ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



N° 897.788

Classif. Internat.: C13C/C15D

Mis en lecture le:

16 -01- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 20 septembre 19 83 à 14 h. 00 au greffe du Gouvernement provincial de Liège;

ARRÊTE:

Article 1. Il est délivré ax 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, Abbaye du Val-Benoît, 11, rue Ernest Solvay, 4000 Liège,

un brevet d'invention pour: Revêtement à base de fer - zinc - aluminium et procédés pour le réaliser,

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'interessé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 octobre 19 83 PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

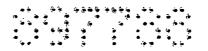
C 2265/8309.

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

Revêtement à base de fer - zinc - aluminium et procédés pour le réaliser.

La présente invention est relative à un revêtement du type fer - zinc - aluminium et à des procédés susceptibles de le réaliser.

Il est connu depuis longtemps de protéger les tôles d'acier contre la corrosion, par des revêtements métalliques divers, constitués soit de métaux sensiblement purs, tels que l'aluminium, l'étain et le zinc, soit d'alliages tels que zinc - aluminium, zinc - nickel, zinc - fer, etc... Divers procédés de réalisation de ces revêtements sont par ailleurs utilisés ou utilisables. Parmi les procédés largement utilisés, citons l'immersion dans un bain fondu, particulièrement appliquée en galvanisation à chaud, et le dépôt électrolytique.

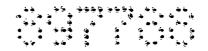


La galvanisation à chaud est utilisée dans le cas de revêtements constitués de métaux sensiblement purs, en particulier de zinc ou d'aluminium, ou d'alliages à point de fusion relativement bas, comme par exemple les alliages zinc-aluminium.

En ce qui concerne les tôles galvanisées à chaud, on a notamment développé un procédé qui consiste à faire réagir le revêtement avec le substrat, par application d'un traitement thermique approprié. Il se forme ainsi, entre le substrat ferreux et la couche extérieure du revêtement, une couche intermédiaire d'alliage constituée de composés intermétalliques de fer et de zinc. La surface du revêtement ainsi obtenu présente un fini satiné qui lui confère une très bonne résistance à la corrosion et une excellente adhérence à la peinture. Ce matériau est largement utilisé aussi bien dans l'industrie automobile que pour d'autres applications exigeant une bonne aptitude des matériaux à être peints.

Il existe essentiellement deux types de procédés permettant d'obtenir des revêtements comportant cette couche intermédiaire d' alliage fer-zinc.

- Les premiers procédés consistent à traiter la tôle directement à sa sortie du bain de galvanisation en la faisant passer dans un four à atmosphère réductrice; dans ce four, le revêtement de zinc réagit avec le fer de la tôle, ce qui provoque la formation de la couche intermédiaire d'alliage.
- Dans les seconds procédés, la tôle passe par un four de chauffage à flamme soit oxydante et puis réductrice, soit neutre
 et puis réductrice, puis entre dans le bain de galvanisation
 à une température nettement supérieure à celle qu'elle présente dans la galvanisation usuelle, ce qui donne naissance
 à la couche intermédiaire d'alliage Fe-Zn.



Il convient toutefois de limiter la teneur en aluminium du bain, car cet élément bloque la formation des composés intermétalliques. En outre, il est nécessaire de refroidir le bain, en raison de la température élevée de la tôle qui y est plongée. Ces deux inconvénients ne sont pas négligeables et doivent être pris en considération.

Les revêtements ainsi obtenus contiennent jusqu'à 10 % de fer. Dans l'état actuel de la technique, il n'est cependant pas possible de réaliser des revêtements de ce type aisément et directement par immersion dans un bain fondu. En effet, alors que la galvanisation se fait généralement par immersion dans un bain de zinc maintenu à une température d'environ 450°C, le revêtement par immersion dans un bain contenant par exemple 8 % Fe nécessiterait des températures de bain supérieures à 780°C, ce qui pose des problèmes technologiques importants.

Des revêtements d'alliages Zn-Fe peuvent aussi être réalisés par dépôt électrolytique.

La présente invention concerne un revêtement contenant des composés intermétalliques complexes Fe-Zn-Al, ainsi que des procédés permettant de le réaliser de manière économique. Comme on le verra plus loin, un tel revêtement présente une résistance à la corrosion améliorée, une ductilité élevée, une bonne aptitude à être peint et de plus, possède une très bonne soudabilité.

Le revêtement qui fait l'objet de la présente invention est essentiellement caractérisé en ce qu'il se compose au moins d' une couche constituée principalement de composés intermétal-liques Fe-Zn-Al et présentant la composition pondérale suivante:

Fe : 0 - 25 %, de préférence 5 - 15 %

Al : 5 - 45 %



Zn : solde.

Selon une variante particulière de l'invention, le revêtement comporte, au-dessus de la couche de Fe-Zn-Al, une couche de zinc contenant de 3 à 10 % d'aluminium.

Selon l'invention, il s'est également avéré intéressant d'inclure, dans au moins une des couches constituant le dit revêtement, au maximum 1 %, et de préférence au maximum 0,5 %, au total, d'au moins un constituant choisi parmi le Mg, Si, Sn, Pb, Ni, Cr, Cu, Sb, Mischmetall.

Au sens de la présente demande de brevet, le terme "Mischmetall" désigne l'ensemble des alliages de terres rares comprenant du cerium et/ou du lanthane.

Divers essais ont montré que les produits pourvus d'un revêtement conforme à l'invention présentaient une tenue à la corrosion nettement améliorée.

C'est ainsi que la résistance à la corrosion accélérée au brouillard salin suivant la norme ASTM B-117 de produits portant le revêtement de la présente invention, s'est avérée au moins double de celle des produits galvanisés traditionnels.

Dans une atmosphère contenant 10 ppm de SO₂, la vitesse de corrosion est trois fois moindre pour les produits revêtus conformément à l'invention, que pour les produits galvanisés classiques.

De plus, la protection contre la corrosion offerte par le revêtement de l'invention est meilleure que celle des revêtements de zinc à teneur en aluminium comparable, mais ne comportant pas de couche intermédiaire d'alliage.



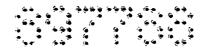
La présente invention a aussi trait à des procédés économiques par lesquels on peut obtenir le revêtement précité.

Selon un premier mode de réalisation d'un revêtement comportant une couche d'alliage Fe-Zn-Al contenant de O à 25 % de Fe et de 5 à 45 % d'Al, conformément à la présente invention, on dépose à la surface d'un produit en acier, une couche de zinc contenant au maximum 45 % d'aluminium et au maximum 25 % de fer et on soumet ensuite à une opération de diffusion, le produit ainsi revêtu.

Dans le cadre de ce premier mode de réalisation, la couche de revêtement à base de zinc peut être déposée par toute méthode connue, telle que galvanisation, simple ou double, dépôt électrolytique, dépôt sous vide ou autre.

Selon un autre mode de réalisation d'une couche d'alliage Fe-Zn-Al présentant la composition précitée, on immerge un produit en acier dans un bain de zinc fondu contenant de 3 à 7 % d'aluminium, on essore le dit produit à sa sortie du bain de revêtement, puis on le soumet à un traitement de diffusion par chauffage à une température comprise entre 350°C et 850°C, de façon à assurer la formation de la dite couche d'alliage Fe-Zn-Al à la surface du dit produit.

Selon encore un autre mode de réalisation d'une couche d'alliage Fe-Zn-Al contenant les quantités de fer et d'aluminium indiquées ci-dessus, on chauffe le produit en acier jusqu'à une
température comprise entre 470°C et 850°C et on l'introduit,
à cette température, dans un bain de zinc contenant au maximum 25 %, et de préférence de 3 à 7 % d'aluminium. La température élevée du produit provoque la formation, par diffusion,
de la couche d'alliage Fe-Zn-Al désirée.



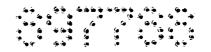
Selon une variante intéressante des modes de réalisation précédents, on soumet le produit sortant du bain à un refroidissement rapide, à une vitesse comprise entre 400°C/s et 200°C/s, pour former un dépôt à fleurage minimisé et à structure eutectique fine et homogène, et ensuite à un chauffage à une température comprise entre 350°C et 800°C.

Egalement selon un autre mode de réalisation du revêtement de l'invention, on immerge le produit dans un premier bain constitué essentiellement de zinc et contenant moins de 0,5 % d'aluminium, le dépôt obtenu après cette première immersion étant constitué d'une couche extérieure composée essentiellement de zinc et d'une couche interne composée essentiellement de Zn-Fe, puis on immerge le produit en acier ainsi revêtu dans un second bain de zinc contenant de 3 à 15 %, et de préférence de 3 à 7 % d'aluminium.

Les conditions de passage du produit dans le bain de zinc-aluminium peuvent être aisément réglées de façon à assurer la formation de la couche désirée de Fe-Zn-Al par diffusion de l'aluminium dans la couche sous-jacente de Zn-Fe.

Selon ce mode de réalisation, il peut néanmoins s'avérer nécessaire, sans sortir du cadre de l'invention, de soumettre le produit sortant du dit second bain à un traitement de diffusion, par exemple dans un four.

Toujours selon l'invention, on immerge le produit, pourvu au moins d'une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, dans un bain de zinc contenant de 3 à 10 % d'aluminium.



Dans le cadre des différents modes de réalisation d'un revêtement conforme à l'invention qui viennent d'être mentionnés, il
s'est en outre avéré intéressant d'ajouter à au moins un des
dits bains de zinc, au moins un constituant choisi parmi le Mg,
Si, Sn, Pb, Ni, Cr, Cu, Sb, Mischmetall, en une proportion ne
dépassant pas, au total, l % en poids du zinc.



Revendications.

1. Revêtement à base de fer-zinc-aluminium, caractérisé en ce qu'il se compose au moins d'une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al présentant la composition pondérale suivante :

Fe : 0 - 25 %, de préférence 5 - 15 %

A1 : 5 - 45 %,

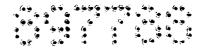
Zn : solde.

- 2. Revêtement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte, au dessus de la couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, une couche de zinc contenant de 3 à 10 % d'aluminium.
- 3. Revêtement conforme à l'une ou l'autre des revendications l et 2, caractérisé en ce qu'au moins une des dites couches contient au maximum l %, et de préférence au maximum 0,5 %, au total, d'au moins un constituant choisi parmi le Mg, Si, Sn, Pb, Ni, Cr, Cu, Sb, Mischmetall.
- 4. Procédé de réalisation d'un revêtement conforme à l'une ou l'autre des revendications l à 3, caractérisé en ce que, pour former une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, on dépose à la surface du produit à revêtir, une couche de zinc contenant au maximum 45 % d'aluminium et au maximum 25 % de fer et on soumet ensuite à une opération de diffusion le produit ainsi revêtu.
- 5. Procédé de réalisation d'un revêtement conforme à l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, pour former une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, on immerge le produit à revêtir dans un



bain de zinc fondu contenant de 3 à 7 % d'aluminium, on essore le dit produit à sa sortie du bain de revêtement, et on le soumet ensuite à un traitement de diffusion par chauffage à une température comprise entre 350°C et 850°C, de façon à assurer la formation de la dite couche d'alliage Fe-Zn-Al.

- 6. Procédé de réalisation d'un revêtement conforme à l'une ou l'autre des revendications l à 3, caractérisé en ce que, pour former une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, on chauffe le produit à revêtir jusqu'à une température comprise entre 470°C et 850°C, et on l'introduit, à cette température, dans un bain de zinc contenant au maximum 25 %, et de préférence de 3 à 7 % d'aluminium.
- 7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le produit sortant du bain de revêtement à un refroidissement rapide, à une vitesse comprise entre 400°C/s et 200°C/s, et en ce qu'on le réchauffe ensuite à une température comprise entre 350°C et 800°C.
- 8. Procédé de réalisation d'un revêtement conforme à l'une ou l'autre des revendications l à 3, caractérisé en ce que, pour former une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, on immerge le produit à revêtir dans un premier bain constitué essentiellement de zinc et contenant moins de 0,5 % d'aluminium, et on l'immerge ensuite dans un second bain de zinc contenant de 3 à 15 %, et de préférence de 3 à 7 % d'aluminium, cette seconde immersion pouvant être suivie d'un traitement de diffusion.
- 9. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que l'on immerge le produit, pourvu au moins d'une couche constituée principalement de composés intermétalliques Fe-Zn-Al, dans un bain de zinc contenant de 3 à 10 %



d'aluminium.

10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que l'on ajoute à au moins un bain de zinc, au moins un constituant choisi parmi le Mg, Si, Sn, Pb, Ni, Cr, Cu, Sb, Mischmetall, en une proportion ne dépassant pas, au total, 1 % en poids du zinc.

LIEGE, le 20 septembre 1983.

L. LACASSE,