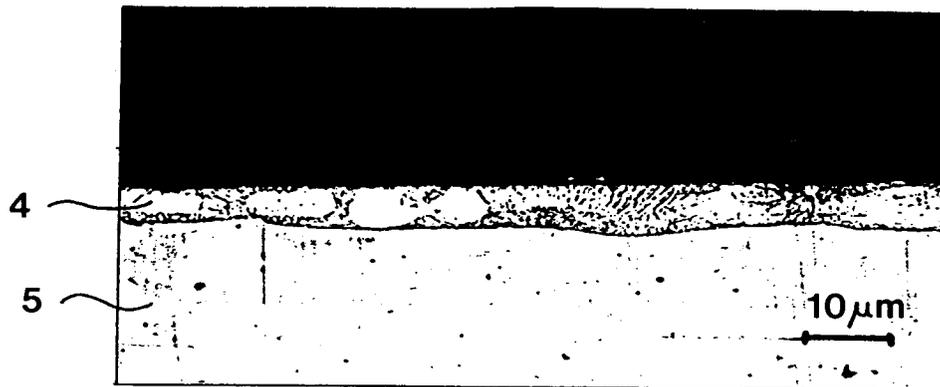


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 47 0023

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	WO-A-89 09844 (TAIYO STEEL) * revendications 1-3 * ---	1-3	C23C2/06
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 184 (C-294)(1907) 30 Juillet 1985 & JP-A-60 052 569 (TAIYOU SEIKOU) 25 Mars 1985 * abrégé *	1-3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 197 (C-833)21 Mai 1991 & JP-A-30 053 051 (SUMITOMO METAL MINING) 7 Mars 1991 * abrégé *		
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-00566E C01 & JP-A-56 152 955 (NIPPON STEEL) 26 Novembre 1981 * abrégé *		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 023 (C-325)29 Janvier 1986 & JP-A-60 177 158 (NIPPON KOGYO) 11 Septembre 1985 * abrégé * -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) C23C
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 8 Décembre 1993	Examineur Elsen, D
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	

EPO FORM 150 (03.02) (P0406)