



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 898.543

Classif. Internat.: C 13C

Mis en lecture le:

16 -04- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu le procès-verbal dressé le 22 décembre 19 83 à 14 h. 00**au greffe du Gouvernement provincial de Liège***ARRÊTE :**

Article 1. - Il est délivré / au CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES -
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE, Association sans
but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk, 47,
rue Montoyer, 1040 Bruxelles

repr. par Mr. G. Pirmolin, Abbaye du Val-Benoît, 11,
rue Ernest Solvay, 4000 Liège

un brevet d'invention pour: Procédé de revêtement à chaud et bain de
composition améliorée pour sa mise en oeuvre

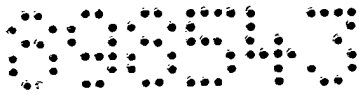
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans ga-
rantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la
description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 janvier 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



C 2287/8312.

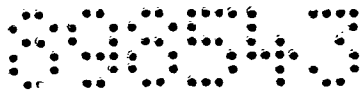
CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES -
CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE,
Association sans but lucratif -
Vereniging zonder winstoogmerk
à BRUXELLES, (Belgique).

Procédé de revêtement à chaud et bain de composition améliorée
pour sa mise en oeuvre.

La présente invention concerne un procédé de revêtement à chaud de produits en acier au moyen d'un alliage zinc-aluminium à haute teneur en aluminium. Elle porte également sur un alliage de revêtement présentant une composition améliorée.

L'invention s'applique en particulier, sans toutefois y être limitée, dans le cas de la galvanisation en continu de bandes d'acier.

Depuis quelques années, on a développé des alliages de revêtement zinc-aluminium à teneur élevée en aluminium, qui présentent une résistance élevée à la corrosion. Ces alliages contiennent généralement entre 24 % et 80 % en poids d'aluminium, le reste étant essentiellement du zinc. Ils sont notamment décrits dans les brevets belges n° 803.307, 805.509 et 862.437. ↵



2.-

Un de ces alliages, particulièrement intéressant à l'égard de la protection contre la corrosion, est celui qui contient 55 % d'aluminium et 1,5 % de silicium.

La mise en oeuvre de ces alliages de zinc à haute teneur en aluminium, par le procédé d'immersion à chaud, impose cependant des précautions particulières.

On sait par exemple que les produits à revêtir par ce procédé sont soumis à un préchauffage dans une atmosphère réductrice, à une température permettant la réduction des impuretés en surface (oxydes, film d'huile), et qu'ils sont ensuite refroidis à une température voisine de celle du bain de revêtement, afin d'éviter un refroidissement de celui-ci.

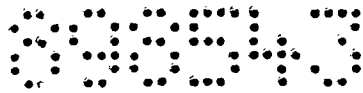
Dans le cas des alliages précités, ce préchauffage doit être effectué sous une atmosphère protectrice, composée d'azote et d'hydrogène, présentant un point de rosée particulièrement bas, de préférence inférieur à -30°C . Cette condition entraîne évidemment une augmentation sensible du prix de revient des produits ainsi revêtus.

En outre, et malgré les précautions prises, les revêtements obtenus avec ces alliages présentent souvent des défauts, en particulier des manques ou des insuffisances de matière. Dans le cas d'une bande revêtue en continu, ces défauts se manifestent aussi bien sur les faces que sur la tranche. Ces défauts sont extrêmement gênants, car ils compromettent la résistance à la corrosion du produit revêtu.

La présente invention a pour objet un procédé et une composition d'alliage permettant de remédier à ces inconvénients.

Au cours des recherches qu'il a consacrées à ce type de revêtement de zinc à haute teneur en aluminium, le demandeur a cons-

5



3.-

taté que les défauts précités étaient dus notamment à une insuffisance du pouvoir mouillant du bain de zinc vis-à-vis de la surface de l'acier. Il a également constaté que ce pouvoir mouillant pouvait être amélioré dans une large mesure, en ajoutant au bain de zinc des quantités appropriées de certains éléments.

Le procédé de revêtement à chaud qui fait l'objet de la présente invention, dans lequel on immerge un produit en acier dans un bain de zinc contenant de 24 à 80 % d'aluminium et éventuellement au maximum 5 % de silicium, est essentiellement caractérisé en ce que l'on ajoute au dit bain de zinc au moins un élément alcalino-terreux choisi dans le groupe contenant le béryllium, le magnésium, le calcium, le baryum et le strontium, chacun d'eux pouvant être ajouté individuellement dans les proportions suivantes :

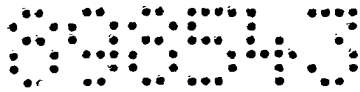
béryllium	:	0,05 - 0,2 %
magnésium	:	0,01 - 0,5 %
calcium	:	0,005 - 0,1 %
baryum	:	0,005 - 0,1 %
strontium	:	0,005 - 0,1 %,

leur teneur globale étant toutefois comprise entre 0,005 % et 0,5 % en poids du bain.

Des additions d'éléments alcalino-terreux avec les teneurs préconisées par l'invention accroissent nettement le pouvoir mouillant du bain de zinc et améliorent sensiblement l'uniformité de l'épaisseur du revêtement, sans affecter les autres caractéristiques de ce dernier.

Le demandeur a encore constaté qu'une amélioration de la qualité de ces revêtements pouvait également être obtenue en ajoutant au bain de zinc au moins un élément des terres rares du groupe contenant le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme.

25



4.-

Ces éléments peuvent d'ailleurs être ajoutés individuellement ou en mélange, notamment sous la forme de "Mischmetall".

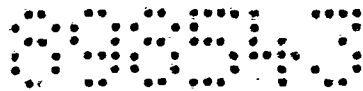
Selon l'invention, la teneur du bain de zinc en chacun de ces éléments des terres rares ajouté individuellement est avantageusement comprise entre 0,001 % et 0,5 %

Dans le cas où l'on ajoute les dits éléments sous la forme de mischmetall, la teneur en chacun d'eux, et notamment les teneurs en lanthane et/ou en cérium sont, selon l'invention, avantageusement comprises entre 0,005 % et 0,30 %.

On peut rappeler ici que le terme "Mischmetall" est un terme générique désignant une série de mélanges constitués de plusieurs terres rares. Dans le cadre de la présente invention, on peut par exemple utiliser un mischmetall riche en cérium, contenant 45 à 60 % de cérium, 35 à 50 % d'autres terres rares et des teneurs résiduelles, inférieures à 0,5 %, en des éléments tels que fer, magnésium, aluminium, silicium ou des impuretés. On pourrait de même utiliser un mischmetall riche en lanthane, contenant 60 à 90 % de lanthane, 15 à 20 % d'autres terres rares et dont le solde est constitué par des éléments tels que fer, magnésium, aluminium, silicium ou par des impuretés.

Egalement selon l'invention, on peut ajouter simultanément dans le bain de zinc au moins un élément de chacun des deux groupes précités, à savoir les alcalino-terreux et les terres rares, dans les teneurs indiquées plus haut. On obtient ainsi une amélioration de la qualité du revêtement supérieure à celle que l'on obtient avec une addition séparée d'éléments de l'un ou de l'autre groupe.

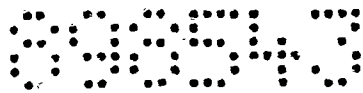
↳

Exemple.

Des échantillons de tôles en acier effervescent, de 70 x 120 mm et d'une épaisseur variant de 0,5 à 2 mm, ont été préchauffés à des températures comprises entre 700°C et 850°C pendant 1 à 10 minutes, sous une atmosphère de 95 % N₂ - 5 % H₂. Toujours sous cette atmosphère, ils ont été refroidis à 600°C, puis immergés pendant 1 à 30 secondes dans des bains de zinc maintenus à 600°C - 615°C. Les bains avaient les compositions indiquées au tableau ci-dessous. A la sortie du bain, les échantillons ont été refroidis avec un jet de gaz 95 % N₂ - 5 % H₂.

Pour chaque composition de bain, et pour des conditions identiques de prétraitement, on a traité un nombre identique d'échantillons. Le bain de référence (n°1) contenait 55 % Al et 1,5 % Si. Les autres bains (n°2 à 5) contenaient diverses additions, conformément à la présente invention. On a relevé, sur chaque échantillon, les défauts du type "manque ou insuffisance de matière" et on a rapporté, pour chaque bain, la valeur obtenue à celle fournie par le bain de référence. Ces fréquences relatives sont également indiquées au tableau ci-dessous.

Bain n°	Composition des bains (% poids)						fréquences des défauts (%)
	Al	Si	Mg	La	Ce	Zn	
1	55	1,5	--	--	--	solde	100
2	55	1,5	0,1	--	--	solde	25
3	55	1,5	--	0,05	--	solde	20
4	55	1,5	--	0,05	0,05	solde	15
5	55	1,5	0,1	0,05	0,1	solde	10

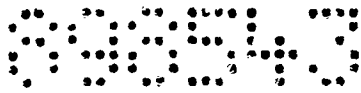


6.-

On constate que les revêtements obtenus avec les alliages modifiés conformément à l'invention permettent de réduire très nettement la fréquence des défauts par insuffisance ou manque de matière. L'uniformité des revêtements, et par conséquent leur qualité, est ainsi largement améliorée. Ce résultat a été confirmé par des essais de corrosion au brouillard salin, ainsi qu'en cuve à SO_2 , qui ont révélé une meilleure résistance à la corrosion par piqûres.

Des essais d'adhérence ont par ailleurs montré que les additions préconisées par l'invention n'altéraient en rien les caractéristiques mécaniques des revêtements.

2)



7.-

Revendications.

1. Procédé de revêtement à chaud d'un produit en acier, dans lequel on immerge le dit produit dans un bain de zinc contenant de 24 à 80 % d'aluminium et éventuellement jusqu'à 5 % de silicium, caractérisé en ce que l'on ajoute au dit bain de zinc au moins un élément alcalino-terreux choisi dans le groupe comprenant le béryllium, le magnésium, le calcium, le baryum et le strontium, chacun d'eux pouvant être ajouté individuellement dans les proportions suivantes :

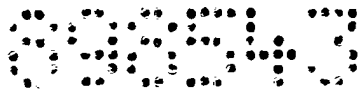
béryllium : 0,05 - 0,2 %
magnésium : 0,01 - 0,5 %
calcium : 0,005 - 0,1 %
baryum : 0,005 - 0,1 %
strontium : 0,005 - 0,1 %,

leur teneur globale étant toutefois comprise entre 0,005 % et 0,5 % en poids du bain et/ou au moins un élément des terres rares choisi dans le groupe comprenant le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, en une teneur individuelle comprise entre 0,001 % et 0,5 % en poids du bain.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute le dit élément des terres rares sous la forme de mischmetall, les teneurs en lanthane et/ou en cérium étant alors comprises entre 0,005 % et 0,30 % en poids du bain.

3. Bain de revêtement à base de zinc contenant de 24 à 80 % d'aluminium et jusqu'à 5 % de silicium, caractérisé en ce qu'il contient en outre, dans les teneurs indiquées, au moins un des éléments alcalino-terreux suivants :

25

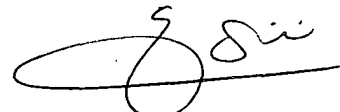


8.-

béryllium : 0,05 - 0,2 %
magnésium : 0,01 - 0,5 %
calcium : 0,005 - 0,1 %
baryum : 0,005 - 0,1 %
strontium : 0,005 - 0,1 %,

leur teneur globale étant toutefois comprise entre 0,005 % et 0,5 %, et/ou au moins un des éléments des terres rares choisi dans le groupe comprenant le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, en une teneur individuelle comprise entre 0,001 % et 0,5 % en poids du bain.

Liège, le 22 décembre 1983.



G. PIRMOLIN,