(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 467 749 A1**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91401890.8**

(51) Int. Cl.^{5} : **C23C 2/12**

(22) Date de dépôt : **08.07.91**

(30) Priorité : **16.07.90 FR 9009048**

(43) Date de publication de la demande :
22.01.92 Bulletin 92/04

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

(71) Demandeur : **SOLLAC**
Immeuble Elysées La Défense, 29 Le Parvis
F-92800 PUTEAUX (FR)
Demandeur : **UGINE ACIERS DE CHATILLON ET GUEUGNON**
La Défense 9, 4 Place de la Pyramide
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur : **Buscarlet Eric**
110 Route de l'Etang
F-78750 Mareil-Marly (FR)

Inventeur : **Brun,Charles**
Domaine du Bois Saint Denis 4 Avenue de Nemours
F-Chantilly (FR)
Inventeur : **Quantin,Danielle**
5 Parc du Château
F-60160 Montataire (FR)
Inventeur : **Hennechart Jean-Paul**
2 Rue Charles de Gaulle
F-08210 Mouzon (FR)
Inventeur : **Mantel Marc**
31 Rue Félie Chantemps Le Bois Fleuri
F-73200 Albertville (FR)
Inventeur : **De Veyrac Patrice**
7 Allée des Gardes Royales
F-78000 Versailles (FR)
Inventeur : **Baroux Bernard**
Epagny-Charafine
F-74410 Saint Jorioz (FR)

(74) Mandataire : **Lanceplaine, Jean-Claude et al**
CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

(54) Procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une bande d'acier et bande d'acier obtenue par ce procédé.

(57) L'invention a pour objet un procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une bande d'acier, notamment d'acier inoxydable ferritique, dans lequel on préchauffe la bande jusqu'à une température inférieure à 500°C dans une première atmosphère non oxydante contenant une quantité d'oxygène inférieure à 3%, on chauffe ladite bande jusqu'à une température inférieure à 950°C dans une deuxième atmosphère non oxydante, puis, on amène ladite bande dans une atmosphère (3, 4) non réactive à la température de revêtement, et enfin on trempe ladite bande dans un bain de revêtement.

EP 0 467 749 A1

La présente invention concerne un procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une bande d'acier notamment d'acier inoxydable ferritique.

La présente invention concerne également une bande d'acier réalisée par un tel procédé.

On connait dans le EP-A-0 246 418 un procédé d'aluminiage par trempé à chaud d'une bande d'acier inoxydable ferritique dans lequel on préchauffe la bande jusqu'à environ 677° C pour nettoyer sa surface et on chauffe cette bande au-dessus de 843° C dans une atmosphère réductrice.

Ensuite, on refroidit la bande dans une atmosphère contenant au moins 95% d'hydrogène puis, en évitant tout contact avec l'air ambiant, on trempe ladite bande dans un bain d'aluminium liquide et on l'essore.

Ce procédé connu présente plusieurs inconvénients.

Tout d'abord, le préchauffage oxyde fortement la surface de la bande, ce qui conduit à faire passer celle-ci dans une atmosphère d'hydrogène pour réduire les oxydes formés à sa surface.

Ce procédé s'applique notamment au revêtement d'aluminium pur.

Or, au contact de l'acier, l'aluminium, lorsqu'il est pur, se combine au fer pour former un alliage fer-aluminium fragile ce qui limite l'aptitude à la déformation de la couche de revêtement et les propriétés d'emploi des bandes d'acier ainsi revêtues.

La présente invention, a pour but de remédier à ces inconvénients, d'une part en évitant d'utiliser un gaz contenant au moins 95% d'hydrogène, et d'autre part, en permettant de réaliser des revêtements avec un alliage aluminium-silicium.

En effet, la présence de silicium dans le bain de revêtement permet de contrôler la formation de l'alliage fer-aluminium fragile.

La présente invention a donc pour objet un procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une bande d'acier notamment d'acier inoxydable ferritique, caractérisé en ce que :

- on préchauffe la bande jusqu'à une température inférieure à 500° C dans une première atmosphère non oxydante,
- on chauffe ladite bande jusqu'à une température inférieure à 950°C dans une deuxième atmosphère non oxydante,
- puis, on amène ladite bande dans une atmosphère non réactive à la température de revêtement,
- et enfin on trempe ladite bande dans un bain de revêtement.

Selon d'autres caractéristiques :

- ladite première atmosphère non oxydante contient moins de 3% d'oxygène,
- ladite deuxième atmosphère non oxydante a un point de rosée inférieur à - 40°C et de préférence inférieur à - 50°C,
- ladite atmosphère non réactive est de l'azote,
- ladite atmosphère non réactive est un mélange azote-hydrogène,
- l'azote contient moins de 20ppm d'oxygène et a un point de rosée inférieur à - 60°C,
- l'hydrogène contient moins de 10ppm d'oxygène et a un point de rosée inférieur à - 60°C,
- le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande dans ladite première atmosphère non oxydante est inférieur à 60 secondes et de préférence inférieur à 45 secondes,
- ladite deuxième atmosphère non oxydante est contenue dans une première zone formée par un four laboratoire et dans une deuxième zone formée par un four de maintien,
- le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande dans le four laboratoire est inférieur à 120 secondes et de préférence inférieur à 90 secondes,
- le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande (8) dans le four de maintien est inférieur à 220 secondes et de préférence inférieur à 190 secondes,
- ledit bain de revêtement est de l'aluminium,
- ledit bain de revêtement est un mélange d'aluminium et de silicium contenant au plus 11% en poids de silicium.

L'invention a également pour objet une bande d'acier réalisée par le procédé mentionné ci-dessus.

De préférence, la bande d'acier est une bande d'acier inoxydable ferritique contenant au moins 4% en poids et au plus 25% en poids de chrome.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail en regard des figures annexées, sur lesquelles :

- la Fig. 1 est une vue schématique d'une installation de revêtement en continu pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention,
- la Fig. 2 représente des courbes caractéristiques d'une mesure en spectromètrie de décharge luminescence (SDL) donnant les quantités relatives de l'élément oxygène détectées en surface sur différentes températures T sous une première atmosphère non oxydante.

Comme représenté sur la figure 1, l'installation de revêtement en continu comprend :

- un four de préchauffage 1,

– un four laboratoire 2,
– un four de maintien 3,
– une zone de refroidissement 4,
– une goulotte 5,
– un bain 6 de métal liquide de revêtement,
– et des buses d'essorage 7.

La bande d'acier 8, notamment d'acier inoxydable ferritique, pénètre dans l'installation par le four de préchauffage 1, dans lequel l'atmosphère est une première atmosphère non oxydante contenant moins de 3% d'oxygène.

A la sortie de ce four de préchauffage, la température de la bande 8 est inférieure à 500°C et de préférence égale à 460°C, le temps de séjour d'une portion quelconque de ladite bande dans ce four de préchauffage est inférieur à 60 secondes et de préférence inférieure à 45 secondes.

Ensuite, la bande 8 traverse le four laboratoire 2, puis est déviée par un rouleau 9 pour pénétrer dans le four de maintien 3 où elle circule en quinconce autour des rouleaux 10.

L'atmosphère qui règne dans le four laboratoire 2 et dans le four de maintien 3 est constituée par une seconde atmosphère non oxydante et cette atmosphère est réglée pour avoir, en tout point, un point de rosée inférieur à - 40°C et de préférence inférieur à -50°C.

A la sortie du four laboratoire 2, la température de la bande 8 est inférieure à 950°C et de préférence égale à 900°C, le temps de séjour d'une portion quelconque de ladite bande dans ce four est inférieur à 120 secondes et de préférence inférieur à 90 secondes.

Dans le four de maintien 3, la température de la bande 8 est maintenue à une température inférieure à 950°C et de préférence égale à 900°C, le temps de séjour d'une portion quelconque de ladite bande dans ce four de maintien est inférieure à 220 secondes et de préférence inférieur à 190 secondes.

A la sortie du four de maintien 3, la bande 8 pénètre dans la zone de refroidissement 4, puis est déviée par un rouleau 11 pour traverser la goulotte 5 et pour plonger dans le bain 6 de métal de revêtement.

Ensuite, après être déviée par un rouleau 12, la bande 8 est essorée par du gaz soufflé à travers les buses 7 et évacuée.

Dans la zone de refroidissement 4, l'atmosphère non réactive est composée d'un mélange d'azote et d'hydrogène et la température de la bande est amenée à une valeur voisine de la température du bain 6 de métal de revêtement, de préférence comprise entre 660°C et 730°C.

Dans la goulotte 5, la température de la bande 8 ne varie pratiquement pas et l'atmosphère de ladite goulotte est soit un mélange d'azote et d'hydrogène, soit de l'azote pur.

L'azote utilisé pour réaliser le mélange d'azote et d'hydrogène ou pour constituer l'atmosphère de la goulotte 5, contient moins de 20ppm d'oxygène et a un point de rosée inférieur à - 60°C.

L'hydrogène utilisé pour réaliser le mélange d'azote et d'hydrogène a une teneur en oxygène inférieure à 10ppm et un point de rosée inférieur à - 60°C.

Etant donné les réglages des atmosphères indiquées ci-dessus, la surface de la bande n'est pas oxydée à l'entrée de la zone de refroidissement.

De manière remarquable, comme il est mis en évidence sur la figure 2, la quantité de l'élément oxygène détectée en surface sur différentes bandes d'acier ayant été préchauffées à différentes températures T dans le four de préchauffage 1, augmente de façon conséquente lorsque la température desdites bandes testées dépasse 500°C.

Dans les caractéristiques SDL, l'intensité lumineuse est proportionnelle à la quantité d'oxygène contenue en surface dans la bande d'acier, le temps d'érosion étant lié à l'épaisseur de la couche analysée.

On remarque que la quantité d'oxygène en surface pour deux températures T = 400°C et T = 500°C est de même ordre de grandeur, alors que la quantité d'oxygène est relativement élevée pour la température T = 600°C.

Lorsque la température de la bande dans le four de préchauffe 1 est maintenue à environ 500°C, il n'est pas nécessaire de maintenir une atmosphère d'hydrogène dans la zone de refroidissement et dans la goulotte.

Le bain 6 de métal de refroidissement est un mélange d'aluminium et de silicium contenant jusqu'à environ 11% de silicium en poids.

A titre d'exemple, une première bande d'acier inoxydable ferritique a été revêtue par trempé dans un bain d'aluminium presque pur dans les conditions suivantes :

. Four de préchauffage 1 :

- température d'ambiance : 814° C
- température de la bande en sortie du four : 437° C
- teneur en oxygène de l'atmosphère : < 2%

. Four Laboratoire 2 et four de maintien 3 :
- température de bande en sortie : 857° C
- atmosphère : azote 40%
  hydrogène 60%
- Point de rosée -50° C

. Zone de refroidissement 4 et goulotte 5 :
- température de bande en sortie : 710° C
- atmosphère : Azote 100%

. Bain de revêtement 6 :

teneurs en aluminium : 96,92%
silicium : 0,18%
Fer : 2,9 %

La couche de revêtement obtenue à un poids au mètre carré de 89 g/m² et la composition suivante :

Silicium : 1%
Fer : 19%
Aluminium : 80%

L'acier inoxydable ferritique qui constitue la bande et du type Al Si 409 et contient en poids :

C : 0,01% Cr : 11,5%
Si: 0,5 % Ti : 0,2 %

Un essai d'adhérence à m plis alternés réalisé sur cette bande a donné un résultat de 60. Ce chiffre caractérise l'adhérence du revêtement sur la bande, lorsqu'il est égal à 0, l'adhérence est mauvaise, lorsqu'il est égal à 100, l'adhérence est bonne.

Une deuxième bande d'acier inoxydable ferritique de même composition que la précédente a été revêtue par trempé dans un bain contenant un mélange d'aluminium et de silicium et dans les conditions suivantes :

. Four de préchauffage 1 :
- température d'ambiance 914° C
- température de bande en sortie du four 462° C
- teneur en oxygène de l'atmosphère < 2%

. Four Laboratoire 2 et four de maintien 3 :

- température de bande en sortie 845°C
- atmosphère : azote : 40%
  hydrogène : 60%
  point de rosée: -50°C

. Zône de refroidissement 4 et goulotte 5 :

- Température de bande en sortie : 711°C
- atmosphère : azote : 100%

. Bain de revêtement 6 :

teneurs en Aluminium : 87,6%
Silicium : 9,1%
Fer : 3,3%

La couche de revêtement obtenue ainsi a un poids au mètre carré de 118 g/m^2 et la composition suivante :

Aluminium : 86,8%
Silicium : 6%
Fer : 7,2%

L'essai d'adhérence à m plis alternés a donné un résultat de 80.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'éviter d'utiliser de l'hydrogène pur et permet également d'obtenir des couches de revêtement à forte teneur en silicium ayant un comportement à l'essai d'adhérence meilleur que celui obtenu avec des revêtements à très faible teneur en silicium.

Revendications

1. Procédé de revêtement d'aluminium par trempé à chaud d'une bande (8) d'acier, notamment d'acier inoxydable ferritique, caractérisé en ce que :
   – on préchauffe la bande (8) jusqu'à une température inférieure à 500°C dans une première atmosphère (1) non oxydante,
   – on chauffe ladite bande (8) jusqu'à une température inférieure à 950°C dans une deuxième atmosphère (2, 3) non oxydante,
   – puis, on amène ladite bande (8) dans une atmosphère (4) non réactive à la température de revêtement,
   – et enfin on trempe ladite bande (8) dans un bain de revêtement (6).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite première atmosphère (1) non oxydante contient moins de 3% d'oxygène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite deuxième atmosphère (2) non oxydante a un point de rosée inférieur à - 40°C et de préférence inférieur à - 50°C.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite atmosphère (3, 4) non réactive est de l'azote.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite atmosphère (3, 4) non réactive est un mélange d'azote-hydrogène.

6. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que l'azote contient moins de 20ppm d'oxygène et a un point de rosée inférieur à - 60°C.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxygène contient moins de 10ppm d'oxygène et a un point de rosée inférieur à - 60°C.

8. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande (8) dans ladite première atmosphère (1) non oxydante est inférieur à 60 secondes et de préférence inférieur à 45 secondes.

9. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite deuxième atmosphère non oxydante est contenue dans une première zone formée par un four laboratoire (2) et dans une deuxième zone formée par un four de maintien (3).

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande (8) dans le four laboratoire (2) est inférieur à 120 secondes et de préférence inférieur à 90 secondes.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le temps de séjour d'une portion quelconque de la bande (8) dans le four de maintien (3) est inférieur à 220 secondes et de préférence inférieur à 190 secondes.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit bain (6) de revêtement est de l'aluminium.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit bain (6) de revêtement est un mélange d'aluminium et de silicium contenant au plus 11% de silicium.

14. Bande d'acier, caractérisée en ce qu'elle est réalisée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Bande selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle est formée par une bande d'acier inoxydable ferritique contenant au moins 4% en poids et au plus 25% en poids de chrome.

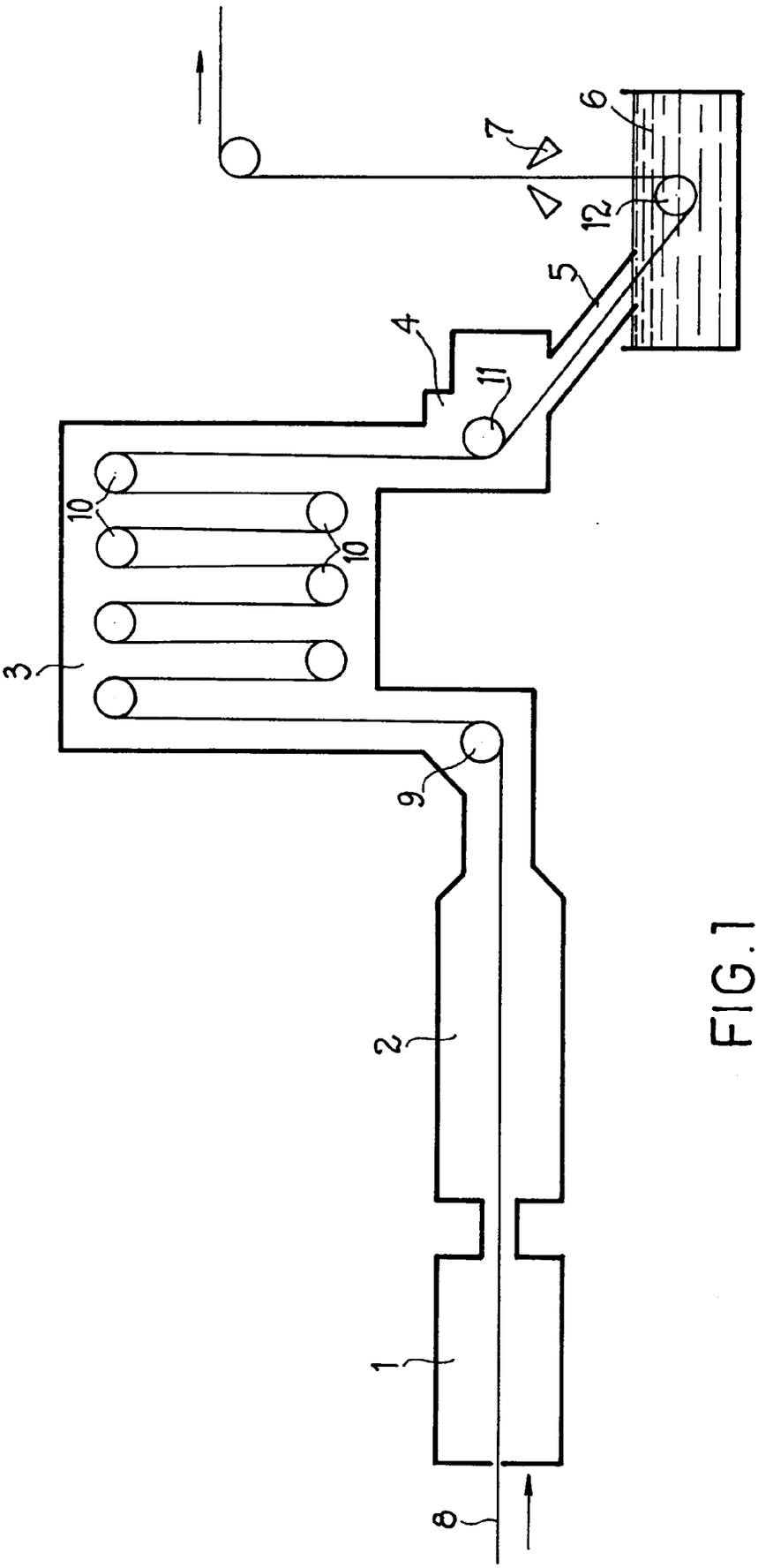
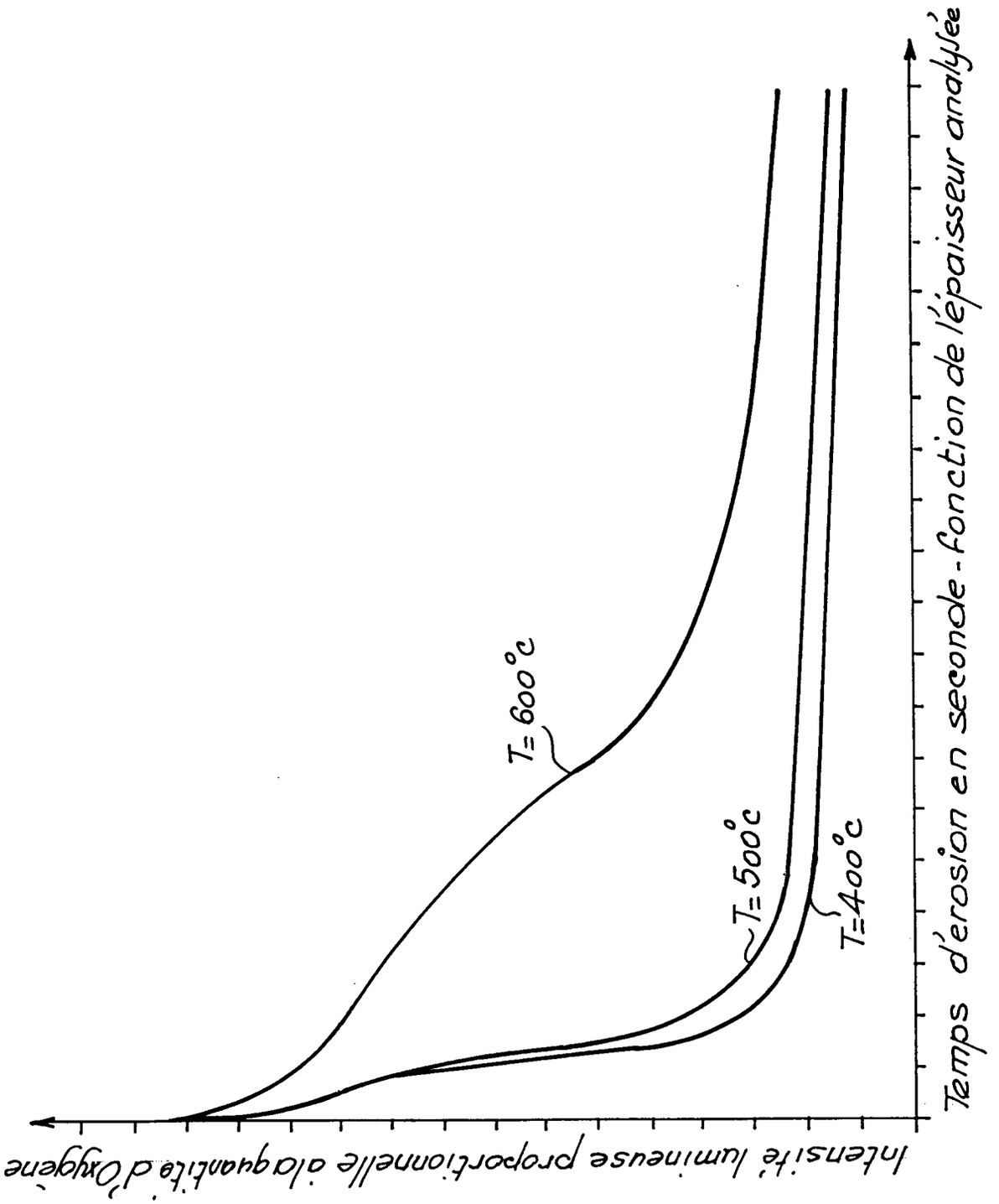


FIG.1

FIG.2


Intensité lumineuse proportionnelle à la quantité d'Oxygène
Temps d'érosion en seconde - fonction de l'épaisseur analysée
T= 600°c
T= 500°c
T=400°c

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 1890

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 356 783 (ARMCO) * Figures 1,2; revendications 1-21 *	1,2,12-15	C 23 C 2/12
A	US-A-4 591 395 (J.H. STEELE) * Revendications 1,6 *	1,14	
A	EP-A-0 134 143 (NIPPON STEEL) * Figures 1-4; revendications 1-8; exemples 1-3 *	1-7,9, 12,14	
A	US-A-4 053 663 (L.B. CALDWELL)		

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C 23 C

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	18-10-1991	ELSEN D.B.A.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)