

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1014997A3

NUMERO DE DEPOT : 2001/0206

Classif. Internat. : C23C

Date de délivrance le : 03 Août 2004

SPF ECONOMIE, P.M.E.,

CLASSES MOYENNES & ENERGIE

Le Ministre de l'Economie,

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 28 Mars 2001 à 12H00 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES Asbl, CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Vzw  
rue E. Solvay 11, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Joëlle, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA SAUVENIERE 85/043 - B 4000 LIEGE.

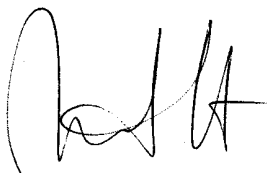
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE RECUIT EN CONTINU DE BANDES EN ACIER EN VUE DE LEUR GALVANISATION AU TREMPE ET FOUR POUR SA MISE EN OEUVRE.

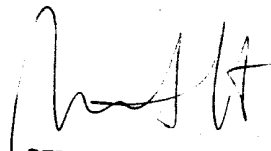
INVENTEUR(S) : Servais Jean-Pierre, rue Hautes Saules 7, B-4350 Pousset Remicourt (BE); Vanden Eynde Xavier, rue du Centre 40, B-4261 Latinne (BE); Lamberigts Marcel, rue de l'Université 37/41, B-4000 Liège (BE); Bordignon Michel, rue Presseux 4, B-4140 Sprimont (BE); Crahay Jean, Ster 307, B-4970 Francorchamps (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).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 03 Août 2004  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
PETIT M.  
Conseiller adjoint

  
PETIT M.  
Conseiller adjoint

**Procédé de recuit en continu de bandes en acier en vue de leur galvanisation au trempé et four pour sa mise en œuvre.**

*Objet de l'invention*

5 La présente invention a trait à un procédé de recuit en continu de bandes en acier, plus particulièrement un procédé de recuit en continu destiné à traiter des bandes d'acier avant leur galvanisation au trempé.

L'invention se rapporte également à un procédé de galvanisation en continu de bandes en acier mettant en œuvre un four de recuit suivant la présente invention.

10

*Etat de la technique*

La galvanisation au trempé est le procédé le plus répandu pour l'application de revêtements anticorrosion à la surface des produits sidérurgiques au moyen d'un bain de revêtement composé de zinc ou d'alliage de zinc. Selon les cas, elle peut se pratiquer par  
15 immersion statique prolongée dans ledit bain de revêtement de produits complets ou de leurs constituants préalablement manufacturés (galvanisation à façon ou en batch) ou par défillement continu dans ledit bain de revêtement de bandes d'acier ultérieurement découpées et mises à forme finale par emboutissage, pliage, etc. ; on parle alors de galvanisation en continu.

20

La première variante du procédé est particulièrement bien adaptée aux produits pour l'industrie de la construction (poutrelles de charpentes, etc.) ou du transport (rails de sécurité, poteaux d'éclairage, etc.), alors que la seconde s'adresse autant à l'industrie automobile (tôles de carrosserie, systèmes d'échappement, etc.), à la construction  
25 (réflecteurs, toitures, bardages, etc.) ou à l'électrotechnique (armoires de distribution électrique, carcasses d'appareils électroménagers, etc.). Au-delà des différences entre les produits auxquels elles s'appliquent, les deux variantes du procédé précitées, à façon et en continu, conduisent à des revêtements nettement distincts : la galvanisation à façon résulte en des revêtements de forte épaisseur, entièrement transformés en alliages  
30 fer/zinc, alors que la galvanisation en continu vise des revêtements nettement plus minces, qui peuvent être constitués de « zinc pur » ou d'alliages intermétalliques bien contrôlés.

La présente invention a trait à la seconde catégorie, c'est-à-dire la galvanisation en continu de bandes en acier.

La galvanisation en continu peut être appliquée à des bandes en acier laminées à chaud ou laminées à froid. Dans ce dernier cas, la matière se trouve initialement dans un état  
5 d'écrouissage (full-hard) qui la rend totalement inapte aux opérations de mise à forme ultérieure. Il est donc indispensable de lui imposer un recuit de recristallisation qui lui confèrera la structure et la texture adéquates. Il faut en outre que ce traitement soit conduit dans des conditions qui assurent un bon accrochage du zinc liquide et une bonne adhérence du revêtement résultant.

10

Il existe aujourd'hui deux catégories distinctes de lignes de galvanisation en continu, selon :

- qu'elles sont dotées d'une section de dégraissage (élimination de l'essentiel des résidus d'huile de laminage) avant le four de recuit étanche, alimenté en gaz HNX  
15 (mélange d'hydrogène et d'azote) et chauffé par des tubes radiants ou
- que ce four est constitué d'une section de préchauffe à la flamme directe (sans dégraissage préalable), suivie d'une section de recuit proprement dit, travaillant sous gaz HNX (mélange d'hydrogène et d'azote) et chauffée par des tubes radiants.

20 Parmi les fours de la première catégorie, on en compte certains qui comportent également une section de décapage destinée à éliminer une part des fines de fer et des oxydes superficiels ou à activer la surface pour lui garantir une meilleure réponse au traitement de galvanisation.

Pour les fours de la seconde catégorie, la préchauffe peut être rendue thermiquement  
25 plus ou moins efficace ou plus ou moins oxydante pour le fer en fonction du rapport air/gaz du mélange alimentant les brûleurs.

Dans les deux cas, le four comporte toujours une section de refroidissement permettant de ramener rapidement la bande d'acier de sa température de recristallisation à la température choisie pour son immersion dans le bain de zinc ou d'alliage de zinc liquide  
30 ou pour son surveillissement préalable éventuel. Cette section est connectée au bain par une trompe immergée assurant l'étanchéité du système et empêchant que la surface d'acier recuit ne soit exposée à l'air avant l'opération de revêtement au trempé.

Il faut cependant observer que tous les aciers ne répondent pas également bien à la galvanisation ou au traitement de galvannealing, compte tenu de leurs réactivités superficielles particulières. Certains aciers ont même été réputés non galvanisables, à l'époque où les conditions de recuit autorisées par les fours installés en amont du pot de zinc ne permettaient pas de modifier correctement leur état de surface.

Il est actuellement bien connu que les caractéristiques de galvanisabilité dépendent essentiellement de la bonne élimination des résidus d'huile de laminage et de la prévention de l'oxydation superficielle excessive avant immersion dans le bain de zinc ou d'alliage de zinc liquide. L'ajustement de la teneur en aluminium du bain de zinc joue également un rôle important, soit pour éviter l'alliation accidentelle des revêtements de zinc pur, soit au contraire pour la contrôler efficacement dans le cas des revêtements « galvanneal », c'est-à-dire des revêtements galvanisés ayant subi un traitement thermique après galvanisation. Dans ce dernier cas, la réaction fer/zinc est alors assurée par un traitement thermique généralement imposé en ligne, dès la sortie du pot de zinc.

Dans ce contexte, on a assisté à l'émergence de divers procédés de préparation superficielle de la bande en acier à revêtir allant du dépôt électrolytique à la surface de la bande d'acier d'une mince couche d'un métal noble (Ni, Cu, etc.) avant son entrée dans le four de recuit, à des tentatives de contrôle de l'oxydation superficielle ou de modification plus radicale de la chimie de surface.

a) Si l'oxydation d'un dépôt électrolytique peut effectivement être évitée et si sa diffusion à l'intérieur du substrat d'acier peut être limitée pendant le recuit, il est ainsi possible de conférer à tous les aciers la même chimie de surface avant trempé, indépendamment de leur chimie de base, assurant ainsi une galvanisabilité uniforme pour toute la production. Il a également été observé que certains de ces dépôts peuvent fortement améliorer le comportement au galvannealing des aciers les moins réactifs.

30

b) Dans le même ordre d'idées, le contrôle des phénomènes d'oxydation superficielle sélective en cours de recuit peut améliorer l'accrochage du zinc liquide et l'adhérence du revêtement. Il est par exemple bien connu que les aciers contenant des éléments

d'alliage permettant d'assurer l'obtention des propriétés mécaniques désirées pour l'application visée peuvent présenter de sérieux problèmes au niveau de la galvanisation (défauts de couverture, etc.) ou du galvannealing (réactivité insuffisante, etc.). De nombreuses études ont montré que l'augmentation du point de rosée (teneur  
5 en vapeur d'eau) de l'atmosphère protectrice régnant dans le four de recuit peut faire passer la surface d'un régime d'oxydation sélective externe des éléments d'alliage les plus oxydables à un régime d'oxydation interne. L'oxydation externe est particulièrement défavorable à la galvanisation et au galvannealing, alors que l'oxydation interne permet de présenter au zinc liquide une surface de fer  
10 pratiquement pur, indépendamment de la composition de base, favorisant l'accrochage du revêtement de zinc ou d'alliage de zinc.

c) De meilleures performances peuvent encore être obtenues en conduisant le recuit opéré avant l'opération de revêtement par trempé dans des conditions telles que la  
15 surface soit le siège d'une oxydation totale, avant que l'oxyde de fer ainsi formé ne soit réduit en fer métallique, parfaitement adapté à la galvanisation au trempé. Dans la plupart des cas, la réduction de l'oxyde de fer créé en début traitement est assurée par le jeu de l'atmosphère à haute teneur en hydrogène et à bas point de rosée régnant dans la zone à haute température du four de recuit.

20 Ce dernier traitement peut avantageusement être réalisé dans les fours de recuit continu doté d'une section de préchauffe à flamme directe (fours de la deuxième catégorie décrite ci-dessus). Il faut cependant observer que le contrôle de l'oxydation totale préalable et de la réduction subséquente de l'oxyde de fer ainsi créé posent de  
25 sérieux problèmes techniques ou d'asservissement dans le cas très fréquent de lignes de galvanisation devant traiter des aciers de grades divers. De plus, si l'acier est fortement chargé en éléments d'alliage comme le manganèse, le silicium ou l'aluminium, ces éléments s'incorporent à la couche d'oxyde et en compromettent une réduction convenable.

30 Le procédé de recuit en continu, objet de la présente invention, permet d'éviter les inconvénients précités.

## *Présentation de l'invention*

La présente invention a trait à un procédé de recuit en continu de bandes en acier en vue de leur galvanisation au trempé. L'utilisation en production industrielle d'un procédé de recuit suivant l'invention permet d'assurer la bonne galvanisation au trempé de toutes les classes d'acier. Cette invention repose sur l'oxydation totale contrôlée en épaisseur, c'est-à-dire d'abord l'oxydation interne de la plupart des éléments d'addition, laquelle s'effectue dans l'acier au voisinage de l'interface oxyde/métal et ensuite sur la réduction complète subséquente de l'oxyde superficiel conduisant à la formation d'un film superficiel de Fe métallique, les éléments d'addition restant enfouis sous la forme de précipités d'oxydes internes.

Conformément à la présente invention, un procédé de recuit en continu d'une bande en acier en vue de sa galvanisation au trempé est essentiellement caractérisé en ce qu'on traite ladite bande en acier dans au moins trois zones, lesquelles consistent, si l'on considère le sens de progression de la bande, en une zone dite de préchauffe, une zone dite de recuit et une zone dite de réduction, en ce que la zone de préchauffe comprend un chauffage de la bande en vue de former sur sa surface un film contrôlé d'oxyde contenant de 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup> d'oxygène, en ce que ledit chauffage de la bande dans la zone de préchauffe est effectué soit par flamme directe, soit par radiation, en ce que le contrôle de l'épaisseur est obtenu soit par libre modification du rapport air/gaz du mélange alimentant des moyens de chauffage par flamme directe, soit par injection d'air contrôlée dans la zone en question lors du chauffage par des moyens radiants ; en ce que la zone de recuit comprend le chauffage par radiation de ladite bande depuis la température atteinte par cette dernière à la sortie de la zone de préchauffe jusqu'à une température de recuit choisie de manière à obtenir la formation de la structure granulaire et de la texture exigées par l'application finale de la bande traitée ; en ce que l'atmosphère de la zone de recuit est composée d'un gaz inerte ou d'un mélange de gaz inerte vis-à-vis de l'acier, par exemple contenant de l'azote et/ou de l'argon, et sec (préférentiellement point de rosée  $\leq -10^{\circ}\text{C}$ ) ; en ce que la zone de réduction comprend une opération de réduction complète de l'oxyde de fer - présent dans la couche d'oxyde formée dans la zone de préchauffe et maturée dans la zone de recuit - au moyen d'une atmosphère réductrice constituée d'un mélange à bas point de rosée (préférentiellement  $\leq -20^{\circ}\text{C}$ ) d'azote et de 5 % à 75 % d'hydrogène.

Dans le contexte de la présente invention, le terme inerte doit se comprendre comme suit. L'atmosphère alimentant la zone de recuit (section II) est composée à 98 % d'un gaz ou d'un mélange de gaz inertes tels qu'azote, argon, ..., le complément étant composé de proportions variables des impuretés inévitables, d'hydrogène et de vapeur d'eau.

5 L'atmosphère dans son ensemble présente un point de rosée inférieur ou égal à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Suivant une modalité préférentielle de mise en œuvre du procédé de recuit en continu, objet de la présente invention, on préchauffe la bande à une température comprise entre  $650^{\circ}\text{C}$  et  $750^{\circ}\text{C}$ .

10

Suivant une autre modalité préférentielle de mise en œuvre du procédé de recuit en continu, objet de la présente invention, on maintient la bande dans la zone de recuit à une température comprise entre 650 et  $850^{\circ}\text{C}$ .

15 Des essais ont amené la demanderesse à considérer que la mise en œuvre du procédé de recuit en continu précité permet d'obtenir une bande en acier présentant un état de surface particulièrement apte à recevoir un revêtement par galvanisation au trempé.

20 La préparation de surface effectuée par le procédé de recuit en continu, objet de la présente invention, correspond au schéma suivant :

- une oxydation totale est d'abord créée pour empêcher que l'oxydation en film superficiel des éléments d'alliage ne forme une barrière contre les souhaitables interactions fer/zinc ou fer/alliage de zinc ;
- 25 ▪ on opère ensuite une maturation de l'oxyde entraînant la migration des éléments d'alliage de l'acier dans la région de l'interface oxyde/métal, ce qui a pour effet de modifier la couche d'oxyde de fer créée dans l'étape d'oxydation totale et donner lieu à l'oxydation interne de certains éléments d'alliage.
- et enfin on procède à une réduction de cette couche d'oxyde de fer (éléments  
30 d'alliage) qui conduit finalement à obtenir une surface constituée de fer réduit, laquelle est particulièrement favorable à la réalisation d'un revêtement de qualité de zinc ou d'alliage de zinc.

Suivant une modalité de mise en œuvre du procédé de recuit, objet de la présente invention, on refroidit la bande en acier dans la zone de réduction en la soumettant au flux d'un gaz refroidi et asséché, préférentiellement ledit gaz est projeté vers la bande en acier et est composé de 5% à 75% en volume d'hydrogène et son point de rosée est inférieur  
5 à -20°C..

Suivant encore une autre modalité de mise en oeuvre préférentielle du procédé de recuit, objet de la présente invention, on prélève du gaz utilisé pour le refroidissement de la bande dans la zone de réduction, on analyse les caractéristiques dudit gaz, préférentielle-  
10 ment, on mesure son point de rosée, et on utilise les données obtenues pour agir sur la réaction de formation de la couche d'oxyde dans la zone de préchauffage, soit via les moyens de régulation d'entrée d'air du mélange air/gaz (section de préchauffe à flamme nue), soit via les moyens de régulation de l'injection d'air (section de préchauffe à tubes radiants) et ce de manière à ajuster les caractéristiques physico-chimiques de la couche  
15 d'oxyde, formée dans la zone de préchauffe, et obtenir une réduction totale de cette dernière dans la zone de réduction.

La présente invention a aussi trait à un four pour la mise en œuvre du procédé de recuit en continu de bandes en acier, objet de la présente invention.

20 Pour expliciter le fonctionnement du four de recuit, objet de la présente invention, on fera référence à une forme de réalisation, telle que représentée sur la figure 1, c'est-à-dire comportant, s'il est considéré dans le sens de progression de la bande (B) représenté par une flèche, une section de préchauffage (I), une section de recuit (II) connectée à la  
25 section précédente par un sas (S1) et à la section suivante par un sas (S2), et enfin une section de réduction, de refroidissement et de survieillessement éventuel (III), laquelle introduit la bande (B) dans le bain de revêtement au trempé (C) via une trompe (T), ledit bain (C) étant contenu dans une cuve (K).

30 Le four de recuit en continu de bandes en acier pour la mise en œuvre du procédé de recuit en continu, objet de la présente invention, est essentiellement caractérisé en ce qu'il comporte, en le considérant dans le sens de progression de la bande (B) traitée, une section de préchauffage (I) dotée : soit des moyens de chauffage à flamme directe, tels

des brûleurs, soit des moyens de chauffage par radiation, ainsi que des moyens de régulation du débit d'air tant dans le mélange air/gaz combustible que lors de l'injection d'air, une section de recuit (II) comportant des moyens de chauffage par radiation, et une section de réduction (III) comportant des moyens pour terminer le maintien en température et finalement refroidir la bande par projection d'un gaz, préférentiellement un gaz refroidi et asséché circulant en circuit fermé.

La première section (I) dite de préchauffage assure le chauffage de la bande jusqu'à une température permettant la formation d'un film d'oxyde d'une épaisseur qui puisse être réduite entièrement dans la troisième section décrite ci-dessus. Des vannes télécommandées permettent d'ajuster l'épaisseur de la couche d'oxyde en faisant varier le rapport air/gaz dans le contexte d'une section de préchauffe de four à flamme nue ou agissent sur l'injection d'air dans le cas d'une section de préchauffe à radiation.

La deuxième section (II) dite de recuit est en général séparée de la section de préchauffe y adjacente par un sas conventionnel (S1) et travaillant en surpression de gaz ou de mélange de gaz inerte vis-à-vis de l'acier ( point de rosée  $\leq -30^{\circ}\text{C}$ ), pour empêcher l'entrée des gaz de la section de préchauffe. Cette section de recuit est chauffée au moyen de tubes radiants pour amener la bande d'acier de la température de préchauffe à sa température de recuit, et assure la formation de la structure granulaire et de la texture, exigées par l'application considérée et permet les échanges d'oxygène entre le film d'oxyde et les éléments d'alliage contenus dans l'acier.

Enfin, la troisième section (III) dite de réduction travaille en légère dépression par rapport à la précédente (mais tout de même en surpression par rapport à l'extérieur du four) et est remplie d'une atmosphère réductrice constituée d'un mélange à très bas point de rosée d'azote et d'hydrogène ajustable entre 5 et 75% en fraction d'hydrogène. Cette section est destinée à compléter le cycle de recuit (fin de la période de maintien) , à refroidir la bande, éventuellement à effectuer un survieillissement, avant de la transférer dans le bain (C) de zinc ou d'alliage de zinc via une trompe d'immersion (T). Elle assure également la réduction complète de la couche d'oxyde de fer créée dans la première section.

Suivant une modalité de réalisation préférentielle du four de recuit en continu, objet de la présente invention, la section de réduction (III) comporte des moyens de prélèvement et d'analyse du gaz utilisé pour refroidir la bande (B), préférentiellement des moyens permettant la mesure du point de rosée dudit gaz et de transmission des données  
5 obtenues pour agir sur les moyens de régulation situés dans la section de préchauffe (I) agissant soit sur le mélange air/gaz soit sur l'entrée d'air selon le type de moyen de chauffage utilisé.

En effet, le gaz utilisé, présentant une concentration en hydrogène comprise entre 5%  
10 et 75%, est refroidi et asséché jusqu'à un point de rosée inférieur à  $-20^{\circ}\text{C}$  et est ensuite soufflé directement sur la bande. Pour permettre les mesures rapides de son point de rosée, une portion représentative de ce gaz est en outre prélevée par des sondes débouchant à proximité immédiate de la bande en quatre endroits répartis sur la fin de la période de maintien et la première moitié de la période de refroidissement de la troisième  
15 section du four. L'information recueillie par ces sondes sert à commander les vannes de régulation d'amenée d'air de la première section, de telle sorte que l'oxyde créé dans celle-ci soit entièrement réduit dans la troisième section.

Pour expliciter les résultats obtenus lors de la mise en œuvre du procédé de recuit, objet  
20 de la présente invention, sur des bandes en acier du type dual phase on fera aussi référence aux figures 2a, 2b, 2c, 2d et 3.

Les figures 2a, 2b, 2c et 2d représentent les résultats d'une analyse par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) de la surface d'un acier dual phase contenant 0.14% de carbone,  
25 1.5% de manganèse, 0.4% de silicium et 0.05% d'aluminium après l'étape d'oxydation dans la section de préchauffe (I), de recuit dans la section (II) et de réduction dans la section (III), à l'entrée de la trompe (T).

Les unités sont respectivement, en abscisse, le temps  $t$  de pulvérisation ionique de l'échantillon analysé, exprimé en secondes, et en ordonnée, les intensités  $I_s$  d'ions  
30 secondaires détectés, exprimées en coups par seconde.

La figure 2a représente le profil de détection des ions secondaires  $\text{FeO}^-$  qui sont caractéristiques de la présence d'oxydes de fer.

Le trait épais (P) se rapporte à l'état de la bande (B) à l'entrée du sas (S1). Son évolution indique la présence d'une couche d'oxydes de fer évaluée approximativement à 0,35 g/m<sup>2</sup> d'oxygène.

Le trait fin (R) se rapporte à l'état de la bande (B) à l'entrée de la trompe (T). Son évolution montre que l'oxyde de fer du profil précédent (P) a été presque entièrement réduit et qu'il n'en subsiste que quelques traces à l'interface entre une couche de fer réduit et l'acier de départ.

Les figures 2b, 2c et 2d se rapportent respectivement aux ions secondaires SiO-, MnO- et AlO-.

De même que pour la figure 2a, la courbe (P) en trait épais se rapporte à l'état de la bande (B) à l'entrée du sas (S1) et la courbe (R) en trait fin se rapporte à l'état de la bande (B) à l'entrée de la trompe (T).

Les intensités instantanées mesurées sont en première approximation proportionnelles à la quantité d'oxydes respectivement SiO<sub>2</sub>, MnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analyse des courbes (P) dans le cas de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de remarquer, après la phase de préchauffe dans la section (I), à l'interface oxyde-métal, un enrichissement local de ces espèces.

Après le traitement de réduction (section III), les courbes (R) montrent que la quantité d'oxydes, respectivement SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, augmente notablement au droit de cette ancienne interface.

Sur la figure 2d, la courbe (P) montre une distribution uniforme de MnO de ce dernier dans la couche d'oxyde formée à la préchauffe. Après réduction, c'est-à-dire à la sortie de la section (III), la courbe (R) montre que l'oxyde MnO se retrouve concentré à l'endroit de l'ancienne interface oxyde-métal.

On observe principalement qu'après préchauffe oxydante dans la section (I) et réduction dans la section (III), les oxydes SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO sont entièrement absents de la surface de la bande (B).

30

La figure 3 est la représentation de profils d'ions secondaire C- enregistrés à partir de la surface du même acier après l'étape de préchauffe (courbe P) et après celle de recuit (courbe R). La courbe (P) montre que la concentration nominale en C (carbone) est

atteinte dès que la couche d'oxyde a été érodée ioniquement. La courbe (R) montre une décarburation (D) importante de l'acier situé derrière la couche d'oxyde réduit. La zone décarburee obtenue au cours du passage de la bande dans les sections (II) et (III) du recuit s'étend au-delà de la profondeur analysée.

5

Le fonctionnement de ce four peut être schématisé de la façon suivante :

a) Dans la section de préchauffe, le mélange air/gaz alimentant les brûleurs ou l'injection d'air dans le four radiant est ajusté comme indiqué ci-après pour assurer l'oxydation totale de la surface strictement nécessaire à l'obtention d'un revêtement de la qualité

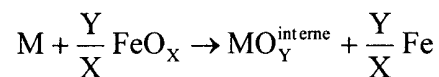
10

désirée.

b) La section du four travaillant en légère surpression d'azote pur et sec assure, dans des conditions optimales, l'oxydation interne des éléments de l'acier qui sont préjudiciables à la galvanisation. Divers phénomènes métallurgiques ont lieu dans cette section :

15

▪ La réaction recherchée est l'échange de l'oxygène entre le film d'oxyde de fer et les éléments plus oxydables présents dans l'acier :



M pouvant être, par exemple : Mn, Si, Al, etc.

20

Cette réaction a lieu en trois étapes:

1) Dissociation de l'oxyde à l'interface oxyde/métal, l'activité de l'oxygène correspondant à la pression de dissociation de l'oxyde de fer à la température de recuit.

2) L'oxygène atomique diffuse dans le métal.

25

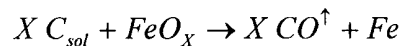
3) L'augmentation de l'activité de l'oxygène dans le métal au-delà de la pression de dissociation de l'oxyde  $\text{MO}_Y$  entraîne la précipitation de cet oxyde au sein de la matrice métallique et au voisinage de l'interface.

30

Ce mécanisme est actif dans tous les cas, sans aucune production d'eau, maintenant ainsi le point de rosée à son niveau de départ. Son intensité varie évidemment avec la classe d'acier considérée. L'oxydation interne (cfr. symbole (O)) du manganèse, du silicium et de l'aluminium se manifeste par une décroissance beaucoup plus lente

dans l'état recuit des signaux  $MnO^-$ ,  $SiO^-$  et  $AlO^-$  représentatifs de l'abondance des oxydes correspondants dans la matrice métallique.

- 5   ▪ A l'intérieur de la couche d'oxyde, le fer tend à diffuser vers la surface et les éléments d'alliage présents dans cette couche comme le manganèse, le silicium et l'aluminium migrent vers l'interface oxyde/métal, pour y former des oxydes mixtes  $(Fe O)_x \cdot (My Oz)_w$  plus stables. Ce phénomène conduit à l'épuration (cfr. symbole (E)) de la couche d'oxyde de fer qui apparaît clairement sur les figures 2a à 2d.
- 10   ▪ Le carbone libre de l'acier va diffuser au travers de la couche d'oxyde et échanger de l'oxygène à la surface de celle-ci, assurant de la sorte un mode de réduction de cet oxyde :

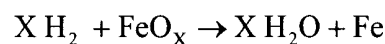


15   Cette réduction démarre de l'extérieur de la couche d'oxyde et se propage progressivement vers l'intérieur sans dégagement de vapeur d'eau, mais conduit à une certaine décarburation de l'acier au voisinage de l'interface oxyde/ métal comme le montre la figure 3. Elle n'est évidemment active que dans les aciers contenant une quantité suffisante de carbone libre et n'a donc par exemple pas lieu dans les aciers à ultra bas carbone stabilisés.

20

- c) L'atmosphère HNX à bas point de rosée de la troisième section du four permet de réduire à l'hydrogène le film d'oxyde de fer épuré qui a résisté aux mécanismes réducteurs actifs dans la deuxième section. Dans les cas où ceux-ci auraient été parfaitement actifs, plus aucune réduction ne peut se produire et le point de rosée du mélange reste à son niveau de départ. Dans les autres cas, la réaction classique :

25



conduit inmanquablement à l'augmentation du point de rosée, contrôlé à proximité immédiate de la bande. Idéalement, la réduction de l'oxyde de fer doit être complète entre le deuxième et le troisième point de prélèvement au début de la période de refroidissement de la troisième section du four. La caractérisation du gaz et plus

30

particulièrement la mesure du point de rosée permet de contrôler que ces conditions de marche sont effectivement réalisées, car dans ces conditions, le point de rosée chute sensiblement du premier au dernier point de prélèvement. Cet état de fonctionnement est obtenu en agissant sur l'injection d'air à la préchauffe. On crée de la sorte une boucle d'asservissement permettant de garder le four dans les conditions idéales de fonctionnement et cela, quel que soit le type d'acier traité. Il faut donc faire fonctionner le four à la limite de l'augmentation du point de rosée au plus tard au dernier point de prélèvement de la troisième section du four, en agissant sur le rapport air/gaz du mélange alimentant les brûleurs de la préchauffe, ainsi que sur l'admission d'oxygène dans la section de préchauffe à tubes radiants .

Les conditions de traitement idéales correspondent donc à une oxydation totale initiale suffisante pour annihiler les effets indésirables d'une oxydation sélective des éléments d'alliage, tout en permettant la réduction complète de l'oxyde de fer dans la troisième section du four.

Les avantages de la mise en œuvre tant du procédé de recuit en continu que du four de recuit faisant l'objet de l'invention sont multiples :

- a) L'efficacité thermique de la section de préchauffe est supérieure en situation de léger excès d'air, c'est-à-dire légèrement oxydante, qu'en situation de défaut d'air. La recherche délibérée d'une atmosphère oxydante pour le fer résulte donc en une économie en frais de consommation en gaz.
- b) La section de recuit, étant mise en légère surpression par rapport aux deux autres sections empêche le transport des gaz générés dans la préchauffe au-delà du sas qui la sépare de la seconde section, maintenant ainsi le point de rosée de l'atmosphère d'azote qu'elle contient. L'éventuel transport d'azote de la deuxième section vers la troisième (qui travaille sous atmosphère de HNX) reste évidemment sans conséquence néfaste d'un point de vue métallurgique.
- c) L'absence de production d'eau par les mécanismes réducteurs actifs dans la section de recuit permet d'y maintenir le point de rosée à son niveau bas de départ, garantissant l'efficacité à long terme de ces mécanismes.
- d) Ce n'est que dans le cas de travail sur des aciers à haute teneur en carbone libre que l'atmosphère de la section de recuit peut contenir une certaine quantité de CO : il peut

alors s'avérer utile de renouveler cette atmosphère. En tout état de cause, cette consommation de gaz reste nettement moins coûteuse que le renouvellement des atmosphères HNX des fours de recuit classiques.

- 5 e) Lorsque les sections de préchauffe et de recuit travaillent adéquatement, la consommation d'hydrogène dans la section finale de fin de maintien et de surveillance éventuel est faible. En tout état de cause, la modicité de volume de cette section par rapport à l'entièreté des fours classiques rend naturellement l'entretien de cette atmosphère nettement moins coûteux.
- 10 f) La mesure continue du point de rosée du mélange gazeux de la section finale de fin de maintien, de refroidissement et de surveillance éventuel permet un réglage fin du pouvoir oxydant de l'atmosphère régnant dans la préchauffe, assurant pour toutes les classes d'acier la même efficacité du procédé d'oxydation/réduction garantissant une bonne galvanisabilité.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de recuit en continu d'une bande en acier en vue de sa galvanisation au trempé, caractérisé en ce qu'on traite ladite bande en acier dans au moins trois zones, lesquelles consistent, si l'on considère le sens de progression de la bande, en une zone dite de préchauffe, une zone dite de recuit et une zone dite de réduction, en ce que la zone de préchauffe comprend un chauffage de la bande en vue de former sur sa surface un film contrôlé d'oxyde contenant de 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup> d'oxygène, en ce que ledit chauffage de la bande dans la zone de préchauffe est effectué soit par flamme directe, soit par radiation, en ce que le contrôle du contenu en oxygène de la couche d'oxyde est obtenu soit par modification du rapport air/gaz du mélange alimentant des moyens de chauffage par flamme directe, soit par injection d'air contrôlée dans la zone en question lors du chauffage par des moyens radiants ; en ce que la zone de recuit comprend le chauffage par radiation de ladite bande depuis la température atteinte par cette dernière à la sortie de la zone de préchauffe jusqu'à une température de recuit choisie de manière à obtenir la formation de la structure granulaire et de la texture exigées par l'application finale de la bande traitée ; en ce que l'atmosphère de la zone de recuit est composée d'un gaz inerte ou d'un mélange de gaz inerte vis-à-vis de l'acier et sec; en ce que la zone de réduction comprend une opération de réduction complète de l'oxyde de fer - présent dans la couche d'oxyde formée dans la zone de préchauffe et mûrie dans la zone de recuit - au moyen d'une atmosphère réductrice constituée d'un mélange à bas point de rosée d'azote et d'hydrogène entre 5 % et 75 % en fraction d'hydrogène.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère de la zone de recuit est composée d'un gaz ou mélange de gaz dont le point de rosée est inférieur ou égal à -10°C.
3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'atmosphère de la zone de réduction est composée d'un mélange de gaz dont le point de rosée est inférieur à -20°C.

4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on préchauffe la bande à une température comprise entre 650°C et 750 °C.
5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on maintient la bande dans la zone de recuit à une température comprise entre 650°C et 850°C.
6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on refroidit la bande en acier dans la zone de réduction en la soumettant au flux d'un gaz refroidi et asséché.
7. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on prélève du gaz utilisé pour le refroidissement de la bande dans la zone de réduction, en ce qu'on analyse les caractéristiques dudit gaz et en ce qu'on utilise les données obtenues pour agir sur la réaction de formation de la couche d'oxydes dans la zone de préchauffage, soit via les moyens de régulation d'entrée d'air du mélange air/gaz (section de préchauffe à flamme nue), soit via les moyens de régulation de l'injection d'air (section de préchauffe à tubes radiants) et ce de manière à ajuster les caractéristiques physico-chimiques de la couche d'oxydes, formée dans la zone de préchauffe, et obtenir une réduction totale de cette couche d'oxyde dans la zone de réduction.
8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'analyse des caractéristiques du gaz de refroidissement comprend au moins une mesure du point de rosée dudit gaz.
9. Four de recuit en continu de bandes en acier pour la mise en œuvre du procédé de recuit en continu suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte, en le considérant dans le sens de progression de la bande (B) traitée, une section de préchauffage (I) dotée : soit des moyens de chauffage à flamme directe avec des moyens de régulation du débit d'air ant dans le mélange air/gaz combustible, soit des moyens de chauffage par radiation avec des moyens de régulation de l'injection d'air, une section de recuit (II) comportant des moyens de

chauffage par radiation, et une section de réduction (III) comportant des moyens pour terminer le maintien en température et finalement refroidir la bande par projection d'un gaz.

- 5 10. Four suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour refroidir et assécher le gaz utilisé dans la section de réduction (III) pour refroidir la bande (B).
11. Four suivant les revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le gaz utilisé pour  
10 refroidir la bande (B) dans la section de réduction (III) circule en circuit fermé.
12. Four suivant l'une ou l'autre des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la section de réduction (III) comporte des moyens de prélèvement et d'analyse du gaz utilisé pour refroidir la bande (B) et de transmission des données obtenues pour agir  
15 sur les moyens de régulation situés dans la section de préchauffe (I) agissant soit sur le mélange air/gaz soit sur l'entrée d'air selon le type de moyen de chauffage utilisé.
13. Four suivant la revendication 12, caractérisé en ce que les moyens de prélèvement et d'analyse du gaz utilisé pour refroidir la bande (B) permettent au moins une mesure  
20 du point de rosée dudit gaz.
-

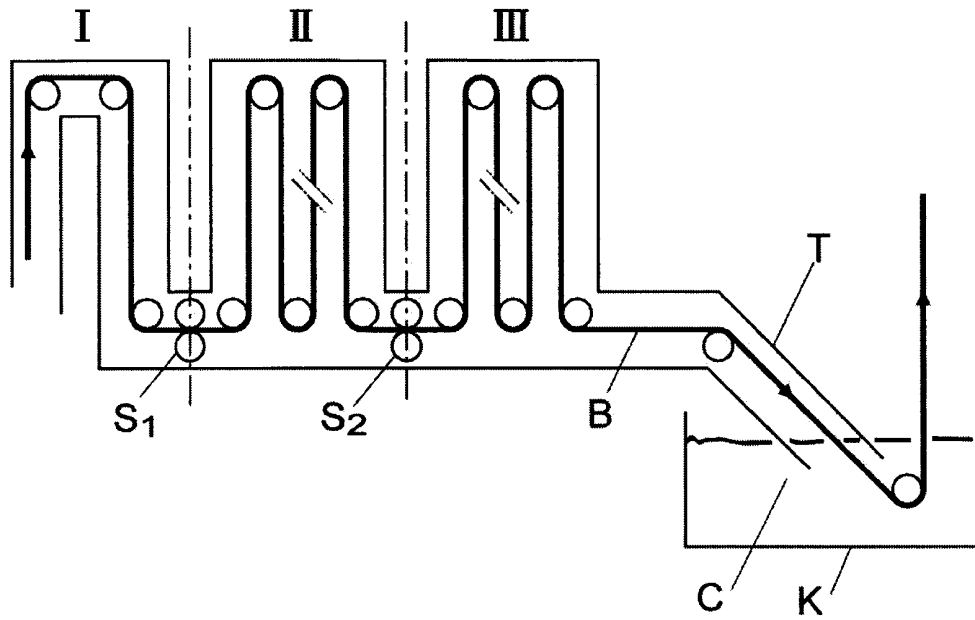


Figure 1

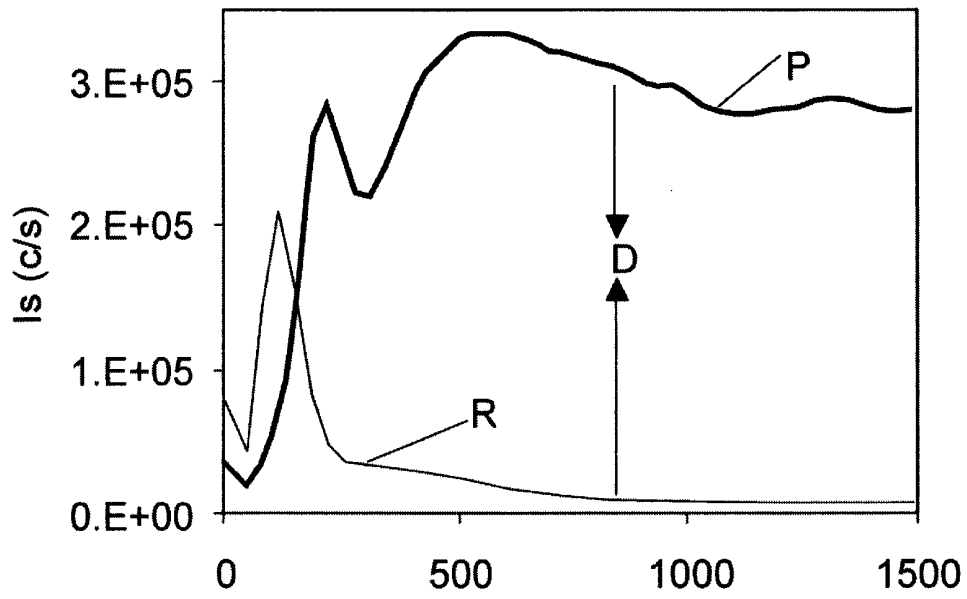


Figure 3

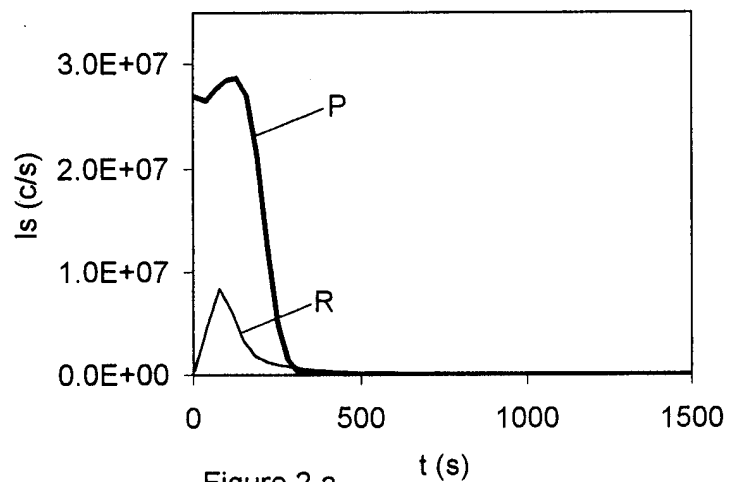


Figure 2.a

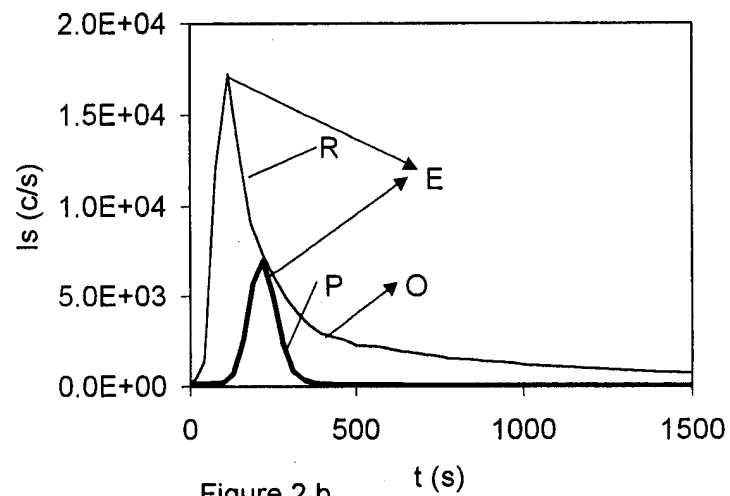


Figure 2.b

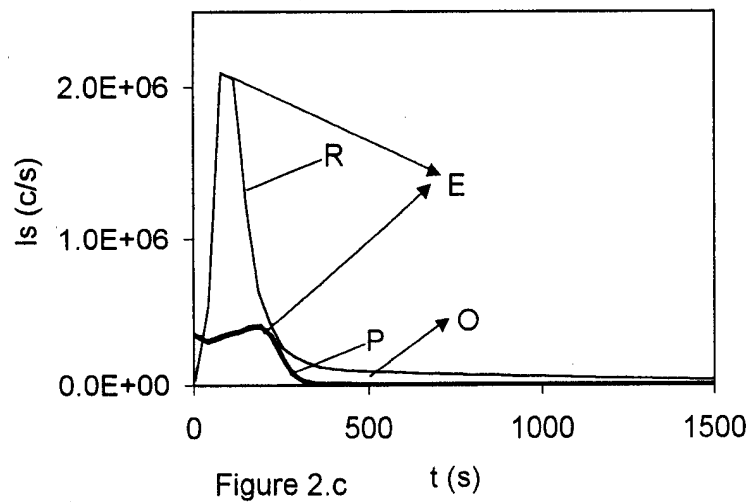


Figure 2.c

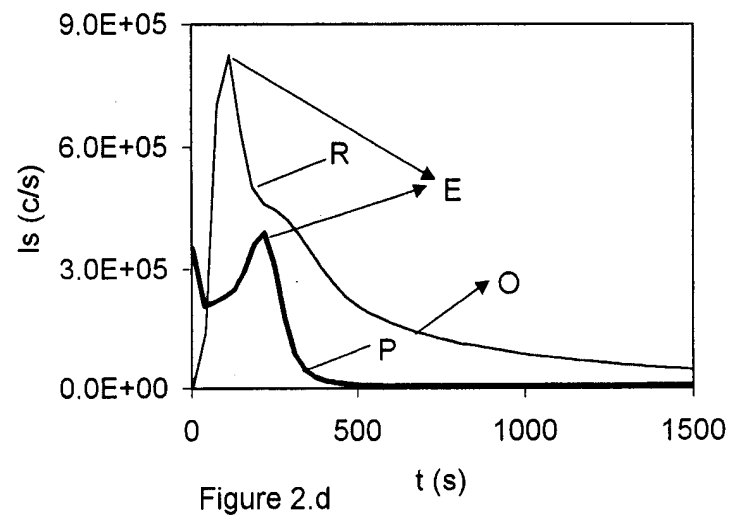


Figure 2.d

**ABREGÉ**

**Procédé de recuit en continu de bandes en acier en vue de leur galvanisation au trempé et four pour sa mise en œuvre.**

Procédé de recuit en continu d'une bande d'acier en vue de sa galvanisation au trempé, dans lequel la bande subit un préchauffage soit par flamme directe, soit par radiation, en vue de former sur sa surface un film contrôlé d'oxyde contenant de 0,1 à 1 g/m<sup>2</sup> d'oxygène, le contenu en oxygène de la couche d'oxyde étant contrôlé soit par modification du rapport air/gaz du mélange alimentant des moyens de chauffage par flamme directe, soit par injection d'air contrôlée dans la zone en question lors du chauffage par des moyens radiants. Ladite bande subit ensuite un chauffage par radiation sous une atmosphère composée d'un gaz inerte ou d'un mélange de gaz inerte vis-à-vis de l'acier dont le point de rosée est inférieur ou égal à -10°C. Finalement, ladite bande subit une opération de réduction complète de l'oxyde de fer - présent dans la couche d'oxyde formée dans la zone de préchauffe et maturée dans la zone de recuit - au moyen d'une atmosphère réductrice constituée d'un mélange à bas point de rosée (inférieur à -20°C) d'azote et d'hydrogène entre 5 % et 75 % en fraction d'hydrogène.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 8485  
BE 200100206

**DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
	RECHERCHE INCOMPLETE voir feuille supplémentaire C ---		C23C2/02 C23C2/06
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 novembre 1996 (1996-11-29) & JP 08 170159 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 2 juillet 1996 (1996-07-02) *Traduction de la description dans la web page d'Office Japonaise de Brevets*. * abrégé *	1-5,7, 9-13	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 05, 30 juin 1995 (1995-06-30) & JP 07 034210 A (KAWASAKI STEEL CORP), 3 février 1995 (1995-02-03) * abrégé *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 278 (C-1065), 28 mai 1993 (1993-05-28) & JP 05 009693 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 19 janvier 1993 (1993-01-19) * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
A	EP 0 979 879 A (AIR LIQUIDE) 16 février 2000 (2000-02-16) *abrégé* *revendications* * colonne 4, alinéa 15 - alinéa 20; figure 1 *	1-13	C23C
	---	-/--	

Date d'achèvement de la recherche

16 janvier 2004

Examinateur

Ovejero, E

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

6

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 8485  
BE 200100206

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	EP 0 688 884 A (MAUBEUGE FER) 27 décembre 1995 (1995-12-27) *abrégé* * colonne 3, ligne 38 - ligne 45 * * colonne 4, ligne 23 - ligne 29; figure 1 *	1,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		16 janvier 2004	Ovejero, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

6

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

BO 8485  
BE 200100206

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches complètes:  
9-13

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches incomplètes:  
1-8

Raison pour la limitation de la recherche:

Les revendications 1-8 présentes ont trait à une méthode défini en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir:

La structure granulaire et de la texture exigées par l'application finale de la bande à traiter.

Les revendications couvrent tous les produits présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article 17(2) de la loi sur les brevets d'invention et un exposé au sens de l'Article 17(1) de la loi sur les brevets d'invention que pour un nombre très limité de telles méthodes. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le méthode au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les parties concernant les méthodes.

La méthode recherchée est celle préparée selon l'exemple 1 mentionné dans la description aux pages 7 et 8, à savoir:

Procédé et four de recuit en continu de bandes en acier en vue de leur galvanisation au trempé comprenant trois sections: première section de préchauffage, deuxième section de recuit et troisième section de réduction avant de transférer la bande dans le bain de zinc ou d'alliage de zinc.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8485  
BE 200100206

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-01-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 08170159 A	02-07-1996	JP 2970445 B2	02-11-1999
JP 07034210 A	03-02-1995	JP 3255765 B2	12-02-2002
JP 05009693 A	19-01-1993	JP 2841889 B2	24-12-1998
EP 0979879 A	16-02-2000	FR 2782326 A1	18-02-2000
		AT 254190 T	15-11-2003
		DE 69912698 D1	18-12-2003
		EP 0979879 A1	16-02-2000
		JP 2000064006 A	29-02-2000
		US 6224692 B1	01-05-2001
EP 0688884 A	27-12-1995	FR 2721620 A1	29-12-1995
		CA 2152232 A1	23-12-1995
		EP 0688884 A1	27-12-1995