

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 467 245

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21987

(54) Procédé pour l'amélioration de propriétés de surface des tôles en acier.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 D 5/02; B 05 D 1/02, 1/18; C 21 D 9/46.

(22) Date de dépôt..... 10 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grand-Duché de Luxembourg, 15 octobre 1979, n° 81.787.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

(71) Déposant : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN
DE METALLURGIE, association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk,
résidant en Belgique.

(72) Invention de : Vincent Leroy et Joseph Richelmi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Lemoine,
145, rue du Molinel, 59800 Lille.

La présente invention se rapporte à un procédé pour améliorer des propriétés de surface des tôles d'acier, et plus particulièrement pour diminuer leur tendance éventuelle au collage, au cours d'une mise sous forme de bobines à spires serrées.

Dans les applications susmentionnées, il est fait, comme on le sait, essentiellement usage de tôles minces laminées à froid, qui, pour pouvoir être utilisées dans des conditions à considérer comme satisfaisantes doivent 10 présenter une bonne aptitude à l'emboutissage sans grippage et une bonne adhérence aux produits de revêtement dont on les recouvre habituellement.

Une des phases de la séquence normale des opérations auxquelles on soumet ces tôles pour mener à bien 15 le procédé de recuit usuellement pratiqué après leur laminage à froid, est constituée par leur bobinage sous forme de bobines à spires serrées.

Or, il a été constaté qu'un phénomène de collage entre spires jointives se produisait et s'accentuait au 20 cours du recuit, phénomène spécialement marqué pour les tôles en acier LD, stabilisé à l'aluminium (dans ce dernier cas, dû à la nature effervescente de l'acier en surface, et à la valeur plus élevée de leur température de recuit).

Différentes méthodes ont déjà été proposées 25 pour réduire ce phénomène intempestif de collage. C'est

ainsi que par analogie avec ce qui se passe pour les tôles destinées à la fabrication du fer blanc, un prétraitement de dégraissage en solution de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ permet de limiter le collage. Ce dégraissage effectué par immersion ou aspersion sous un pH d'environ 12 conduit à la formation de H_4SiO_4 à partir du silicate de soude. L'acide silicique formé se transforme, au cours d'une phase de rinçage (par immersion ou aspersion) subséquente à pH = 7 en $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier produit est un microgel de silice, de dimension de l'ordre de 30 Å, permet d'éviter le collage des tôles ; il a été formé à partir d'une solution aqueuse vraie de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, lors de la variation du pH.

Un tel procédé présente toutefois l'inconvénient de nécessiter deux phases successives de dégraissage et de rinçage, la première étant assez onéreuse parce que généralement pratiquée sous électrolyse.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet de remédier, de façon plus complète et plus simple à l'inconvénient mentionné ci-dessus, en réalisant le gel de

3.-

silice en une seule opération à la place de deux, comme mentionné plus haut.

Selon la présente invention, il est proposé de réaliser le dépôt d'un microgel superficiel par un traitement 5 simple, en tirant profit des possibilités offertes par la chimie des solutions colloïdales inorganiques, et plus particulièrement par la "silice colloïdale", ce traitement étant effectué en une seule opération sur la tôle, par exemple par projection de la solution eau-silice colloïdale (sans passer par une solution 10 vraie, formant un gel de silice au cours d'un changement de pH concrétisant un processus en deux phases successives), immédiatement en aval du train de laminoir, à sa sortie de la dernière cage, juste avant la phase de bobinage. On profite de la chaleur sensible de la bande métallique pour éliminer l'eau physiquement 15 adsorbée par le colloïde, on recueille ainsi sur la bande un gel de silice colloïdale; quant à l'eau chimiquement fixée au colloïde, elle est maintenue au contact de celui-ci jusque et y compris le bobinage.

Le procédé, objet de la présente invention, est 20 essentiellement caractérisé en ce que, en aval d'un train de laminoir délivrant des tôles d'acier en bandes, et le plus près possible de la sortie de la dernière cage et juste avant l'opération de bobinage, on revêt une des faces de la tôle ou ses deux 25 faces d'un film d'un gel, à choisir parmi les solutions colloïdales inorganiques, et de préférence de la silice colloïdale, ce revêtement intéressant si possible, la totalité de la largeur de la bande. Le dépôt de ce film est généralement inférieur à 50 mg de $\text{SiO}_2/\text{m}^2 \times$ face; les valeurs les plus intéressantes sont de l'ordre de 10 mg de $\text{SiO}_2/\text{m}^2 \times$ face.

30 Il a été constaté qu'un tel dépôt de gel d'une solution colloïdale inorganique permet effectivement d'éviter le collage entre spires au cours du recuit en bobines serrées.

4.-

Il a également été observé que cette manière de procéder avait une action bénéfique sur la propreté superficielle de la tôle.

5 Cette action est due au potentiel oxydant (quoique limité) de l'eau chimiquement fixée au colloïde, et qui se dégage au cours de la montée en température lors du recuit, en emportant avec elle les résidus d'hydrocarbure, sous forme de CO ou de CO₂.

Le potentiel oxydant de cette eau peut être, de façon intéressante, ajusté à volonté, par dopage de la solution de silice colloïdale, par exemple par KMnO₄, ou par tout autre 10 agent oxydant, susceptible de se décomposer au cours du recuit.

15 Il a également été observé que les ségrégations en éléments d'alliages (Mn, Cr, P...) conduisant à des enrichissements en extrême surface étaient influencées par ce traitement. En particulier, on n'observe plus de différence entre rives et axe de bande en ce qui concerne les taux de ségrégation et la ré-partition de ces ségrégations; les enrichissements aux joints de grains ne sont par exemple plus observés en rives de bande.

20 De plus, il a été montré que le phénomène de graphitisation superficielle dû à une migration du carbone du volume vers la surface pouvait être inhibé par la présence du film de silice colloïdale.

25 Suivant l'invention, le revêtement de la bande par le gel, notamment de silice colloïdale peut être effectué de plusieurs manières intéressantes.

a. Suivant une première variante, le revêtement est réalisé par immersion de la bande dans la solution colloïdale de silice; dans ce cas, le séchage rapide de la bande est assuré par la chaleur sensible de la dite bande laminée à froid au sortir de la dernière cage du lamoir.

b. Suivant une deuxième variante du procédé de l'invention, par aspersion par gicleur ou de préférence par atomiseur, de la

5.-

solution colloïdale, la polycondensation des micelles s'effectuant au cours du séchage instantané de la bande dû à sa chaleur sensible.

En raison de la compacité de l'installation, le 5 dispositif peut être installé à la sortie du laminoir à froid et être conçu pour traiter une ou deux faces de la bande laminée.

Pour une vitesse de bande déterminée, la quantité de silice déposée dépendra des caractéristiques de gicleurs, de 10 la pression et de la concentration de la solution colloïdale.

Le fluide atomiseur peut être de l'air ou tout autre fluide gazeux, mais il doit permettre de réaliser un brouillard particulièrement fin de la solution colloïdale, de façon à faciliter le dégagement de l'eau physiquement liée au colloïde.

15 Avantageusement, la solution de silice colloïdale peut être préchauffée jusqu'à 100°C environ, de même que le gaz servant à l'atomisation du colloïde.

Le schéma ci-après, donné à titre d'exemple non limitatif, permet de se rendre compte comment on peut mettre en 20 oeuvre le procédé, objet de la présente invention.

La figure 1 représente non à l'échelle, le circuit d'une tôle en acier, destinée à être soumise au conditionnement de surface exécuté selon le dit procédé, dans une ligne pilote de simulation. La tôle déroulée hors de la débobineuse 1 25 traverse successivement 3 fours 2, 3, 4 où elle est portée à une température voisine de 95°C, en vue de simuler l'échauffement subi dans un laminoir industriel. Elle est ensuite laminée dans une cage quarto 5, à la sortie de laquelle est soumise en 6 au conditionnement de surface proprement dit, puis essorée en 7 et 30 rebobinée en 8.

EXEMPLE

=====

Les résultats donnés ci-dessous ont été obtenus sur une bobine de 12 tonnes en 1 mètre de large, dont une moitié a été traitée selon l'invention, et est représentée par des échantillons repérés A et B, tandis que l'autre moitié, non traitée, est représentée par des échantillons repérés C.

Le traitement a consisté à projeter par 5 atomiseurs par face, une solution de silice colloïdale à 30 g /l. dopée par $KMnO_4$ à raison de 5 g /l. Le débit par atomiseur était 10 de 100 cc/mm pour une vitesse de ligne de 600 m/min.

Les résultats suivants ont été observés :

1. Collage : Les échantillons A et B ne collent pas.

Les échantillons C sont nettement plus sensibles au collage observé à la débobineuse au cours du 15 skin-pass.

2. Propreté : a) Cette propreté a été mesurée selon la spécification FORD, donnant le carbone total présent en surface.

Echantillon A 4 mg C/m^2 x face
 20 Echantillon B 3 mg C/m^2 x face
 Echantillon C 9 mg C/m^2 x face

b) Par ailleurs, on a examiné la susceptibilité des échantillons à la graphitisation, des tôles du bobineau, mises en empilement compact, et après 25 recuit à 700°C pendant 24 heures sous une atmosphère de $N_2 + 5\% H_2$.

La mesure effectuée par diffraction du rayonnement X sur un plan caractéristique du graphite a fourni les résultats suivants :

7.-

Echantillons A et B 4 coups/s $\times \text{cm}^2$
 Echantillons C 130 coups/s $\times \text{cm}^2$.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces mesures sont nettement en faveur des échantillons A et B.

5 3. Aptitude à la phosphatation et à la peinture :

Aucune différence n'a été observée entre les échantillons A, B et C au test du brouillard salin exécuté suivant la norme ASTM B. 117.

Le phosphate de zinc a été appliqué par projection, la peinture était du type acrylique et le t_{BS} était de 288 heures.

4. Sensibilité au grippage :

Les échantillons A et B se sont avérés très nettement moins sensibles au grippage, au cours d'un essai de simulation effectué sur des flans dégraissés, par emboutissage au moyen d'un outillage pourvu d'un jonc.

Les résultats du test ont été reportés sur un graphique dans lequel la force appliquée au piston d'emboutissage est reportée en fonction du déplacement du piston. L'absence de grippage est marquée par une allure très sensiblement horizontale de la courbe (usuellement appelée "plateau"), tandis que la présence d'un grippage se traduit par une courbe présentant des ondulations et croissante jusqu'à rupture.

Sur la figure 2 ci-annexée, on a représenté la charge du piston, en fonction du numéro d'ordre des flans successifs d'une même série, seul le premier flan de chacune des séries correspondante aux échantillons A, B et C ayant été préalablement huilé.

Les résultats représentés par les 3 courbes A, B, C montrent encore un net avantage du côté des échantillons A et B.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer les propriétés superficielles et notamment pour diminuer la tendance au collage des spires jointes de tôles d'acier, disposées en bobines 5 à spires serrées, caractérisé en ce qu'en aval du train de laminoir délivrant lesdites tôles, et le plus près possible de la dernière cage, on revêt une des faces ou les deux faces de la tôle d'un film d'un gel à choisir parmi les solutions colloïdales inorganiques.

10 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gel est obtenu à partir de silice colloïdale ou d'une solution colloïdale alumino-siliceuse, stabilisée soit en milieu basique, soit en milieu acide, le dépôt étant inférieur à $50 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2$, et de 15 préférence de l'ordre de $10 \text{ mg SiO}_2/\text{m}^2$.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la solution colloïdale est dopée en éléments capables de former des produits volatils avec le carbone.

20 4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les éléments sont l'un ou plusieurs des composés KMnO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , MnSO_4 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le revêtement est 25 obtenu par projection.

6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le revêtement est obtenu par immersion.

7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 30 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est continu.

1/2

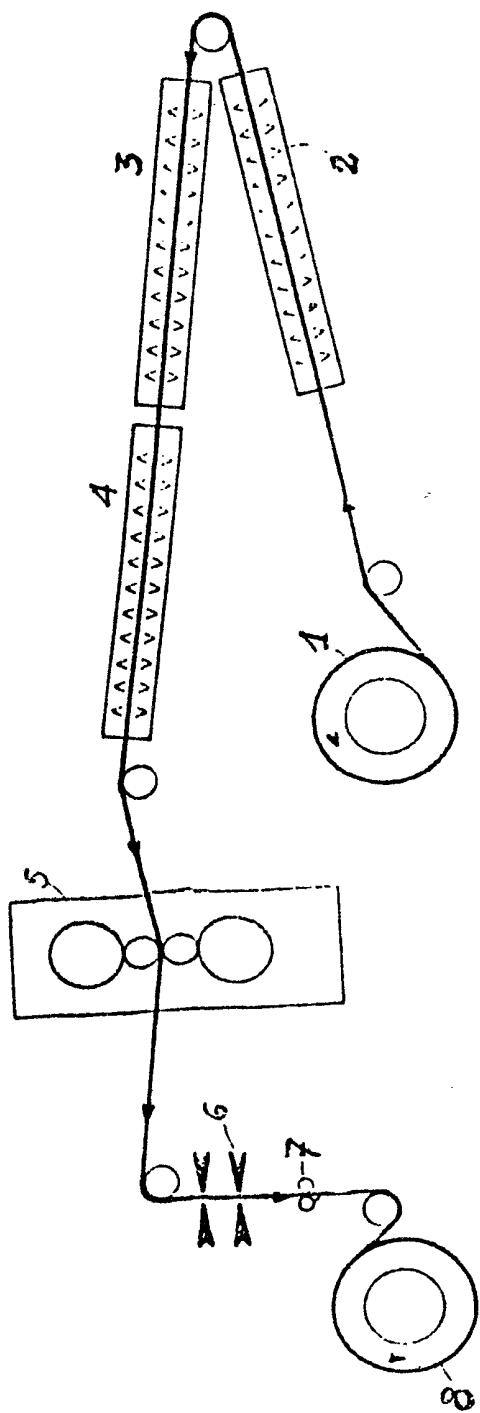


Fig. 1

2/2

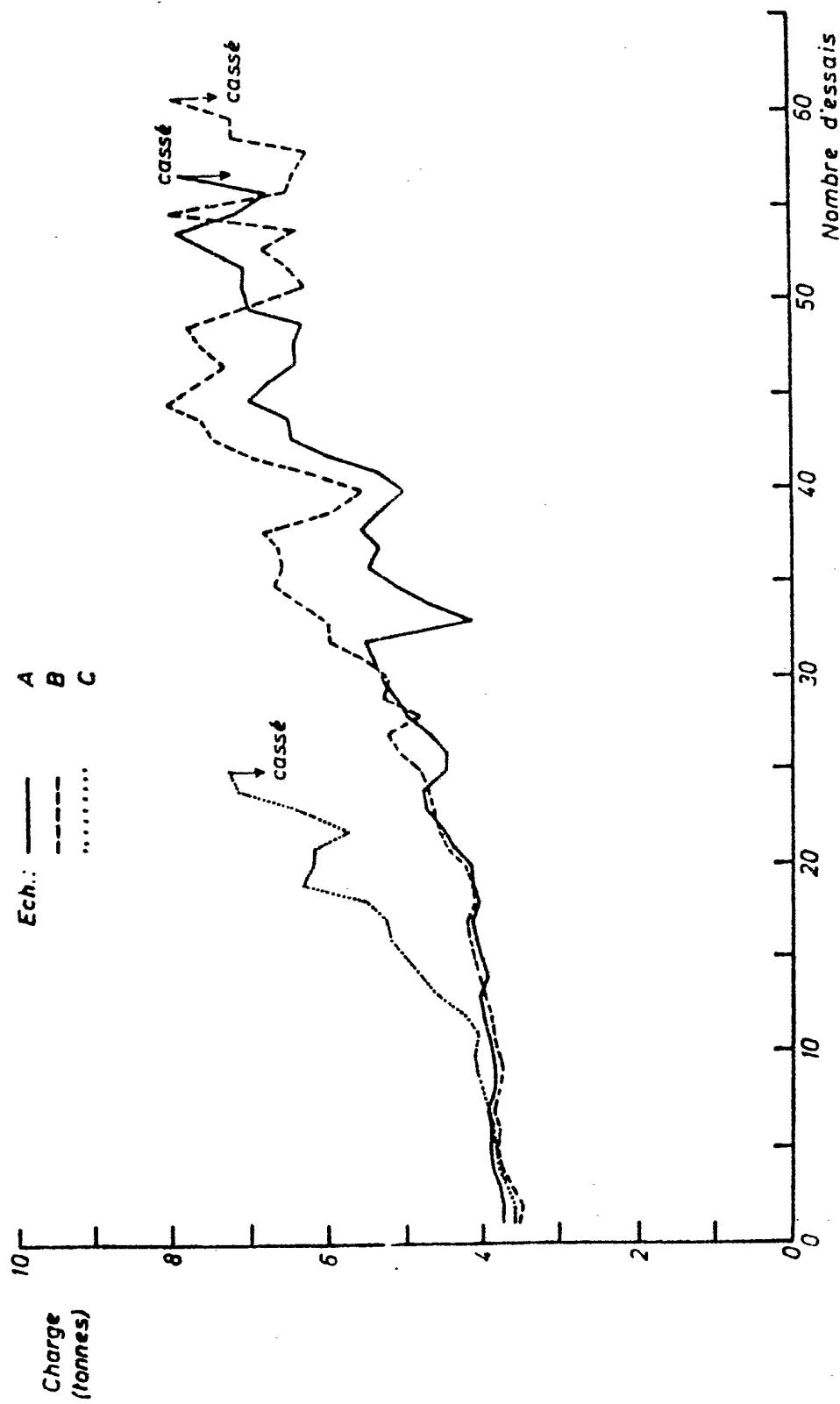


Fig. 2