



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007347A6

NUMERO DE DEPOT : 09300881

Classif. Internat. : C23C

Date de délivrance le : 23 Mai 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Aout 1993 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk.
rue Montoyer 47, B-1040 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : PIRMOLIN Guy, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L.,
Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PERFECTIONNEMENT AUX PROCEDÉS POUR LA FORMATION DE REVETEMENT ZINC-ALUMINIUM.

INVENTEUR(S) : Lamberigts Marcel, rue de l'Université 37/041, B-4000 Liège (BE); Leroy Vincent, quai de Rome 55/071, B-4000 Liège (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 23 Mai 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Perfectionnement aux procédés pour la formation de revêtement zinc-aluminium.

5

La présente invention a trait à un perfectionnement aux procédés pour la formation de revêtement zinc-aluminium sur un substrat constitué par un matériau quelconque, mais de préférence des tôles en acier.

10 Il est connu, depuis de nombreuses années, de protéger un matériau contre la corrosion au moyen de revêtements qui, dans certains cas, sont obtenus par trempe dans un bain métallique fondu, de composition appropriée. L'exemple qui vient le premier à l'esprit est celui de la galvanisation au trempé, que ce soit à façon ou en continu.

15

Toutefois, quoique les procédés de galvanisation traditionnels assurent déjà une protection efficace contre la corrosion, il est apparu que la mise en oeuvre de revêtements obtenus à partir d'alliages de zinc avec un ou plusieurs éléments, donnait naissance à des couches de revêtements à
20 caractère protecteur encore plus marqué.

Les recherches développées dans ce sens ont eu pour conséquence l'apparition de nouveaux types de revêtements, tels que l'alliage Zn - 55 % Al-Si, ou bien des alliages de Zn à basses teneurs en Al.

25

Un des aspects mis en évidence par les études fut l'influence prépondérante de la préparation de la surface à revêtir sur la qualité du revêtement obtenu. Il est ainsi apparu que, pour assurer un revêtement de qualité, certains des alliages de revêtement développés précédemment
30 exigeaient des traitements de surfaces préliminaires fort coûteux et, de ce fait, des installations dont la conception et la mise en oeuvre ne l'étaient pas moins. Les considérations ci-dessus expliquent l'intérêt que les chercheurs portent à l'obtention d'un bain métallique de revêtement par trempé, de composition telle qu'aucune préparation de surface spéciale
35 et coûteuse ne soit nécessaire et qui satisfasse aussi la condition d'obtenir un revêtement ne présentant pas des "manques" de surface ou autres défauts.

C'est dans le cadre de ces recherches, que le demandeur a déjà revendiqué, dans son brevet BE 882.431, une composition de bain métallique de revêtement qui remédie de façon pratiquement complète à de tels défauts ou à de tels manques dans le revêtement.

5

Le bain métallique en question est composé pour la majorité de zinc et d'aluminium (normalement entre 3 et 15 %), mais contient en outre une certaine proportion d'un alliage de terres rares et de métaux particuliers appelés mischmetall, en proportion supérieure ou égale à 0,0005 %, mais
10 inférieure à 0,01 %

Parmi ces métaux particuliers, on peut citer principalement Mg, Al, Si, Fe...; d'autres métaux sont encore possibles, mais dans des proportions qui permettent de les considérer comme des impuretés, ou sous forme de
15 traces.

Dans certaines modalités de mise en oeuvre de cette invention, on utilise un bain métallique contenant du zinc, de l'aluminium, du magnésium, du plomb et éventuellement du cuivre.

20

Parmi les différentes sortes de mischmetall existantes, il a été préconisé d'utiliser du mischmetall appelé La-mischmetall (Lanthane-mischmetall), ou encore du Ce-mischmetall (Cerium-mischmetall).

25 Les produits - particulièrement les tôles en acier - pourvus du revêtement Al-Zn particulier qui vient d'être succinctement décrit, présentent une excellente résistance à la corrosion et conviennent à la plupart des applications.

30 On a toutefois constaté que les produits ainsi revêtus ne pouvaient généralement pas être utilisés pour des surfaces peintes dont l'aspect devait être impeccable, comme par exemple pour la face extérieure des carrosseries d'automobiles et les parois des produits dits "blancs"; une des raisons de cette non applicabilité réside dans l'existence de cratères qui
35 affectent la surface.

La présence de ces cratères que l'on constate au droit des joints triples a été attribuée au départ à l'instabilité morphologique d'un alliage binaire eutectique, qui se produit en raison d'une solidification rapide associée à une surfusion élevée : ce genre de revêtement Zn-Al-mischmetall
5 solidifie d'une façon eutectique cellulaire, dans une assez large zone de couplage du diagramme Zn-Al; dans ces circonstances, il n'est pas possible de maintenir des conditions de solidification à front plat. On a également constaté que la propension à la création de cratères augmente sous l'effet des impuretés (par exemple du plomb) qui peuvent modifier la tension
10 superficielle du liquide résiduel.

Des travaux de laboratoire ont confirmé les observations industrielles que la susceptibilité à la formation de cratères est maximum aux environs de la composition eutectique, raison pour laquelle certains producteurs ont
15 essayé de l'éviter en diminuant la teneur en aluminium, mais prenant en ce faisant certains risques bien connus en ce qui concerne la résistance à la corrosion et la ductilité du revêtement. On a également constaté que la tendance à la formation de cratères peut être réduite en accélérant le refroidissement, tandis qu'il n'y avait pas de bénéfice significatif en
20 procédant à des additions par exemple de magnésium. Parallèlement, on a montré que la réactivité du substrat avec l'alliage de revêtement passait par un maximum légèrement en dessous de la composition eutectique ($\pm 4,8$ % d'aluminium) et que cette réactivité pouvait être modérée également en accélérant le refroidissement.

25 Depuis lors, il a été suggéré que la qualité d'acier du substrat pouvait influencer la régularité de la surface du revêtement, les nuances d'acier sans éléments interstitiels (IF) semblaient un peu meilleures que les nuances Extra Low Carbon (ELC) classiques; il a en outre été confirmé que
30 le refroidissement accéléré avait un effet bénéfique pour autant que l'on ne dépasse pas certaines limites au-delà desquelles d'autres phénomènes prenaient naissance, tels que la ségrégation d'aluminium à l'interface, associée à la présence accrue d'éléments intermétalliques et/ou de criques liées à des tensions thermiques.

35 Toutes ces informations ont clairement mis en évidence que l'existence des cratères à la surface des revêtements en question provient de problèmes

de solidification de l'alliage et de phénomènes à la surface libre : elle doit donc être influencée par la réactivité du substrat du revêtement et par la vitesse de germination de la solidification; à partir de ces éléments, on conçoit que le problème pourrait être au moins partiellement
5 résolu si l'on avait des germes de solidification substantiellement plus nombreux conduisant à des cellules eutectiques nettement plus fines et séparées par des joints moins profonds.

Il est utile de mentionner ici que c'est aussi la raison pour laquelle un
10 refroidissement accéléré est bénéfique à la régularité de la surface aussi longtemps qu'il n'introduit pas des ségrégations indésirables.

La conclusion des connaissances en la matière est qu'il est souhaitable de contrôler la cinétique de solidification du revêtement et le demandeur
15 a développé un procédé pour réaliser un bain liquide donnant satisfaction à cet égard.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé pour le revêtement au trempé de produits et notamment de tôles ou bandes en acier, qui
20 ne donne pas lieu à la formation de cratères affectant la surface et qui permet, par des moyens simples et économiques acceptables en fonctionnement industriel, de conférer aux revêtements d'excellentes propriétés de surface sans altérer leur pouvoir de protection contre la corrosion. Elle s'étend également aux produits en acier tels que des bandes ou des
25 tôles, pourvus d'un revêtement obtenu par ce procédé.

Conformément à la présente invention, un procédé pour le revêtement au trempé de produits tels que des tôles ou bandes d'acier, dans lequel on fait passer ledit produit dans un bain métallique composé pour la majorité
30 de zinc-aluminium et contenant en outre une certaine proportion d'un alliage de terres rares et d'autres métaux, appelés mischmetall, en proportion supérieure ou égale à 0,0005 % mais inférieure à 0,01 %, est caractérisé en ce que l'on ajoute audit bain du titane et du bore sous la forme d'un alliage mère aluminium-titane-bore (Al-Ti-B).

35 Suivant une modalité de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on ajoute au bain métallique du titane en une proportion individuelle

comprise entre 0,005 % et 0,050 %, et du bore en proportion individuelle comprise entre 5 ppm et 0,050 %.

5 Dans une deuxième modalité de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on ajoute au bain un alliage mère à base d'aluminium, contenant au moins 3 % de titane et 0,02 % de bore.

Suivant l'invention, le bain contenant l'alliage mère Al-Ti-B est porté à une température supérieure à 650°C.

10

L'élévation de température du bain a pour effet d'assurer la fusion de l'alliage mère qui contient des précipités d'aluminures de titane et de borures de titane; ces précipités, insolubles dans le bain, constituent les nombreux germes de solidification dont l'utilité a été exposée ci-

15

A titre d'exemple d'une mise en oeuvre du procédé de l'invention, on cite le cas de deux bains métalliques de composition Zn - 5 % Al - 0,02 % La/Ce + 0,005 % Fe. Dans un de ces bains, on a ajouté un alliage mère de composition Al - 5 % Ti - 1 % B et on a porté l'ensemble à la température de

20

Des échantillons d'acier ELC à l'état dur, obtenu par laminage à froid et soumis à un cycle complet de recuit de recristallisation, ont été trempés pendant deux secondes dans l'un ou l'autre bain maintenu à 420°C puis refroidis rapidement dans des conditions semblables à une opération de galvanisation.

25

30 Les échantillons revêtus montrent des différences importantes dans la dimension des cellules eutectiques selon le bain utilisé : l'addition de titane-bore a fait passer la taille de cellule d'environ 5 mm à beaucoup moins que 1 mm et le problème des cratères a été fortement diminué.

35

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le revêtement au trempé de produits tels que des tôles ou
bandes d'acier, dans lequel on fait passer ledit produit dans un bain
5 métallique composé pour la majorité de zinc-aluminium et contenant en
outre une certaine proportion d'un alliage de terres rares et d'autres
métaux appelés mischmetall, en proportion supérieure ou égale à 0,0005
% mais inférieure à 0,01 %, caractérisé en ce que l'on ajoute audit
10 bain du titane et du bore sous la forme d'un alliage mère aluminium-
titane-bore.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute
au bain métallique du titane en une proportion individuelle comprise
entre 0,005 % et 0,050 % et du bore en proportion individuelle comprise
15 entre 5 ppm et 0,050 %.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé
en ce que l'on ajoute au bain un alliage mère à base d'aluminium,
contenant au moins 3 % de titane et 0,02 % de bore.
20
4. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on
porte le bain contenant l'alliage mère à une température supérieure à
650°C.