



N° 892.795

Classif. Internat. : C23C

Mis en lecture le : 02-08-1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :*

*Vu le procès-verbal dressé le 7 avril 1982 à 15 h. 40*  
*au greffe du Gouvernement provincial de Liège;*

## ARRÊTE :

**Article 1.** — *Il est délivré à* 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. L. Lacasse à Liège,

*un brevet d'invention pour :* Procédé et dispositif pour améliorer la  
qualité des revêtements métalliques formés par immersion  
à chaud,

**Article 2.** — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie 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 30 avril 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR



- 1 -

C 2184/8204.

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

Procédé et dispositif pour améliorer la qualité des revêtements  
métalliques formés par immersion à chaud.

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la  
qualité des revêtements métalliques formés par immersion du  
substrat dans un bain de métal de revêtement.

Elle s'applique aux revêtements constitués de métaux tels que le  
plomb, l'étain, le zinc ou l'aluminium, ou d'alliages de plusieurs  
de ces métaux, en particulier d'alliages de zinc - aluminium ou  
zinc - plomb - aluminium dans lesquels la teneur en aluminium  
peut atteindre 80 % en poids.

Bien qu'elle soit également applicable aux revêtements formés sur  
les substrats en acier les plus divers, tels que bandes, fils,  
tubes ou pièces de forme quelconque, et déposés par des procédés *3*.

continus, semi-continus ou discontinus, l'invention sera décrite ici dans son application au traitement d'un revêtement de zinc formé en continu sur une bande d'acier.

Après avoir subi des traitements bien connus de préparation de surface, la bande d'acier est immergée dans le bain de zinc pendant une durée déterminée.

A la sortie du bain de zinc, le revêtement présent à la surface de la bande est soumis à une opération de réglage d'épaisseur, par des moyens également connus, par exemple des couteaux d'air.

La bande revêtue est ensuite soumise à un refroidissement naturel à l'air ambiant. La vitesse de refroidissement dépend de plusieurs facteurs, tels que la température du bain, la température de la bande, la massivité tant de la bande que du revêtement; elle est généralement inférieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$ .

En raison des faibles vitesses de refroidissement que l'on peut atteindre de la sorte, le revêtement de zinc se solidifie relativement lentement; il cristallise dans une structure relativement grossière, favorisée d'ailleurs par certains éléments comme le plomb ou l'étain, qui correspond à un fleurage normal.

Il a déjà été proposé d'appliquer un refroidissement plus intense lorsque l'on désire affiner la structure du revêtement de zinc. On a notamment préconisé de projeter certaines substances au moyen de jets d'air, en vue de favoriser la formation de nombreux germes de solidification et de provoquer ainsi un affinement du grain de zinc. Parmi les substances utilisées comme inoculants, on peut citer la poussière de zinc ou un brouillard constitué de vapeur d'eau et d'une solution aqueuse de phosphate d'ammonium. Ces techniques ne permettent cependant pas d'atteindre des vitesses de refroidissement du revêtement supérieures à quelques dizaines de degrés par seconde et ne permettent dès lors pas d'éliminer complètement le fleurage *J*.



du revêtement.

On a cependant constaté que ces revêtements refroidis rapidement à fleurage minimisé, présentaient encore de sérieux inconvénients concernant en particulier la résistance à la corrosion au brouillard salin, l'adhérence des peintures et la tenue à la corrosion des revêtements peints.

La présente invention a précisément pour objet un procédé permettant de remédier à ces inconvénients en assurant une meilleure homogénéité de la structure du dépôt métallique conduisant à une suppression pratiquement totale du fleurage.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention, dans lequel on fait passer une bande d'acier dans un bain de métal de revêtement à la sortie duquel on soumet le dit revêtement à une opération de refroidissement, est essentiellement caractérisé en ce que l'on effectue le dit refroidissement en projetant sur le revêtement de l'eau et/ou de la vapeur d'eau, de préférence sous la forme d'un brouillard formé par un gaz porteur tel que de l'air ou de l'azote.

Selon la présente invention, il est avantageux d'entamer le refroidissement par projection d'eau et/ou de vapeur d'eau, lorsque le métal de revêtement se trouve encore à l'état liquide; en d'autres termes, la température du revêtement, au début de refroidissement par projection, doit être au moins égale à la température de solidification du métal de revêtement.

Selon l'invention, on règle la vitesse de refroidissement du revêtement métallique en ajustant le débit et/ou la pression des fluides liquides et/ou gazeux projetés sur le revêtement.

Une mise en oeuvre particulière du procédé de l'invention consiste à effectuer le refroidissement en une seule étape, avec une vitesse supérieure à  $100^{\circ}\text{C/s}$  *Ch*.



Selon une mise en oeuvre intéressante du procédé de l'invention, on réalise le refroidissement du revêtement en au moins deux étapes auxquelles correspondent des vitesses de refroidissement différentes.

A cet égard, il est particulièrement avantageux d'assurer un refroidissement relativement lent, par exemple à une vitesse inférieure à  $100^{\circ}\text{C/s}$  pendant une première étape correspondant à la solidification du revêtement métallique, suivi d'un refroidissement plus intense, à une vitesse supérieure à  $100^{\circ}\text{C/s}$ , lorsque le revêtement est solidifié.

Cette mise en oeuvre permet d'éviter toute détérioration du revêtement non solidifié tout en assurant, après solidification, une vitesse de refroidissement conduisant à l'obtention d'une structure homogène du dépôt métallique.

Il a été trouvé intéressant, dans le cadre de cette mise en oeuvre du procédé de l'invention, de régler la vitesse de refroidissement séparément dans chaque étape, en ajustant les débits et/ou les pressions en fonction des caractéristiques, notamment de la nature, de la température et de l'épaisseur du revêtement.

Selon l'invention, il a encore été trouvé intéressant de soumettre le revêtement à une étape de refroidissement dans l'air, immédiatement à la sortie du bain, avant le refroidissement par projection d'eau et/ou de vapeur d'eau.

Pour bien faire apparaître les avantages du procédé de l'invention, on examine, ci-après, à titre d'exemple non limitatif, son application à des revêtements constitués soit d'un métal peu allié, soit d'un métal fortement allié, soit encore d'un alliage de composition eutectique.



Dans le cadre de ces exemples, les revêtements ont été soumis à un refroidissement en deux étapes, la frontière entre les deux étapes étant choisie légèrement en-dessous de la température de solidification ( $T_s$ ) de l'alliage considéré, par exemple à  $T_s - 20^\circ\text{C}$ .

Pour illustrer le cas des métaux peu alliés, on a utilisé des revêtements à base de zinc présentant des teneurs en plomb et en aluminium différentes, mais toutes inférieures à 1 % pour le plomb et à 0,4 % pour l'aluminium.

Les alliages à très faibles teneurs en plomb et aluminium présentent une structure essentiellement monophasée.

La première étape de refroidissement, depuis la température du revêtement à sa sortie du bain jusqu'à ( $T_s - 20^\circ\text{C}$ ), a été exécutée avec une vitesse comprise entre 10 et  $100^\circ\text{C/s}$ . Elle a provoqué un affinement des grains de solidification.

La deuxième étape, depuis ( $T_s - 20^\circ\text{C}$ ) jusqu'à environ ( $T_s - 200^\circ\text{C}$ ) a été conduite avec une vitesse supérieure à  $100^\circ\text{C/s}$ . Elle a permis d'obtenir une structure monophasée plus homogène, notamment en ce qui concerne les ségrégations superficielles ou aux joints de grains. Outre un aspect extérieur amélioré et une finesse de grain accrue, favorable à la mise en peinture, ces revêtements assurent également une meilleure aptitude à la passivation et une résistance plus grande à la corrosion.

Lorsque les métaux présentent des teneurs en éléments d'alliage plus élevées, mais restant dans les limites indiquées plus haut, ils donnent naissance à des structures biphasées qui, grâce aux étapes de refroidissement indiquées plus haut, sont nettement plus fines et peuvent même être sursaturées. Dans le cas du plomb, dont la solubilité dans le zinc solide est pratiquement nulle, le refroidissement très rapide selon l'invention donne lieu à la formation de globules de plomb d'une dimension inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ . Cette structure est nettement plus avantageuse,



notamment en ce qui concerne l'adhérence de nombreux types de peintures, que les structures antérieures comportant des globules de plomb d'une dimension de l'ordre de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne l'aluminium, le refroidissement rapide selon l'invention assure également une précipitation à l'état solide plus fine de la phase riche en aluminium. Il en résulte une amélioration de la tenue de ces revêtements à la corrosion généralisée et à la corrosion intergranulaire.

Parmi les revêtements à teneurs élevées en éléments d'alliage, on a examiné le comportement d'alliages de zinc contenant plus de 15 % Al et notamment plus de 50 % Al. On a constaté qu'un refroidissement très rapide selon l'invention, appliqué notamment dans la gamme des températures correspondant aux transformations à l'état solide, permettait de contrôler la proportion de phase riche en zinc et de réduire les différences de composition moyenne entre la phase riche en zinc et la phase riche en aluminium.

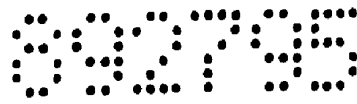
En ce qui concerne les alliages de revêtement dont la composition est égale ou voisine de l'eutectique, en particulier des alliages de zinc contenant environ 5 % Al, on appliqué deux séquences distinctes de refroidissement rapide selon l'invention.

La première séquence ne comportait qu'une seule étape, s'étendant de la température de sortie du bain jusqu'à ( $T_g - 200^\circ\text{C}$ ), à une vitesse de refroidissement supérieure à  $100^\circ\text{C/s}$ .

La seconde séquence était subdivisée en deux étapes, soit depuis la température de sortie du bain jusqu'à ( $T_g - 10^\circ\text{C}$ ) à une vitesse comprise entre  $20^\circ\text{C/s}$  et  $100^\circ\text{C/s}$ , puis de ( $T_g - 10^\circ\text{C}$ ) à ( $T_g - 200^\circ\text{C}$ ) à une vitesse supérieure à  $100^\circ\text{C/s}$ .

Ces séquences de refroidissement selon l'invention, appliquées à des revêtements de composition eutectique, ont toutes deux conduit

à :



- un affinement de la taille de grain à la solidification;
- un affinement de la structure de la phase eutectique;
- une distribution plus homogène des autres éléments présents, pour d'autres raisons, dans le métal de revêtement (Sb, Pb, Mg, Cu, mischmetall, ...);
- la suppression, par surfusion, des phases primaires hypo - ou hypereutectiques, pour les revêtements dont la teneur en Al diffère d'environ 10 % de la teneur à l'eutectique.

L'homogénéisation des structures, et notamment la suppression des phases hypo- ou hypereutectiques, par le procédé de l'invention, présentent des avantages importants vis-à-vis des revêtements soumis à des refroidissements conventionnels.

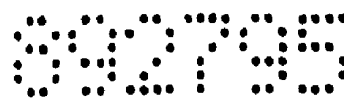
En premier lieu, la résistance à la corrosion par le brouillard salin est accrue d'environ 50 %.

En outre, l'adhérence des peintures après vieillissement est fortement améliorée, notamment au voisinage des bords des pièces ou à proximité des griffures que peut subir la peinture. En particulier, l'homogénéisation de la structure du revêtement réduit fortement la tendance à la formation de cloques dans les peintures.

La présente invention a également pour objet un dispositif destiné à refroidir, selon le procédé qui vient d'être décrit, un revêtement métallique formé par immersion d'un objet en acier dans un bain de métal fondu.

A cet effet, le dispositif qui fait l'objet de la présente invention est essentiellement caractérisé en ce qu'il comporte au moins un ensemble de gicleurs, de préférence de petites dimensions et en ce que chaque ensemble de gicleurs est disposé le long du trajet suivi par l'objet, immédiatement après sa sortie du bain de revêtement.

*g.*



Afin d'assurer un refroidissement homogène de toute la surface intéressée, le dispositif de l'invention comporte avantageusement au moins 400 gicleurs par mètre carré de surface refroidie.

Il a également été trouvé intéressant, suivant l'invention, d'incliner les gicleurs d'un angle supérieur à 45°, de préférence de l'ordre de 60° par rapport à la direction du déplacement de l'objet, de façon à donner au jet de fluide projeté une composition de mouvement orientée dans le sens de déplacement de l'objet sortant du bain.

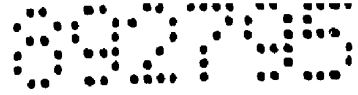
Selon l'invention, il est encore intéressant de disposer, en amont des ensembles de gicleurs, au moins un couteau d'air orienté à environ 45° dans le sens du déplacement de la pièce.

Suivant un mode de réalisation intéressant, le dispositif de l'invention comporte au moins un déflecteur, disposé en amont des ensembles de gicleurs, de préférence en aval des couteaux d'air.

L'ensemble couteaux d'air - déflecteurs permet d'éviter l'écoulement d'eau des gicleurs vers le bain de métal. En outre, les déflecteurs empêchent les couteaux d'air de perturber le refroidissement assuré par les ensembles de gicleurs.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en projetant sur la surface du revêtement un brouillard constitué de gouttelettes de faible diamètre et dotées d'une quantité de mouvement modérée.

Ce brouillard a été formé, selon l'invention, au moyen de gicleurs du type décrit dans le brevet belge N° 853.821 du même demandeur; les gicleurs utilisés dans le présent dispositif comportent un canal à air d'un diamètre de l'ordre de 1 mm, des canaux à eau d'un diamètre inférieur à 2 mm, et de préférence inférieur à 1 mm; ils sont alimentés sous des pressions respectivement inférieures à 1 bar pour l'eau et comprises entre 2 *1/2*.



et 5 bars pour l'air. La température de l'eau est choisie en fonction de la pression de l'eau de façon à atteindre la vitesse de refroidissement adaptée au type de revêtement à refroidir.

Outre les avantages métallurgiques décrits plus haut, l'invention permet également de réduire la durée du refroidissement, et par conséquent l'encombrement, en particulier la hauteur de l'installation de refroidissement, notamment dans les installations de revêtement en continu.

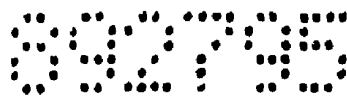
*JH.*



Revendications.

1. Procédé pour améliorer la qualité d'un revêtement métallique formé par immersion à chaud sur un objet en acier, dans lequel on soumet le dit revêtement à une opération de refroidissement à la sortie du bain de métal de revêtement, caractérisé en ce que l'on effectue le dit refroidissement en projetant sur le revêtement de l'eau et/ou de la vapeur d'eau, de préférence sous la forme d'un brouillard formé par un agent gazeux tel que de l'air ou de l'azote.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on entame le refroidissement par projection d'eau et/ou de vapeur d'eau, alors que le revêtement se trouve à une température égale ou supérieure à sa température de solidification.
3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'eau et/ou la vapeur d'eau contiennent en suspension une ou plusieurs substances solides finement divisées, destinées à favoriser la formation des germes de cristallisation du revêtement.
4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on réalise le refroidissement du revêtement en une seule étape, avec une vitesse de refroidissement au moins égale à  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .
5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on réalise le refroidissement du revêtement en au moins deux étapes auxquelles correspondent de préférence des vitesses de refroidissement différentes.
6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'au cours de la première étape assurant la solidification du revêtement, on opère avec une vitesse de refroidissement inférieure à  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ , et en ce qu'au cours d'au moins une étape ultérieure,

*J.*



on opère avec une vitesse de refroidissement supérieure à 100°C/s.

7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on règle la vitesse de refroidissement du revêtement, de préférence séparément dans chaque étape, en ajustant le débit, la pression et/ou la température de l'eau et/ou de la vapeur d'eau et/ou de agent gazeux projetés sur le revêtement:

8. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise la projection d'eau et/ou de vapeur au moyen de gicleurs, de préférence à pulvérisation.

9. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le refroidissement par projection d'eau et/ou de vapeur d'eau est précédé par une étape de refroidissement du revêtement dans l'air, immédiatement après sa sortie du bain.

10. Dispositif de refroidissement pour la mise en oeuvre des procédés décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un ensemble de gicleurs, de préférence de petites dimensions, et en ce que chaque ensemble de gicleurs est disposé le long du trajet suivi par l'objet en acier immédiatement après sa sortie du bain de revêtement.

11. Dispositif suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte au moins 400 gicleurs par mètre carré de surface revêtue à refroidir.

12. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que les gicleurs sont inclinés d'un angle supérieur à 45°, de préférence de l'ordre de 60°, par rapport à la direction du déplacement de l'objet, de façon à

*H.*



donner au jet de fluide projeté une composante de mouvement orientée dans le sens du déplacement de l'objet.

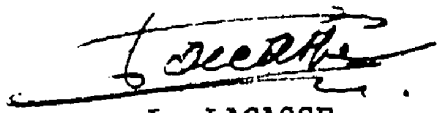
13. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un déflecteur disposé en amont des ensembles de gicleurs.

14. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un couteau d'air, disposé de préférence en amont des dits déflecteurs et orienté à environ 45° par rapport au sens de déplacement de l'objet.

15. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que les gicleurs comportent chacun un système d'alimentation en eau et en air, en ce que le canal à air présente un diamètre de l'ordre de 1 mm, et en ce que les canaux à eau présentent un diamètre inférieur à 2 mm, de préférence inférieur à 1 mm.

---

LIEGE, le 7 avril 1982.

  
L. LACASSE,