

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 698 671 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
01.10.1997 Bulletin 1997/40

(51) Int Cl.⁶: **C23C 2/02, C23C 2/12**

(21) Numéro de dépôt: **95401090.6**

(22) Date de dépôt: **11.05.1995**

(54) **Procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une pièce, notamment d'une bande, en acier contenant au moins 0,1% en poids de manganèse, notamment en acier inoxydable et/ou allié**

Verfahren zur Feuertauchbad-Aluminium eines Stahlbandes, enthaltend mindestens 0,1% Mangan, insbesondere rostfreies und/oder legiertes Stahl

Method of hot dip aluminium coating of a steel strip, containing at least 0,1% of manganese, especially stainless and/or alloyed steel

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

(30) Priorité: **19.05.1994 FR 9406239**

(43) Date de publication de la demande:
28.02.1996 Bulletin 1996/09

(73) Titulaire: **SOLLAC S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Godin, Jean-Pierre**
F-60180 Nogent sur Oise (FR)
• **Guesdon, Philippe**
F-75018 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger**
TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR
SACILOR),
Immeuble " La Pacific ",
11/13 Cours Valmy - La Défense 7,
TSA 10001
92070 Paris La Défense Cédex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 467 749 AU-B- 24 455
FR-A- 2 086 302 GB-A- 676 198
GB-A- 2 001 105 US-A- 4 210 097

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 17 (C-675) ,16 Janvier 1990 & JP-A-01 259153 (NIPPON STEEL CORP) 16 Octobre 1989,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5 no. 106 (C-062) ,10 Juillet 1981 & JP-A-56 047554 (NISSIN STEEL) 30 Avril 1981,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9 no. 5 (C-260) ,10 Janvier 1985 & JP-A-59 157266 (KAWASAKI SEITETSU) 6 Septembre 1984,**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 698 671 B1

Description

La présente invention est relative à un procédé de revêtement d'aluminium ou d'alliages d'aluminium par trempé à chaud d'une pièce, notamment d'une bande, en acier contenant au moins 0,1% en poids de manganèse, notamment en acier inoxydable et/ou allié.

D'une manière générale, pour procéder à un revêtement métallique au trempé d'une pièce en acier, on prépare la pièce à revêtir et on la trempe dans un bain de revêtement, c'est à dire ici un bain de métal fondu.

La préparation de ladite pièce comporte généralement un certain nombre de traitements successifs.

Ainsi par exemple, pour préparer ladite pièce, on nettoie sa surface, on la chauffe, puis on la refroidit.

Le nettoyage de la surface peut être notamment réalisé par traitement chimique de dégraissage, ou par traitement physique, et/ou par traitement thermique appelé préchauffage.

Le chauffage est destiné à recristalliser l'acier qui compose la pièce ; il est ainsi effectué pendant une durée et selon un profil de température déterminant pour les propriétés mécaniques de ladite pièce.

Le refroidissement est destiné à ramener la température de la pièce à une température proche de celle du bain de métal fondu ; elle est généralement conduite sous jet de gaz froid.

Lorsque le revêtement est à base d'aluminium et que les pièces à revêtir sont en acier inoxydable et/ou allié, notamment contenant au moins 0,1 % de manganèse, il est connu de réaliser la préparation de la pièce, en particulier les dernières étapes comme le chauffage et le refroidissement, sous une atmosphère réductrice, notamment contenant de l'hydrogène.

En effet, la pièce à revêtir présente en surface des traces d'oxydes des éléments d'alliages dudit acier inoxydable et/ou allié ; le traitement de nettoyage, en particulier lorsqu'il est réalisé par préchauffage, oxyde encore davantage ladite surface ; il est connu que ces oxydes, et en particulier les oxydes de chrome, peuvent empêcher le métal fondu du bain de mouiller convenablement la surface de la bande au moment du trempé, ce qui est préjudiciable à la qualité du revêtement obtenu, notamment au niveau de son adhérence à la pièce et de son homogénéité géométrique.

Cette disposition concernant l'atmosphère des traitements de préparation est donc utile pour réduire les oxydes des éléments d'alliages de l'acier, notamment de chrome, qui se trouvent à la surface de la pièce à revêtir et pour améliorer sensiblement la qualité du revêtement au trempé, notamment au niveau de son adhérence à la pièce et de son homogénéité géométrique.

Ainsi, il est connu d'utiliser de l'hydrogène en fortes proportions dans l'atmosphère de refroidissement et de chauffage pour réduire, à la surface de la pièce à revêtir, les oxydes initialement présents ou qui se sont formés lors des traitements précédents de la préparation ; mais l'utilisation d'hydrogène présente de graves inconvé-

nients économiques et de sécurité.

Le brevet français n°2 664 617 déposé le 16/07/90 aux noms des Sociétés SOLLAC et UGINE S.A. décrit un tel procédé et présente l'avantage, par rapport aux procédés de l'art antérieur, d'éviter l'utilisation d'atmosphères réductrices contenant de fortes proportions d'hydrogène, lors de la préparation d'une pièce à revêtir, en particulier au moment du refroidissement.

Ce document décrit un procédé de préparation pour le revêtement d'aluminium au trempé d'une bande d'acier inoxydable dans lequel on préchauffe ladite bande dans une atmosphère non oxydante à une température plus basse que dans l'art antérieur, on chauffe ladite bande dans une atmosphère non oxydante, pouvant être réductrice et contenir de l'hydrogène, et on refroidit ladite bande dans une atmosphère non réactive, comme de l'azote, et pouvant contenir de l'hydrogène.

Ainsi, grâce à une température plus basse et une atmosphère non oxydante au préchauffage, on limite la formation d'oxydes à la surface de la bande et on peut avantageusement effectuer les traitements ultérieurs sous des atmosphères moins réductrices, donc contenant moins d'hydrogène que celles couramment utilisées auparavant, tout en obtenant un revêtement d'aluminium de bonne qualité, en particulier de bonne adhérence et de bonne homogénéité.

Néanmoins, dans ce procédé, la contrepartie de la température plus basse et de l'atmosphère non oxydante du préchauffage peut être une diminution de la qualité du nettoyage, en particulier lorsque des corps encrassant la surface de la pièce, notamment des corps gras, ne sont pas totalement décomposés dans ces nouvelles conditions de préchauffage.

Il peut être également nécessaire de prolonger la durée du traitement de préchauffage pour obtenir une qualité suffisante du nettoyage, mais cet allongement de la durée du traitement est préjudiciable à la productivité.

Par ailleurs, notamment pour les traitements de chauffage et de refroidissement, il reste souvent nécessaire d'utiliser de l'hydrogène, bien qu'évidemment en plus faibles proportions qu'auparavant ; on n'a donc pas totalement supprimé les inconvénients liés à l'utilisation d'hydrogène, et qui concernent la sécurité et le coût des installations.

L'invention a pour but d'éviter l'utilisation d'hydrogène lors de la préparation d'une pièce, notamment d'une bande, en acier inoxydable et/ou allié contenant au moins 0,1 % de manganèse pour un revêtement au trempé d'aluminium ou d'alliages d'aluminium.

L'invention a également pour but de faciliter la conduite des traitements de préparation d'une telle bande, et en particulier d'assurer à la fois la qualité du nettoyage et la productivité.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de revêtement d'aluminium ou d'alliage d'aluminium par trempé à chaud d'une pièce, notamment d'une bande, en acier contenant au moins 0,1% en poids de manga-

nèse, notamment en acier inoxydable et/ou allié, dans lequel on prépare la bande avant le revêtement suivant une séquence de traitements thermiques effectués sous atmosphère contrôlée puis on trempe la bande dans un bain d'aluminium ou d'alliage d'aluminium fondu, caractérisé en ce que lesdites atmosphères sont toutes non réductrices.

Le procédé suivant l'invention peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les concentrations en hydrogène des atmosphères desdits traitements thermiques sont toutes inférieures ou égales à 1 %,
- lorsque ladite séquence de traitements comporte un chauffage et un refroidissement, les atmosphères de chauffage et de refroidissement contiennent au moins 99 % d'azote.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail en regard de la figure annexée, qui représente une vue schématique d'une installation de préparation et d'une installation de revêtement au trempé en continu d'une bande métallique.

Comme représenté à la Figure unique, l'installation de préparation en continu désignée dans son ensemble par la référence **1** comprend :

- un four de préchauffage **2**,
- un four de traitement thermique **3**,
- une chambre de refroidissement **4**,

Ladite installation de préparation est installée en amont d'une installation de revêtement au trempé désignée dans son ensemble par la référence **5**; elle comporte des rouleaux-support de bande **17** répartis dans toute l'installation et qui définissent le chemin de bande.

L'installation de revêtement au trempé **5** est connue par elle-même et ne sera pas décrite ici en détail; d'une manière classique, elle comporte un récipient de trempage contenant le bain **6** de revêtement, composé d'aluminium ou d'alliage d'aluminium en fusion, et des éjecteurs d'essorage **7**.

Le four de préchauffage **2** est un four à flamme directe comportant une entrée d'air **8**, des rampes de brûleurs **9** disposées de part et d'autre du chemin de bande, et une cheminée **10** d'évacuation des gaz, en particulier de combustion; le four de préchauffage **2** comporte encore une entrée de bande **11** et une sortie de bande **12** débouchant directement dans le four de traitement thermique **3**.

Le four de traitement thermique **3** est à tubes radiants et à atmosphère contrôlée, en particulier par une entrée de gaz de traitement **13**; sa sortie débouche directement dans la chambre de refroidissement **4**.

La chambre de refroidissement **4** est dotée de rampes d'éjecteurs de gaz de refroidissement **14** disposées de part et d'autre du chemin de bande, dont les éjecteurs sont orientés vers le chemin de bande; la cham-

bre de refroidissement **4** est également dotée d'une cheminée d'évacuation des gaz **15** et débouche par un canal de sortie de bande **16** sous le niveau de la surface libre du métal liquide **6** de l'installation de revêtement **5**.

L'installation de préparation comporte également des moyens de mesure de température de l'atmosphère et de la bande, des moyens de mesure des points de rosée et de contrôle du taux d'humidité, qui sont installés dans le four de préchauffage **2**, le four de traitement thermique **3**, et la chambre de refroidissement **4**; ces moyens sont connus en eux-mêmes et ne sont pas représentés ici.

Les rampes d'éjecteurs de gaz de refroidissement **14** et l'entrée de gaz de traitement **13** sont reliés à des moyens d'alimentation en gaz qui ne sont pas représentés ici.

Afin de procéder au revêtement au trempé d'une bande B d'acier inoxydable et/ou allié contenant au moins 0,1% de manganèse, on prépare ladite bande selon la séquence suivante :

- on préchauffe ladite bande entre les rampes de brûleurs **9** du four de préchauffage **2** alimenté en excès d'au moins **2** % de carburant par rapport aux conditions stoechiométriques de combustion dans une atmosphère non oxydante dont la température est généralement située entre 800°C et 1300°C; de cette manière, la température de la bande à la sortie du four de préchauffage **2** est supérieure à la température de décomposition des corps encrassant la surface de la bande, notamment des corps gras, et généralement située entre 500°C et 700°C; la surface de ladite bande est alors complètement nettoyée.
- on traite thermiquement ladite bande dans le four de traitement thermique **3** pendant une durée suffisante pour que la température mesurée de ladite bande à la sortie du four de traitement thermique **3** soit supérieure à la température de recristallisation de l'acier inoxydable et/ou allié de la bande, c'est à dire en général comprise entre 750°C et 950°C, et pour obtenir les propriétés mécaniques requises de la bande; on établit donc la température de l'atmosphère du four de traitement thermique entre 850°C et 1000°C et, par ailleurs, son point de rosée entre -45°C et -25°C.

On effectue ledit traitement thermique sous une atmosphère non réductrice; grâce au moyen d'alimentation en gaz, on injecte dans le four de traitement thermique **3** par l'entrée de gaz **13** un gaz de traitement non réducteur, ici de l'azote contenant moins de 0,1% d'hydrogène, à un débit tel que ledit four **3** soit en surpression par rapport au four de préchauffage **2** et à la chambre de refroidissement **4**.

Sans se départir de l'invention, il est possible d'utiliser comme gaz de traitement de l'azote contenant jusqu'à 1% d'hydrogène; même à ces concentrations, l'utilisa-

tion d'hydrogène ne présente en effet aucun inconvénient quant à la sécurité et au coût des installations.

- on refroidit ladite bande entre les rampes d'éjecteurs de gaz de refroidissement **14** dans la chambre de refroidissement **4** sous une atmosphère non réductrice ; grâce aux moyens d'alimentation en gaz, on alimente en effet les rampes **14** en gaz de refroidissement non réducteur, ici de l'azote à température ambiante contenant moins de 0,1 % d'hydrogène, à un débit tel que la température mesurée de la bande à la sortie de ladite chambre **4** soit proche de celle du bain de métal fondu **6**, c'est à dire en général comprise entre 670°C et 700°C ; on règle le point de rosée entre -30°C et -15°C.

Les gaz de refroidissement et, en partie, de traitement s'évacuent par la cheminée d'évacuation **15** ; l'autre partie des gaz de traitement s'évacue par la cheminée d'évacuation **10** du four de préchauffage **2**. La bande ressort de l'installation de préparation **1** par le canal de sortie **16** de la chambre de refroidissement **4** et trempe donc immédiatement dans le bain de métal liquide **6** de l'installation de revêtement **5**.

Ainsi, lors de la préparation de la bande pour le revêtement, puisqu'il n'y a pas de température limite supérieure de préchauffage, on peut avantageusement procéder à une température plus élevée pour assurer à la fois la qualité du nettoyage et une bonne productivité.

Ainsi également, lors de la préparation de la bande pour le revêtement, on évite totalement l'utilisation d'hydrogène et les inconvénients liés à son utilisation, aux plans de la sécurité et des coûts.

La conduite des traitements de préparation de la bande pour le revêtement au trempé est largement facilitée.

Après la préparation de la bande, on procède ensuite au revêtement au trempé de la bande selon un procédé connu en lui-même qui n'est pas décrit ici en détail ; on règle en particulier les éjecteurs d'essorage **7** pour obtenir l'épaisseur de revêtement souhaitée, par exemple de environ vingt micromètres.

La Demanderesse a constaté avec surprise que, alors que les traitements de préparation de la bande ont tous été conduits quasiment en absence d'hydrogène et en atmosphère non réductrice, le revêtement d'aluminium ou d'alliage d'aluminium réalisé au trempé selon des méthodes connues par ailleurs présente une bonne homogénéité géométrique et une bonne adhérence sur la bande B d'acier inoxydable et/ou allié à condition que ledit acier contienne au moins 0,1 % de manganèse ; ce résultat est d'autant plus surprenant que les conditions de préparation ne sont aptes ni à empêcher totalement la formation d'oxydes, ni même à les réduire à la surface de la bande.

Exemple 1 :

On prend un bande d'acier allié d'épaisseur 1 mm dont la teneur en manganèse est de **0,178 %**.

Les autres éléments d'alliage sont notamment : **Si : 0,37 % - Cr : 0,84 % - Al : 0,9 % - Ti : 0,32 % - Nb : 0,21 %**.

En utilisant l'installation décrite ci-dessus, on procède selon l'invention dans les conditions suivantes de préparation et de revêtement :

- . Four de préchauffage **2** :
 - température de bande en sortie de four : **650°C**.
- . Four de chauffage **3** :
 - température de bande en sortie de four : **850°C**.
 - composition de l'atmosphère : Azote.
 - point de rosée : **-30°C**.
- . Chambre de refroidissement **4** :
 - température de bande en sortie de chambre : **680°C**.
 - composition de l'atmosphère : Azote.
 - point de rosée : **-25°C**.
- . Bain de revêtement **6** :
 - composition : Al : **87,6 %** - Si : **9,1 %** - Fe : **3,3 %**.
 - durée d'immersion : 3 s.

On règle les éjecteurs d'essorage **7** pour charger la bande de 120g/m² environ en double face d'un revêtement qui présente la composition suivante : Al : **86,8 %** - Si : **6 %** - Fe : **7,2 %**.

On mesure ensuite l'adhérence et l'homogénéité en épaisseur du revêtement par les méthodes suivantes :

- Test d'adhérence normalisé **ASTM n° A 463 488** : la méthode consiste au pliage à 180°C d'un échantillon de bande revêtue selon un diamètre correspondant à deux fois l'épaisseur de l'échantillon ; le test est positif si aucun écaillage du revêtement ne peut être décelé après pliage.

Les tests d'adhérence effectués sur des échantillons de la bande, ainsi préparée et revêtue selon l'invention, sont positifs.

- Mesure d'épaisseur ou de charge de revêtement selon la norme **ASTM n° A 428-99** : la méthode est basée sur la mesure de poids de plusieurs échantillons avant et après décapage chimique du revê-

tement.

Les mesures de charge effectuées sur trois échantillons de la bande, ainsi préparée et revêtue selon l'invention, donnent comme résultats : **120 g/m² ; 123 g/m² ; 121 g/m² ...** et correspondent à une bonne homogénéité.

Exemple 2 :

On prend un bande d'acier inoxydable **F17T** d'épaisseur **1,4 mm** dont la teneur en manganèse est de **0,45 %**.

Les autres éléments d'alliage sont notamment : Cr : 17,7 % - Si : 0,44 % - Ti : 0,29 % - Nb : 0,62 %.

En utilisant l'installation décrite ci-dessus, on procède selon l'invention dans les mêmes conditions de préparation et de revêtement que dans l'exemple 1.

On règle les éjecteurs d'essorage **7** pour charger la bande de 120 g/m² environ en double face d'un revêtement qui présente la composition suivante : Al : **86,8 % - Si : 6 % - Fe : 7,2 %**.

On mesure ensuite l'adhérence et l'homogénéité en épaisseur du revêtement par les mêmes méthodes que dans l'exemple 1 :

- Les tests d'adhérence effectués sur des échantillons de la bande, ainsi préparée et revêtue selon l'invention, sont positifs.
- Les mesures de charge effectuées sur trois échantillons de la bande, ainsi préparée et revêtue selon l'invention, donnent comme résultats : **122 g/m² ; 124 g/m² ; 121 g/m² ...** et correspondent à une bonne homogénéité.

Revendications

1. Procédé de revêtement par trempé à chaud d'une pièce, notamment d'une bande, en acier contenant au moins 0,1% en poids de manganèse, notamment en acier inoxydable et/ou allié, dans lequel on prépare la bande avant le revêtement suivant une séquence de traitements thermiques effectués sous atmosphère contrôlée puis on trempe la bande dans un bain d'aluminium ou d'alliage d'aluminium fondu, caractérisé en ce que les atmosphères desdits traitements sont toutes non réductrices.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les concentrations en hydrogène des atmosphères desdits traitements thermiques sont toutes inférieures ou égales à 1 %.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que, lorsque ladite séquence de traitements thermiques comporte un chauffage et un refroidissement, les atmosphères de

chauffage et de refroidissement contiennent au moins **99 % d'azote**.

5 Claims

1. Process for the hot-dip coating of a workpiece, in particular of a strip made of steel containing at least 0.1% by weight of manganese, in particular a stainless and/or alloyed steel, in which the strip is prepared before coating according to a sequence of heat treatments carried out in a controlled atmosphere and then the strip is dipped into a bath of molten aluminium or aluminium alloy, characterized in that the atmospheres for the said treatments are all non-reducing atmospheres.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the hydrogen concentrations in the atmospheres for the said heat treatments are all less than or equal to 1%.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, characterized in that, when the said sequence of heat treatments includes a heating step and a cooling step, the heating and cooling atmospheres contain at least 99% of nitrogen.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Heissbadbeschichtung eines Gegenstandes, insbesondere eines Stahlbandes, das wenigstens 0,1 Gew.% Mangan enthält, insbesondere rostfreier und/oder legierter Stahl, bei dem vor der Beschichtung das Band mit einer Reihe von thermischen Behandlungen vorbehandelt wird, die in gesteuerten Atmosphären durchgeführt werden, wonach das Band in ein Schmelzbad aus Aluminium oder Aluminiumlegierung eingetaucht wird, dadurch gekennzeichnet, dass alle Behandlungen in nicht-reduzierenden Atmosphären durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffkonzentrationen der Atmosphären der thermischen Behandlungen kleiner oder gleich 1 % sind.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn die Reihe von thermischen Behandlungen eine Erwärmung oder eine Abkühlung enthält, die Atmosphären der Erwärmung und der Abkühlung wenigstens 99 % Stickstoff enthalten.

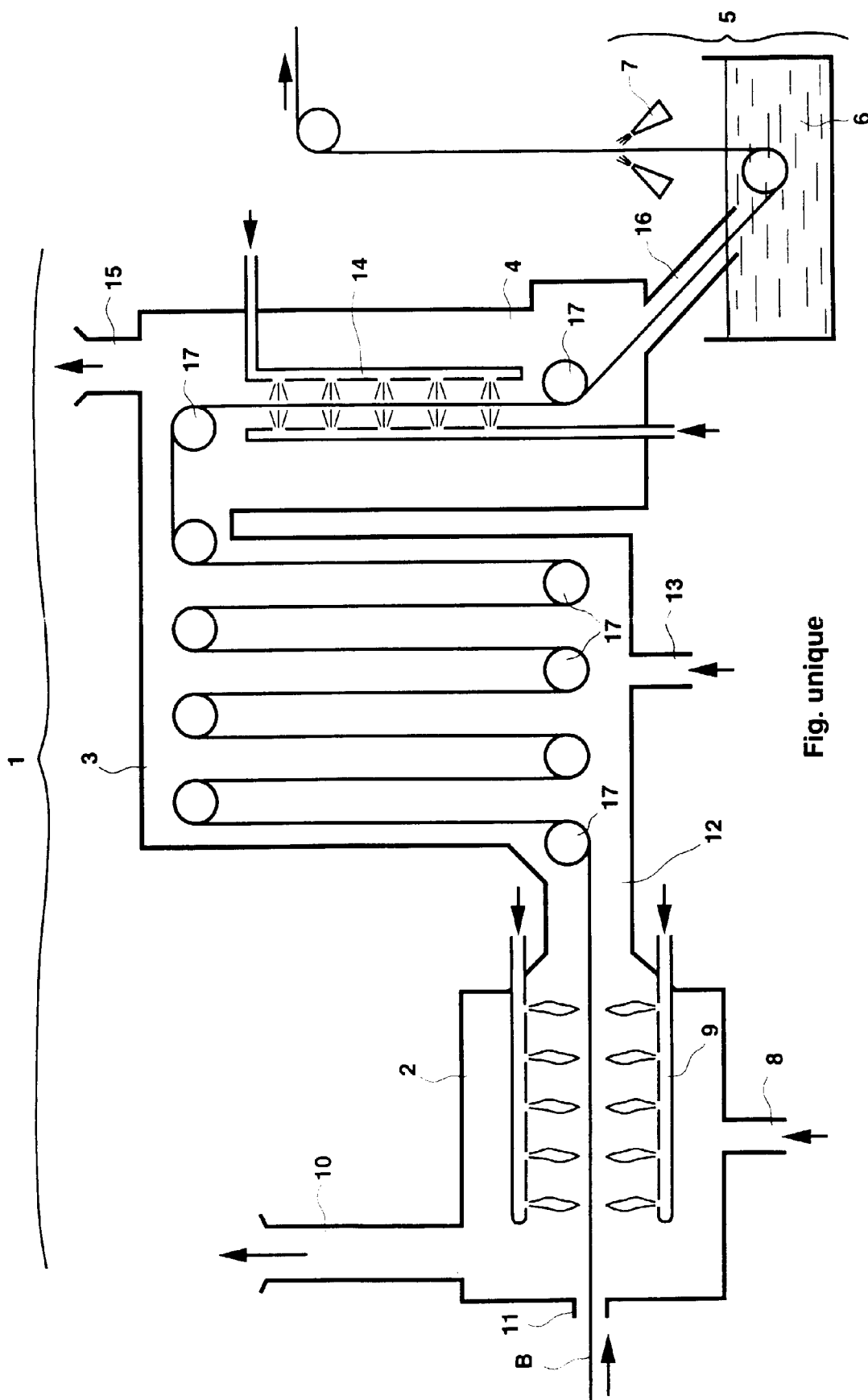


Fig. unique