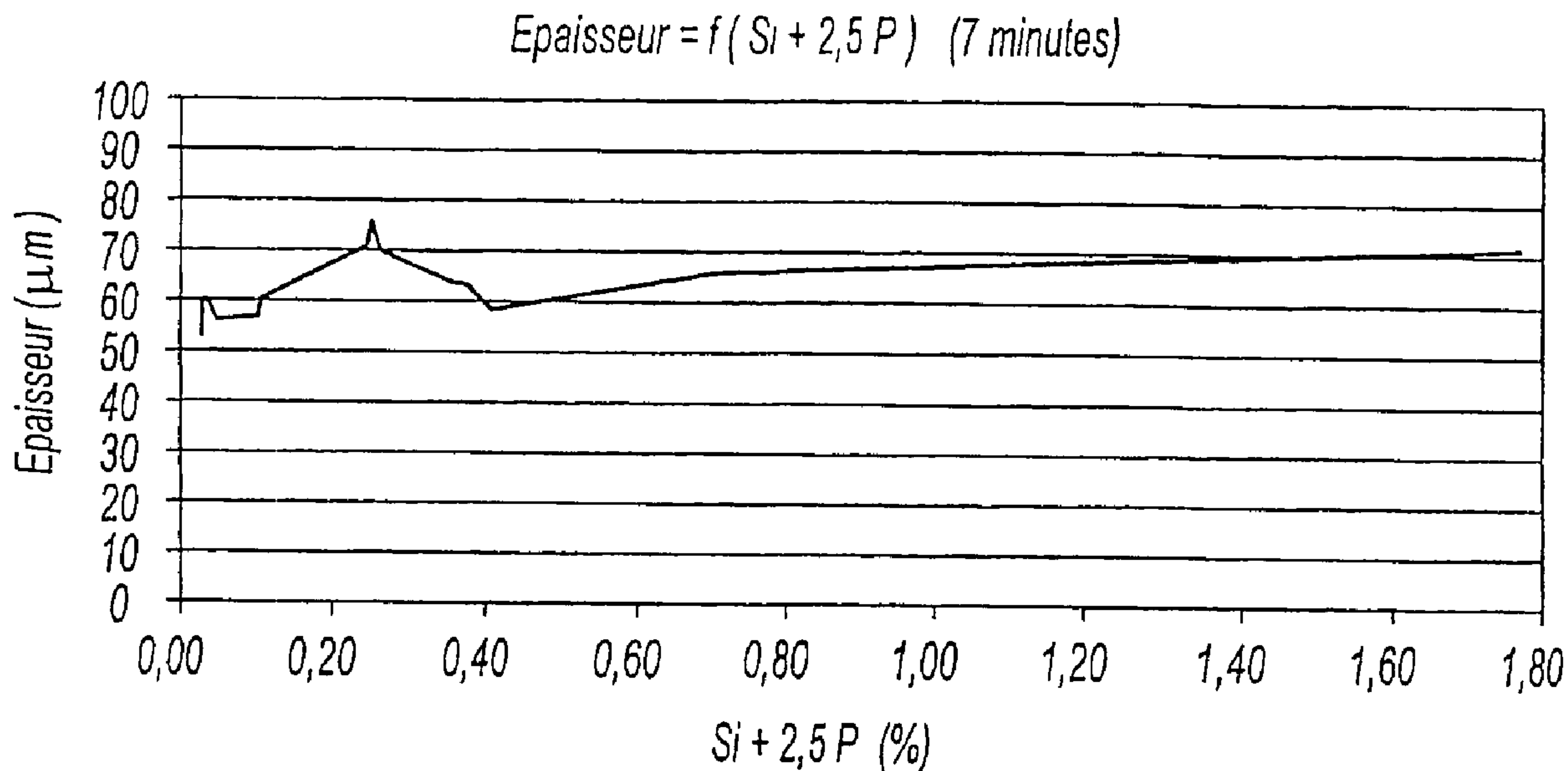




(22) Date de dépôt/Filing Date: 2006/10/31  
 (41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2007/06/01  
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/10/13  
 (30) Priorité/Priority: 2005/12/01 (FR05 53 674)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C23C 2/00* (2006.01),  
*C25D 17/02* (2006.01)  
 (72) Inventeur/Inventor:  
SCHMITZ, THIERRY, FR  
 (73) Propriétaire/Owner:  
GROUPE ELECTROPOLI, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : BAIN DE GALVANISATION A CHAUD DE PIECES EN UNE NUANCE D'ACIER QUELCONQUE  
 (54) Title: HOT GALVANIZING BATH FOR PARTS MADE OF ANY GRADE OF STEEL



(57) Abrégé/Abstract:

Bain de galvanisation à chaud de pièces en une nuance d'acier quelconque notamment de pièces en acier au silicium et/ou au phosphore ayant subi préalablement un prétraitement de dégraissage, décapage, acide et fluxage caractérisé en ce qu'il renferme du zinc ainsi que 0,1 à 1,5 % en poids de bismuth et 0,1 à 1,5 % en poids d'étain.

ABREGE DESCRIPTIF

Bain de galvanisation à chaud de pièces en une nuance d'acier quelconque notamment de pièces en acier au silicium et/ou au phosphore ayant subi préalablement un prétraitement de dégraissage, décapage, acide et fluxage caractérisé en ce qu'il renferme du zinc ainsi que 0,1 à 1,5 % en poids de bismuth et 0,1 à 1,5 % en poids d'étain.

**Bain de galvanisation à chaud de pièces en une nuance d'acier quelconque**

La présente invention a pour objet un bain de galvanisation à chaud de pièces en une nuance d'acier quelconque pouvant ou non contenir du silicium et/ou du phosphore.

Il est bien connu que, dans tous les domaines de l'industrie, il est nécessaire de protéger les pièces en fer, en fonte ou en acier contre la corrosion.

La galvanisation, en particulier la galvanisation à chaud au trempé qui consiste à recouvrir les pièces à protéger d'une couche à base de zinc est l'un des procédés les plus couramment utilisés pour obtenir une telle protection.

A cet effet, on plonge les pièces à traiter dans un bain de zinc ou d'un alliage de zinc fondu à une température de l'ordre de 400 à 500°C.

Avant d'effectuer cette opération, il est nécessaire de préparer les pièces à traiter pour qu'elles soient aptes à recevoir la couche de galvanisation et permettre un dépôt uniforme de cette couche sur toute leur surface.

Ce traitement préalable consiste classiquement en des étapes successives de dégraissage, généralement effectué en milieu alcalin, de décapage acide associé à un inhibiteur d'attaque, et de fluxage dans un bain de prétraitement renfermant en règle générale du chlorure de zinc et du chlorure d'ammonium.

Entre les étapes de dégraissage, de décapage et de fluxage, on rince généralement les pièces à traiter à l'eau.

De plus, entre ces étapes préliminaires et l'étape de traitement dans le bain de galvanisation on peut mettre en œuvre une étape d'étuvage consistant à sécher la couche d'interface obtenue à l'issue de l'étape de fluxage et à monter les pièces à traiter en température.

Les revêtements de galvanisation doivent présenter un aspect uniforme non marbré et brillant, une bonne adhérence vis-à-vis de l'acier et en outre une épaisseur homogène en règle générale de l'ordre de 10 à 70  $\mu\text{m}$ .

Pour améliorer ces caractéristiques et obtenir des dépôts de galvanisation pleinement satisfaisants il a déjà été proposé d'ajouter au zinc fondu des éléments autres tels qu'à titre d'exemples le nickel, le cuivre, le plomb, le fer, le cobalt ou encore l'aluminium.

Il est en particulier connu que l'ajout d'aluminium améliore la brillance des revêtements de galvanisation, réduit l'oxydation superfi-

cielle du zinc, améliore la fluidité du bain et permet de contrôler la réaction zinc/fer qui contribue à l'obtention de l'épaisseur.

Toutefois, si les aciers non alliés et les fontes malléables peuvent subir de manière satisfaisante un traitement dans des bains de galvanisation classiques notamment ceux renfermant de l'aluminium, il n'en est pas de même de certains aciers alliés, notamment des tôles d'acier présentant de fortes teneurs en silicium et/ou en phosphore.

En effet, dans le cas de tels aciers, l'opération de galvanisation à chaud au trempé classique aboutit à l'obtention de revêtements ayant un aspect grisâtre non satisfaisant du point de vue de l'esthétique, d'épaisseur anormalement élevée, pouvant aller jusqu'à 400 voire 500  $\mu\text{m}$  et en outre peu adhérents et peu résistants aux chocs (risque d'écaillage sous des chocs ponctuels).

Ces problèmes sont essentiellement liés au fait que la présence de silicium et/ou de phosphore augmente la réactivité de l'acier et favorise la formation rapide de composés intermétalliques fragiles.

Pour étudier plus précisément ce phénomène, les spécialistes ont défini la notion de silicium équivalent d'un acier ( $\text{Si équivalent} = \text{Si} + 2,5\text{P}$ ) et analysé les variations de l'épaisseur d'une couche de galvanisation déposée sur une pièce en acier en fonction de la teneur en Si équivalent de cet acier.

Ils ont ainsi pu établir, en dressant la courbe dite de Sandelin qui est représentée sur la figure 1, que dans le cas des aciers au silicium et/ou au phosphore, l'épaisseur de la couche de galvanisation n'est pas une fonction linéaire de la teneur en Si équivalent.

La courbe de Sandelin se caractérise en effet par un pic d'épaisseur désigné sous le nom de « pic de Sandelin » dont la présence prouve que la croissance de la couche de galvanisation est très rapide à l'approche d'une teneur en Si équivalent égale à 0,1 %.

Il en résulte que les bains de galvanisation à chaud classiques permettent d'obtenir des résultats satisfaisants pour des nuances d'acier dits « hypo-Sandelin » à faible teneur en silicium ou silicium équivalent ( $\text{Si équivalent} < 0,01\%$ ) mais pas pour des nuances d'acier ayant une teneur supérieure en Si équivalent.

Or, on a récemment développé de nouveaux aciers qui se distinguent par une teneur non négligeable en silicium et/ou phosphore tels les aciers à haute limite élastique (HLE) ou à très haute limite élasti-

que (THLE) qui renferment jusqu'à 2 % de Si équivalent et dont les caractéristiques mécaniques sont particulièrement intéressantes.

Il serait par suite avantageux de pouvoir disposer d'un bain de galvanisation à chaud au trempé de nature à permettre d'obtenir des dépôts satisfaisants en termes d'aspect, d'adhérence et d'épaisseur sur toutes les nuances d'acier y compris les aciers à très faible teneur en Si équivalent et les aciers HLE ou THLE c'est-à-dire à permettre de « lisser » la courbe de Sandelin.

10 L'invention a pour objet de proposer un bain de galvanisation à chaud de pièces en acier ayant une composition particulière permettant de parvenir à ce but.

Un tel bain de galvanisation à chaud est adapté au traitement de pièces en une nuance d'acier quelconque ayant subi préalablement un prétraitement de dégraissage, décapage acide et fluxage.

Il est caractérisé en ce qu'il renferme du zinc ainsi que 0,1 à 1,5 % en poids de bismuth et 0,1 à 1,5 % en poids d'étain.

On a en effet pu établir de manière surprenante, conformément à l'invention, que l'addition de bismuth et d'étain à un bain de galvanisation à chaud permet d'améliorer la fluidité de ce bain et par suite de favoriser la pénétration du revêtement à la surface des pièces à traiter et donc son adhérence.

20 Selon l'invention, le bain de galvanisation renferme en outre au moins un métal choisi dans le groupe formé par le vanadium, le manganèse et l'aluminium.

Plus précisément, le bain renferme 0,04 à 0,15% en poids de vanadium, 0,10 à 0,30% en poids de manganèse et au moins 0,002% en poids d'aluminium.

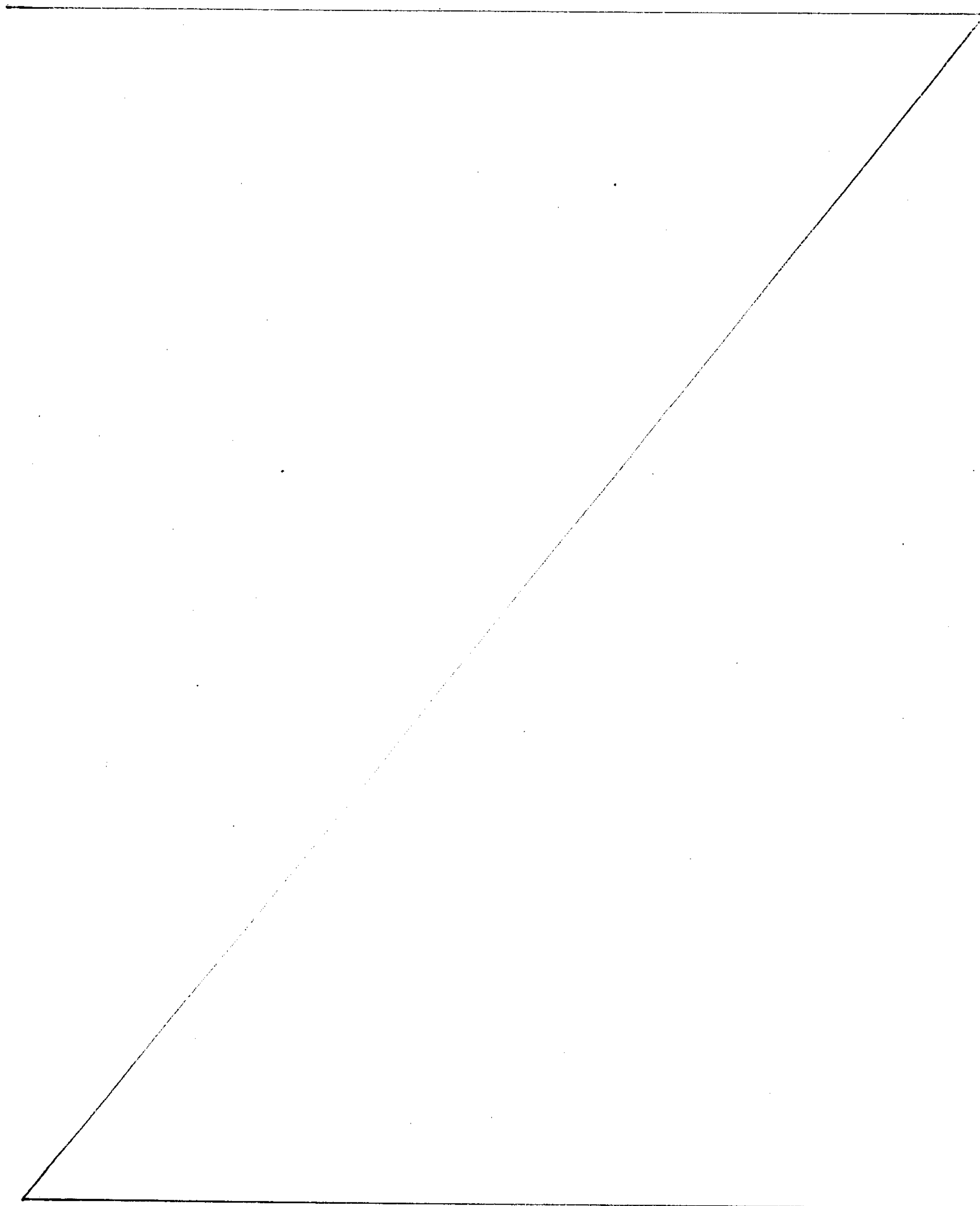
Dans un tel bain, le complément à 100 % en poids est constitué, outre par le bismuth et l'étain par du zinc de pureté commerciale (qualité Z1 ou Z2 ayant une teneur minimale en zinc de 99,995 % ou 99,95 % respectivement).

30 On a pu vérifier, conformément à l'invention, que l'addition de manganèse et/ou de vanadium et/ou d'aluminium au bain de galvani-

3a

sation à chaud permet de manière surprenante de réduire la réactivité du zinc et donc les épaisseurs des dépôts pour une large gamme d'aciers ayant des teneurs élevées en silicium et/ou phosphore.

Un tel bain permet parallèlement de traiter de manière satisfaisante des aciers ne renfermant qu'une faible teneur en silicium et/ou



en phosphore et d'obtenir également, sur de tels aciers des dépôts d'aspect esthétique, d'épaisseur et d'adhérence aptes à répondre aux exigences.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, le bain de galvanisation à chaud renferme entre 0,06 et 0,12 % en poids de vanadium.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le bain de galvanisation à chaud renferme entre 0,15 et 0,25 % en poids de manganèse.

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, le bain de galvanisation à chaud renferme entre 0,0040 et 0,020 % en poids d'aluminium.

Le bain de galvanisation à chaud conforme à l'invention peut avantageusement renfermer en proportions pondérales entre 0,5 et 1,5 % de bismuth, entre 0,5 et 1,5 % d'étain, entre 0,06 et 0,12 % de vanadium, entre 0,15 et 0,25 % de manganèse et entre 0,004 et 0,20 % d'aluminium.

On a en particulier pu obtenir, sur une large gamme de nuances d'acier ayant ou non des teneurs élevées en silicium et/ou en phosphore, des dépôts de galvanisation totalement satisfaisants en termes d'aspect, d'adhérence et d'épaisseur en utilisant un bain de galvanisation à chaud renfermant en proportions pondérales : 0,10 % de vanadium, 0,17 % de manganèse, 0,006 % d'aluminium, 0,2 % d'étain et 0,2 % de bismuth, le complément à 100 % étant constitué par du zinc de pureté commerciale.

25 On a par ailleurs pu établir que l'utilisation du bain de galvanisation conforme à l'invention permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques et en particulier la tenue en fatigue des aciers HLE et THLE.

Il est connu que plus les propriétés mécaniques d'un matériau sont élevées (ce qui est le cas des aciers HLE et THLE) moins l'épaisseur du revêtement de galvanisation à chaud doit être importante pour ne pas influencer sa tenue en fatigue.

Le diagramme de KITAGAWA indique, pour un acier donné, les variations de la contrainte maximale à la rupture après une sollicitation cyclique d'un million de cycles, en fonction de l'épaisseur d'un revêtement de galvanisation classique.

35 Selon un exemple la contrainte maximale à la rupture de l'acier était égale à 350 MPa à l'état brut, et demeurait essentiellement

constante pour des revêtements de galvanisation d'épaisseur inférieure à environ 80  $\mu\text{m}$  avant de diminuer nettement.

En conséquence pour l'acier ainsi analysé l'épaisseur maximale admissible du revêtement de galvanisation était d'environ 80  $\mu\text{m}$ .

Pour caractériser l'influence d'un revêtement de galvanisation sur la tenue en fatigue de différentes nuances d'acier HLE ou THLE référencées A à E, on a déterminé les contraintes maximales à la rupture après une sollicitation cyclique d'un million de cycles de ces aciers à l'état brut et revêtus d'un revêtement de galvanisation.

On a ensuite calculé le pourcentage de la perte de tenue en fatigue entre les échantillons bruts et les échantillons revêtus et défini selon le diagramme de KITAGAWA l'épaisseur maximale du revêtement de galvanisation pour ne pas affecter la tenue en fatigue.

Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau 1 ci-dessous.

Aciers HLE ou THLE	Epaisseur de revêtement ( $\mu\text{m}$ )	Contrainte maximale à la rupture à $1-10^6$ cycles sur acier brut	Contrainte maximale à la rupture à $1-10^6$ cycles sur acier revêtu	% de perte de tenue en fatigue à $1-10^6$ cycles	Epaisseur limite de revêtement selon Kitagawa
A	61.5 $\mu\text{m}$	/	/	0	> 80 $\mu\text{m}$
B	65 $\mu\text{m}$	380 MPa	380 MPa	0	80 $\mu\text{m}$
C	63 $\mu\text{m}$	440 MPa	422 MPa	- 5 %	60 $\mu\text{m}$
D	65 $\mu\text{m}$	460 MPa	420 MPa	- 8 %	55 $\mu\text{m}$
E	72 $\mu\text{m}$	525 $\mu\text{m}$	400 MPa	- 23 %	50 $\mu\text{m}$

On a ainsi observé que pour certaines nuances d'acier on n'observait pas de perte de tenue en fatigue après un million de cycles donc que le revêtement de galvanisation n'a pas affecté les caractéristiques mécaniques de l'acier (par exemple acier B) alors que pour d'autres nuances d'acier telles que par exemple l'acier E, on peut avoir plus de 20 % de perte de tenue en fatigue en présence d'un revêtement de galvanisation de 72  $\mu\text{m}$ , ce qui impose une épaisseur maximum à ne pas dépasser qui est de 50  $\mu\text{m}$ .

On a parallèlement effectué un essai comparatif de la tenue en fatigue d'un échantillon d'acier THLE revêtu d'un revêtement de galva-

nisation classique (Galva A) et d'un revêtement de galvanisation obtenu après traitement dans un bain conforme à l'invention (Invention).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Etat du Matériau	Contrainte maximale à la rupture	Epaisseur revêtement	% de perte de tenue en fatigue
Etat brut	480 MPa	Sans	/
Galva A	400 MPa	40 $\mu\text{m}$	20 %
Invention	450 MPa	40 $\mu\text{m}$	7 %

10

On a ainsi établi que, pour une épaisseur de revêtement identique, la perte de tenue en fatigue par rapport à l'échantillon brut non revêtu s'est élevée à 20 % pour l'échantillon Galva A contre seulement 7 % pour celui traité dans le bain de galvanisation conforme à l'invention.

Ce résultat est de nature à prouver que le bain de galvanisation conforme à l'invention permet d'obtenir une structure de dépôt spécifique de nature à favoriser une limitation de la baisse de tenue en fatigue de l'acier.

15

Le caractère particulièrement avantageux du bain de galvanisation conforme à l'invention a en outre pu être confirmé par l'exemple ci-dessous.

On a préparé 18 échantillons d'aciers ayant une teneur variable en silicium et en phosphore.

20

Les compositions de ces aciers sont précisées dans le tableau 3 ci-dessous.

25

Repère acier	Composition chimique en poids (%)								Si équi- valent
	SI	P	C	Mn	S	Al	Ni	Ti	
1	0,010	0,008	0,070	0,310	0,004	0,030			0,030
2	0,236	0,008	0,226	1,143	0,003	0,039	0,018	0,035	0,256
3	0,013	0,011	0,055	0,342		0,027	0,003		0,041
4	0,013	0,017	0,082	1,452	0,005	0,029			0,040
5	0,056	0,017	0,130	1,155	0,002	0,031			0,099
6	0,365	0,018	0,113	1,395	0,002	0,040			0,410
7	0,207	0,016	0,141	1,916	0,001	0,024			0,247
8	1,707	0,020	0,226	1,654	0,004	0,043	0,020	0,004	1,756
9	< 0,01	0,017	0,087	1,570	0,004	0,039			0,0425
10	0,210	0,010	0,120	1,500	0,004	0,029	0,090	0,002	0,235
11	0,220	0,013	0,240	1,210	0,003	0,042	0,030	0,033	0,253
12	0,010	0,008	0,050	0,200	0,003	0,039	0,040	0,017	0,030
13	0,350	0,009	0,056	0,630	0,003	0,039	0,020	0,003	0,372
14	< 0,01	0,011							0,028
15	0,063	0,014							0,098
16	0,061	0,012	0,122	1,448	0,002	1,370	0,021	0,005	0,092
17	0,328	0,008	0,121	1,274	0,013	0,040	0,024		0,349
18	0,663	0,015	0,149	1,891	0,003	0,047	0,030	0,112	0,700

On a soumis ces 18 échantillons à un traitement préalable classique de dégraissage, rinçage, décapage, fluxage et étuvage.

On les a ensuite immergés pendant 7 minutes dans un bain de galvanisation conforme à l'invention porté à une température de 450°C et renfermant 0,10 % de vanadium, 0,17 % de manganèse, 0,2 % de bismuth, 0,2 % d'étain, et 0,0060 % d'aluminium, le complément à 100 % étant constitué par du zinc de pureté commerciale.

On a ensuite analysé les dépôts de galvanisation à chaud ainsi obtenus et en particulier calculé leurs épaisseurs moyennes et leurs poids.

Les caractéristiques de ces dépôts sont rassemblées dans le tableau 4 ci-dessous.

Acier n°	Épaisseur (µm)					Poids de couche (g/m <sup>2</sup> )	Aspect du revêtement
	moy.	mini	maxi	Delta (maxi-mini)	Ecart		
1	59,3	48,8	70,8	22,0	5,7	472	Satiné
2	70,8	64,6	76,8	12,2	4,2	523	(qq grains) satiné
3	56,4	46,9	75,8	28,9	8,3	428	(qq grains) satiné
4	56,9	49,2	63,3	14,1	4,4	437	satiné
5	60,1	50,8	66,0	15,2	4,6	435	satiné
6	58,9	50,9	66,4	15,5	3,9	478	satiné
7	75,1	67,9	80,6	12,7	3,7	519	satiné
8	71,5	61,1	78,7	17,6	6,0	528	satiné
9	55,9	52,3	60,9	8,6	2,7	411	satiné
10	66,0	57,7	77,8	20,1	6,2	469	satiné
11	70,5	63,7	76,1	12,4	3,5	-	satiné
12	58,9	55,4	68,2	12,8	4,1	426	(qq grains) satiné
13	63,8	58,3	74,0	15,7	4,6	454	satiné
14	53,8	45,3	65,4	20,1	5,6	387	(qq grains) satiné
15	57,3	48,5	61,9	13,4	4,2	403	satiné
16	56,9	48,6	64,0	15,4	5,2	-	satiné
17	64,2	56,3	67,5	11,2	3,3	467	satiné
18	66,6	60,0	71,8	11,8	3,3	476	satiné

On a également dressé les courbes représentant les variations de l'épaisseur moyenne (figure 2) et du poids (figure 3) des dépôts de galvanisation en fonction de la teneur en Si équivalent (Si + 2,5P) des échantillons d'acier.

Ces courbes prouvent de manière incontestable que le bain de galvanisation conforme à l'invention a permis de « lisser » la courbe de Sandelin et d'obtenir des dépôts de galvanisation satisfaisants quelle que soit la nuance d'acier de l'échantillon.

**REVENDEICATIONS**

1°) Bain de galvanisation à chaud de pièces en une nuance d'acier quelconque ayant subi préalablement un prétraitement de dégraissage, décapage, acide et fluxage caractérisé en ce qu'il est constitué par un alliage de zinc renfermant:

- 10
- 0,1 à 1,5 % en poids de bismuth,
  - 0,1 à 1,5 % en poids d'étain,
  - 0,04 à 0,15 % en poids de vanadium,
  - 0,10 à 0,30 % en poids de manganèse, et
  - au moins 0,002 % en poids d'aluminium,
- le complément à 100 % en poids étant constitué par du zinc de pureté commerciale.

2°) Bain de galvanisation à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme entre 0,06 et 0,12 % en poids de vanadium.

3°) Bain de galvanisation à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme entre 0,15 et 0,25 % en poids de manganèse.

20

4°) Bain de galvanisation à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme entre 0,0040 et 0,20 % en poids d'aluminium.

5°) Bain de galvanisation à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en proportions pondérales entre 0,5 et 1,5 % de bismuth, entre 0,5 et 1,5 % d'étain, entre 0,06 et 0,12 % de vanadium, entre 0,15 et 0,25 % de manganèse et entre 0,004 et 0,020 % d'aluminium.

30

6°) Bain de galvanisation à chaud selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme en proportions pondérales 0,10 % de vanadium, 0,17 % de manganèse, 0,006 % d'aluminium, 0,2 % d'étain et 0,2 % de bismuth.

7°) Bain de galvanisation à chaud selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les pièces galvanisées dans le bain sont des pièces en acier au silicium et/ou au phosphore.

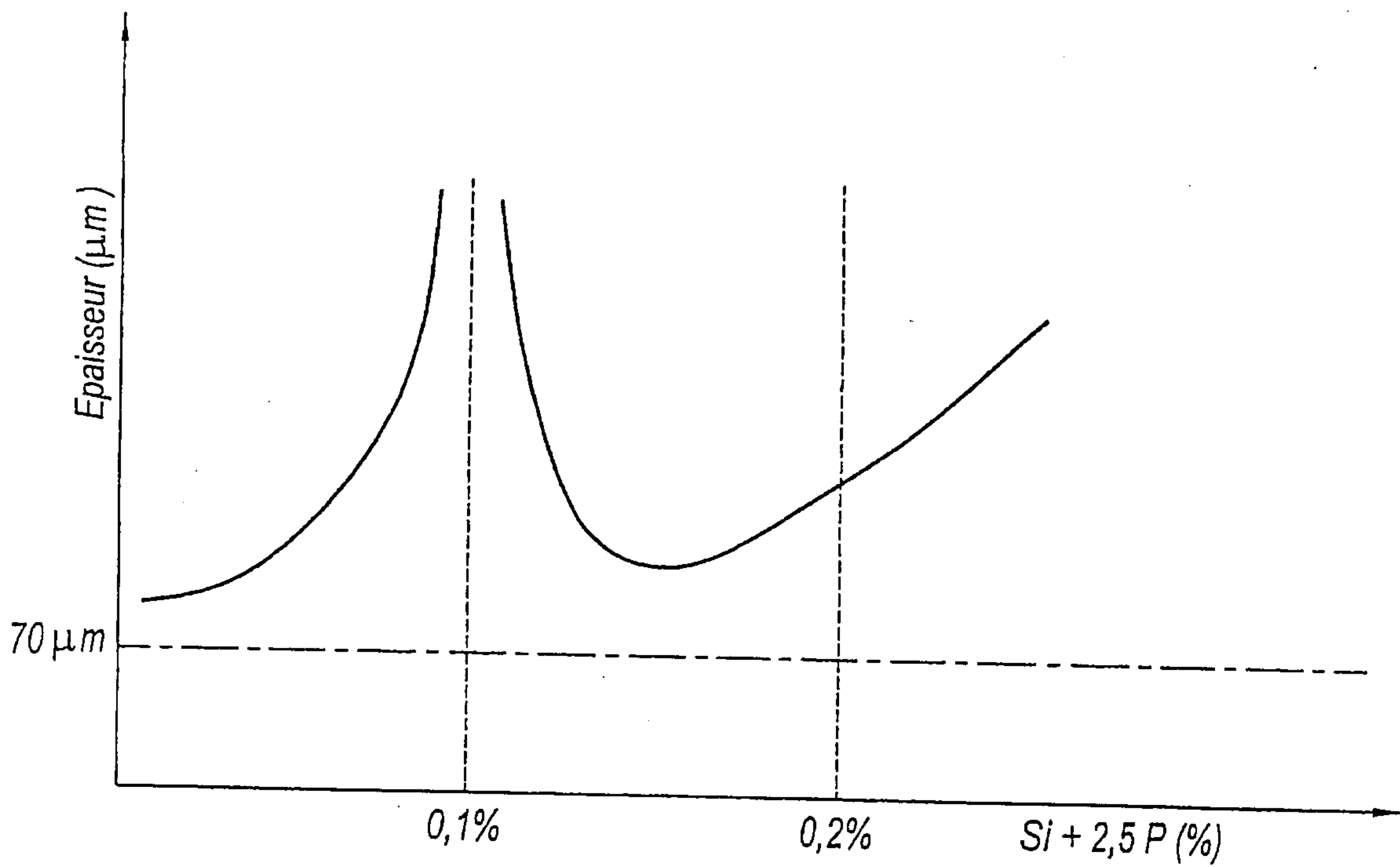
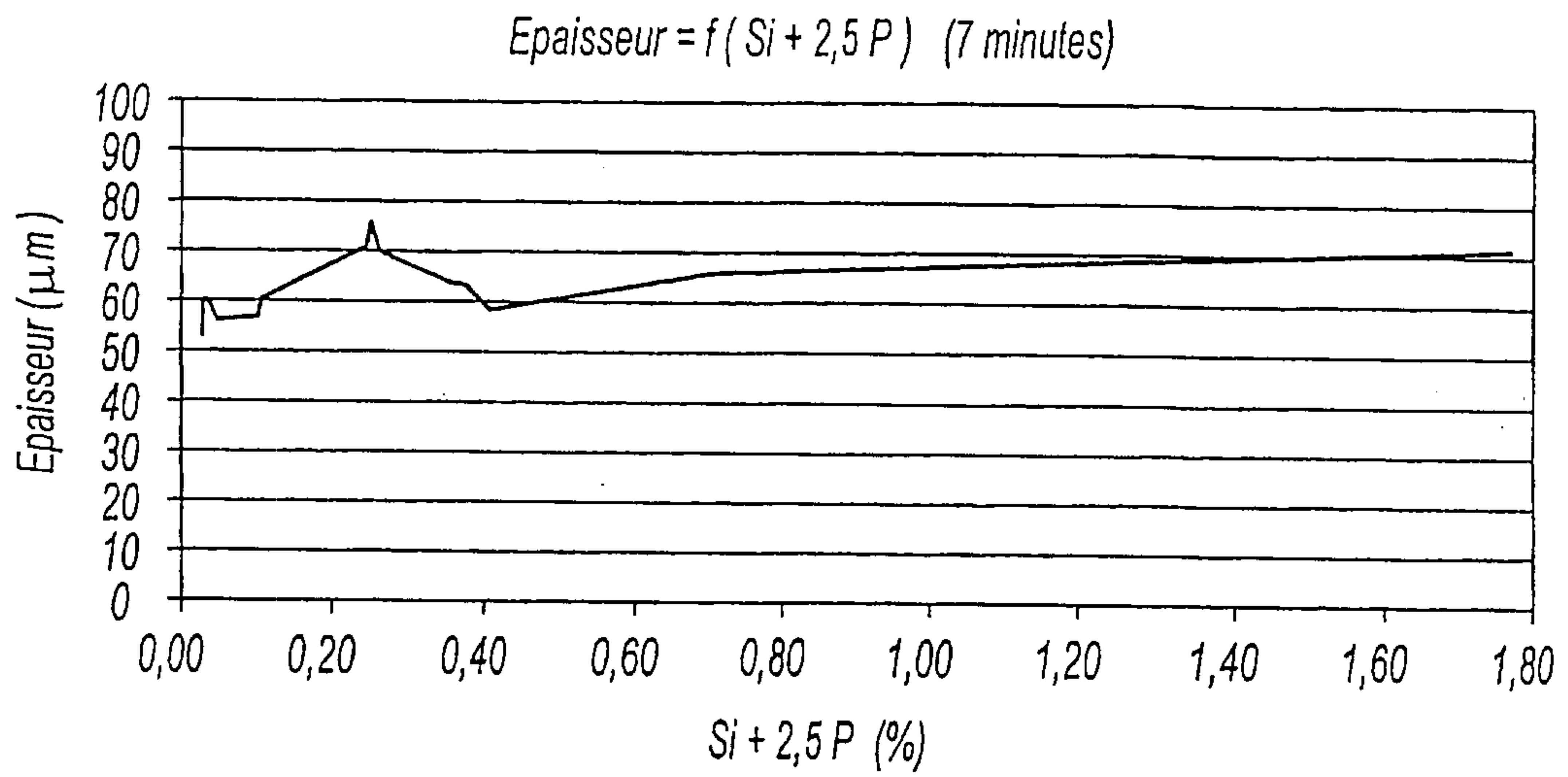
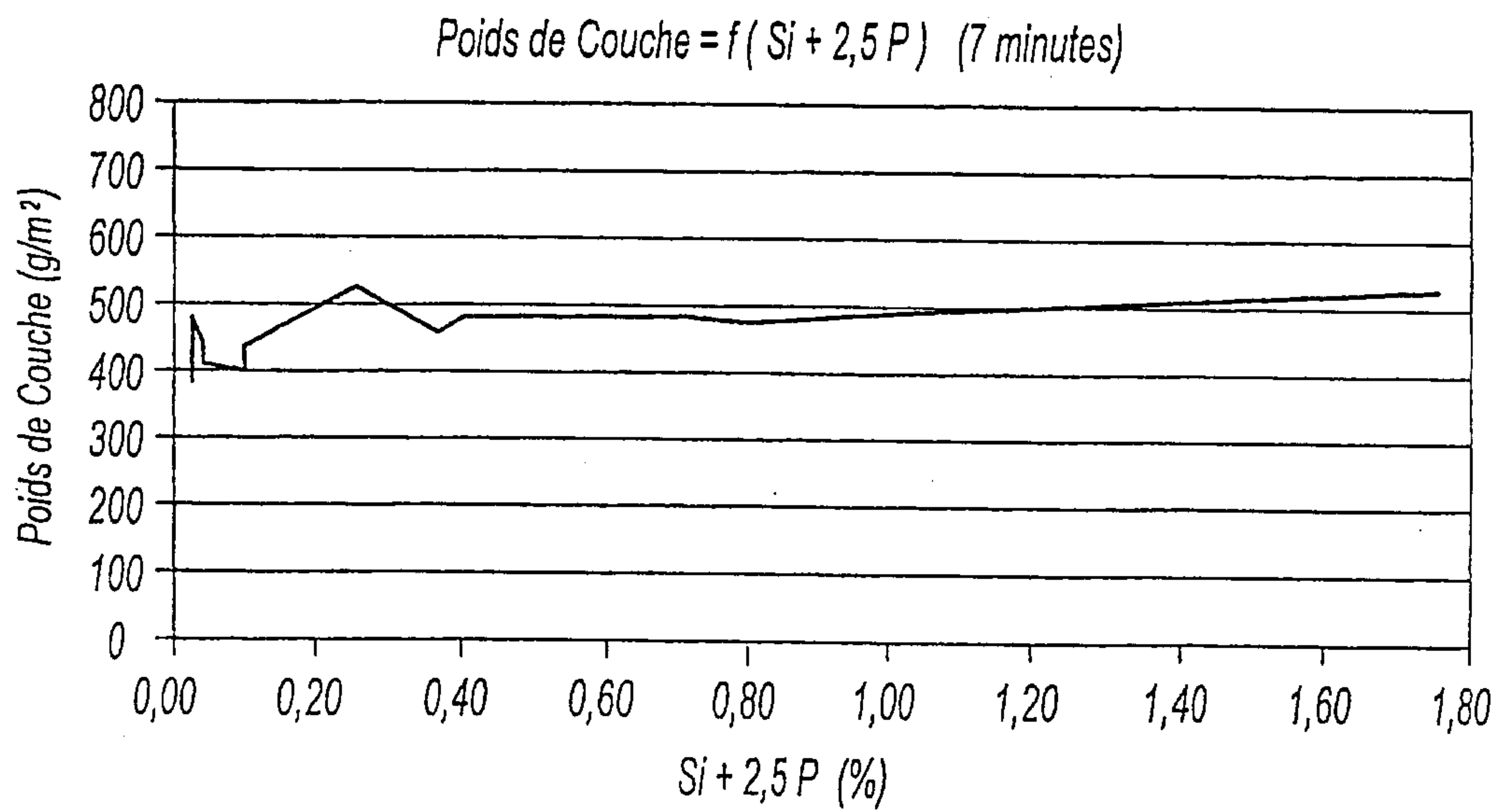


Fig. 1



*Fig. 2*



*Fig. 3*

$Epaisseur = f(Si + 2,5 P) \text{ (7 minutes)}$

