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

(11) EP 0 564 549 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
24.04.1996 Bulletin 1996/17

(21) Numéro de dépôt: **92902787.8**

(22) Date de dépôt: **23.12.1991**

(51) Int Cl.[6]: **C21D 1/60**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR91/01059

(87) Numéro de publication internationale:
WO 92/12267 (23.07.1992 Gazette 1992/19)

(54) UTILISATION D'UNE SOLUTION COLLOiDALE D'AMIDON POUR LA FABRICATION DE BAINS DE TREMPE DES METAUX

VERWENDUNG EINER KOLLOIDALEN STÄRKELÖSUNG ZUR HERSTELLUNG VON BÄDERN ZUM ABSCHRECKEN VON METALLEN

USE OF A COLLOIDAL STARCH SOLUTION FOR PRODUCING BATHS FOR QUENCHING METALS

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

(30) Priorité: **27.12.1990 FR 9016344**

(43) Date de publication de la demande:
13.10.1993 Bulletin 1993/41

(73) Titulaires:
- **Roquette Frères**
  F-62136 Lestrem (FR)
- **CASTROL FRANCE S.A.**
  F-78230 Le Pecq (FR)

(72) Inventeurs:
- **GOSSET, Serge**
  F-62136 Lestrem (FR)
- **LUDOT, Jean-Michel**
  F-76230 Bois-Guillaume (FR)
- **DECK, Michel**
  F-95630 Meriel (FR)

(74) Mandataire: **Boulinguiez, Didier**
Cabinet Plasseraud
84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 100 280
FR-A- 0 892 357
FR-A- 1 167 785
FR-A- 2 434 821
US-A- 4 021 260

- **SOVIET INVENTION ILLUSTRATED week 8612, 5 April 1986, Derwent Publications, London, GB * abstract 86-080894/12* & SU-A-1177361 (G.A. MELIKYAN) 07-09-1985.**
- **ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, volume 137, no.3,March 1990, METALS PARK, OHIO US G.E. TOTTEN : "Polymer QUENCHANTS : The Basics"**

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 0 564 549 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

La présente invention a pour objet l'utilisation pour la fabrication de bains de trempe de métaux et/ou de leurs alliages d'une solution colloïdale d'un amidon natif, naturel, hybride ou modifié par voie chimique et/ou physique, solubilisé dans l'eau dans des conditions de cuisson ou de mise en solution telles que sa viscosité, une fois développée, n'évolue plus notablement dans le temps.

Il est connu que les caractéristiques mécaniques optimales des métaux ou alliages ne sont obtenues qu'après un chauffage à température élevée, lequel permet l'apparition de phases ou configurations cristallines n'existant qu'à haute température ou qui ne peuvent se former qu'à partir de la phase stable à haute température.

Dans le cas de l'acier par exemple, le chauffage, suivi d'un maintien à haute température (entre 780 et 900°C pour l'acier de construction) assure la mise en solution du carbone et l'uniformité de sa répartition dans le fer (structure austénitique).

Le chauffage est suivi de la trempe proprement dite, c'est-à-dire d'un refroidissement plus ou moins rapide, suivant le métal et le genre de pièce; ceci permet de maintenir à froid la répartition moléculaire de l'état stable à chaud, en figeant les phases ou configurations cristallines obtenues.

La vitesse et les conditions de refroidissement du métal, au cours de la trempe, ont une influence déterminante sur les propriétés mécaniques.

Il est, d'une part, nécessaire de refroidir suffisamment vite le métal ou l'alliage, préalablement porté dans le domaine de température où la structure désirée se forme, afin de la figer et d'éviter des transformations incomplètes.

D'autre part, pour des raisons de dimensions ou de régularité de forme des pièces, ou encore pour certaines compositions d'alliages, il n'est pas souhaité que le refroidissement soit trop rapide.

En effet, si tel est le cas, on assiste à la formation de contraintes internes, de distorsions et éventuellement de fissures appelées tapures.

Il s'ensuit que la trempe est une opération méticuleuse qui requiert beaucoup de précautions. Il convient, en particulier, d'utiliser des bains de trempe appropriés capables de faire varier la vitesse de refroidissement dans les limites voulues afin d'obtenir les caractéristiques recherchées et, en particulier, de ralentir la trempe de façon à éviter les tapures et autres inconvénients inhérents à une trempe trop rapide.

Les milieux de trempe connus sont très variés : on peut citer par exemple des milieux aqueux, huileux, salins, des métaux fondus, de l'air, des gaz, pulsés ou non.

Les milieux huileux ou huiles de trempe offrent en général des résultats satisfaisants quant aux caractéristiques des pièces trempées. Mais il est évident que dans la pratique industrielle, l'utilisation des huiles de trempe présente un certain nombre d'inconvénients, tels que la pollution de l'environnement, le dégagement d'odeurs désagréables, les risques d'inflammation. A ces défauts relatifs aux conditions d'hygiène et de sécurité s'ajoutent des servitudes de fabrication telles que la nécessité de préchauffer les bacs à huile et de dégraisser les pièces trempées.

Ces divers inconvénients ont amené l'homme de l'art à envisager la mise au point de milieux de trempe aqueux qui assureraient aux pièces trempées des caractéristiques sensiblement identiques à celles obtenues grâce à la trempe à l'huile, tout en évitant les défauts précédemment cités.

On a préconisé l'emploi de polyalkylèneglycols pour la constitution de milieux de trempe aqueux par exemple selon le brevet FR 1.384.244.

Le brevet US 4.087.290 préconise quant à lui l'utilisation d'un sel hydrosoluble d'acide polyacrylique dans l'eau permettant un lent refroidissement, en raison de la formation d'un film stable et uniforme à la surface des pièces trempées.

Dans le brevet WO 83/00825, l'agent retardateur est un sel hydrosoluble d'un copolymère d'oléfine à longue chaîne et d'anhydride maléique, citraconique ou itaconique.

Les articles très récents parus dans "Advanced Materials & Processes" 3/90, pages 19 à 28 et 51 à 53, et intitulés respectivement "Polymer Quenchants : a european overview" et "Polymer quenchants : the Basics" passent en revue les différents polymères utilisés à l'heure actuelle pour la trempe, ainsi que leurs propriétés.

Le brevet FR 1 167 785 décrit des bains de trempe aqueuse à base de gommes hydrosolubles, ces gommes étant des dérivés cellulosiques comme le méthylcellulose, le carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et le carboxyméthyl-hydroxyéthylcellulose.

Ce brevet FR 1 167 785 révèle que la proportion de gomme dans la solution aqueuse doit être faible, c'est-à-dire comprise environ entre 0.1 et 1.25 %. En effet, au-dessus de cette dernière proportion, les gommes ne donnent plus aucun avantage particulier puisque les solutions deviennent trop visqueuses.

Cependant, le phénomène d'entraînement du composé retardateur par la pièce métallique provoque, à cause de la faible concentration en composé retardateur mise en oeuvre dans ce brevet FR 1 167 785, une variation importante en ce composé dans le bain de trempe au cours du temps et donc des effets de trempe différents au cours du temps.

Or, cet inconvénient constitue un obstacle important pour une utilisation à l'échelle industrielle de ces bains de trempe.

Enfin, dans le brevet polonais n° 120.857, des bains de trempe aqueux à base de fécule native sont exemplifiés. Ceux-ci présentent cependant des problèmes rédhibitoires d'instabilité dans le temps, inhérents à la nature même de la fécule et à la façon dont elle est mise en solution.

En effet, la colle obtenue selon ce brevet présente une viscosité très élevée qui rend ce produit impropre à la distribution et au stockage dans des conditions industrielles. De plus, cette viscosité déjà élevée augmente dans le temps. Enfin la dilution d'une telle colle pour l'obtention d'un bain de trempe est extrêmement difficile et conduit à un phénomène de synérèse.

Les bains à base de fécule native tels qu'exemplifiés dans le brevet polonais n° 120.857 ne peuvent donc être utilisés industriellement; ils ne permettent pas d'atteindre l'efficacité voulue au niveau de la trempe et n'offrent de toute façon que des propriétés limitées, non susceptibles d'être variées ou modifiées en fonction des conditions choisies pour la trempe, de la nature des pièces à traiter et/ou des performances recherchées pour ces dernières.

Par ailleurs, on observe que dans la plupart des milieux de trempe aqueux, le troisième stade de refroidissement, par convection naturelle, peut être trop rapide. De plus, la transition entre le régime d'ébullition nucléée et le régime de convection se situe généralement à un niveau de température nettement plus bas que dans les bains de trempe à l'huile. Un bain de trempe aqueux performant devrait permettre d'obtenir aux environs de 300°C une vitesse de refroidissement assez lente.

Or, les sociétés Demanderesses ont, à l'issue de longues et difficiles recherches, montré qu'il est possible d'obtenir des bains aqueux de trempe retard des métaux ou de leurs alliages qui donnent d'excellentes performances, qui répondent aux différentes exigences de la technique, sans toutefois présenter les inconvénients précités.

Les sociétés Demanderesses ont, en effet, montré que, de façon surprenante et inattendue, des bains aqueux de trempe répondant à toutes les exigences de la technique et à base d'un composé amylacé peuvent être obtenus dès lors que l'on sélectionne la nature du composé amylacé et/ou les conditions de sa mise en solution de telle sorte qu'aucune variation essentielle ne se produise pendant une période de temps compatible avec une exploitation industrielle.

L'invention se rapporte par conséquent à l'utilisation pour la fabrication de bains de trempe de métaux et/ou de leur alliages d'une solution colloïdale d'amidon de la manière indiquée dans la revendication 1. Les revendications 2 à 11 concernent des modes d'utilisation préférés.

Les compositions concentrées pour bain de trempe utilisées conformément à l'invention comportent donc au moins un composé amylacé et elles sont stables dans le temps.

Cette condition de stabilité est extrêmement difficile à réaliser car les composés amylacés en solution sont sujets à des phénomènes plus ou moins marqués de rétrogradation et/ou de synérèse conduisant à des évolutions de la viscosité qui peuvent être très importantes, et dans la plupart des cas irréversibles, ceci se traduisant par la formation de gels ou par une démixtion.

Et il est du mérite des sociétés Demanderesses d'avoir su trouver et mettre au point des compositions concentrées aqueuses utilisables pour la fabrication de bains de trempe des métaux et/ou de leurs alliages qui soient performantes et stables, lesdites compositions étant à base de composés amylacés.

Par le terme composé amylacé, au sens de la présente invention, on entend tout type d'amidon, quelle qu'en soit l'origine, natif ou modifié, ainsi que leurs mélanges.

Lorsqu'on fait appel, pour la constitution des compositions aqueuses pour bain de trempe utilisées selon l'invention, à un amidon natif, on utilise un amidon naturel ou hybride provenant notamment du maïs, du maïs à haute teneur en amylopectine (amidon waxy), du maïs à haute teneur en amylose, du blé, du pois, du riz, de la pomme de terre, du manioc, et on le solubilise dans l'eau dans des conditions telles que sa viscosité, une fois développée, n'évolue plus notablement dans le temps. On choisit pour cela des conditions particulières de cuisson, ou de mise en solution, dudit amidon natif.

Afin d'arriver à ce résultat avec des compositions à base d'un composé amylacé natif, on peut s'y prendre de plusieurs façons.

On peut ainsi procéder à la cuisson de l'amidon natif dans un appareil du type jet Cooker, sous haute pression, en particulier en phase vapeur, et éventuellement en présence d'adjuvants. On peut aussi procéder à la cuisson de l'amidon natif sur des appareils du type tambour-sécheur, éventuellement en présence d'adjuvants. Parmi les adjuvants connus pour conférer une bonne stabilité à une "colle" d'amidon natif, on peut citer par exemple les agents alcalins et les alcools éthoxylés tels que décrits notamment dans le brevet US n° 4.021.260.

De préférence, lorsqu'on fait appel, pour la constitution des compositions concentrées aqueuses utilisées selon l'invention, à un composé amylacé natif, on utilise un amidon waxy, c'est-à-dire comportant une teneur en amylopectine supérieure à celle que l'on trouve dans l'amidon correspondant naturel.

Lorsqu'on fait appel à un amidon modifié, on utilise un amidon naturel ou hybride, de toute provenance, ayant subi un traitement de modification chimique, et/ou un traitement de modification physique.

Par traitement de modification chimique, on entend notamment les opérations ou réactions d'oxydation, de dextrinification, de fluidification (acide ou enzymatique), d'estérification, d'éthérification et/ou de réticulation.

Par traitement de modification physique, on entend notamment les opérations de gélatinisation sur tambour, les traitements de cuisson extrusion, les traitements par les micro-ondes et les traitements aux ultrasons.

Dans le cadre de l'invention, il peut être fait appel à des composés amylacés résultant à la fois d'une ou plusieurs modifications par voie physique et d'une ou plusieurs modifications par voie chimique, les modifications pouvant être réalisées simultanément.

Les compositions concentrées aqueuses utilisées conformément à l'invention sont obtenues par mise en oeuvre desdits composés amylacés en présence d'eau. Dans le cadre de la présente invention, cette mise en oeuvre devra être menée dans des conditions propres à conduire à l'obtention de solutions colloïdales.

S'il est vrai que certains des amidons modifiés physiquement présentent une solubilité dans l'eau à température ambiante, il en va différemment de la plupart des composés amylacés utilisables dans l'invention.

Il est donc fait appel à tout moyen connu en soi susceptible de permettre la solubilisation en milieu aqueux desdits amylacés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on peut avoir recours à cet effet à l'éclatement en milieu alcalin.

Dans ce cas, l'action par exemple de la soude peut être menée sous simple agitation permettant de maintenir une homogénéité convenable du milieu. A faible matière sèche, on pourra utiliser tout mélangeur conventionnel. A haute matière sèche, on devra faire appel à un appareil du type pétrin ou déliteur à grande vitesse, qui sont des appareils à haut taux de cisaillement.

On considère à cette occasion que la solution colloïdale obtenue est issue de l'action conjuguée des moyens mécaniques et chimiques.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, on procède à la solubilisation des composés amylacés dans l'eau par l'action concomitante de la température et de la pression. Ce type d'opération est généralement conduit sur des installations communément dénommées JET COOKER.

Dans ce cas, la solution subit lors de la cuisson de très forts taux de cisaillement dus à la fois à une température élevée et un niveau de pression caractéristiques d'une cuisson en phase vapeur.

Les solutions colloïdales obtenues par action directe de la vapeur seront de préférence réalisées en continu, dans la mesure où une telle technique permet l'utilisation de vapeur à haute pression et par là, la gélatinisation de l'amidon à haute température.

Selon un autre mode de préparation des compositions amylacées utilisées conformément à l'invention, il peut être envisagé, pour de simples raisons technico-économiques, de procéder à la modification par voie chimique des amidons simultanément aux susdites opérations de solubilisation. Lorsque la modification chimique est effectuée simultanément à l'opération de cuisson, les réactifs nécessaires devront être ajoutés à la suspension d'amidon.

Ainsi, la cuisson d'un amidon en présence par exemple d'un agent oxydant permettra, par le choix de la quantité d'oxydant mise en oeuvre et des conditions thermiques de l'opération, la fabrication d'une solution colloïdale d'amidon répondant aux exigences de l'application visée. En effet, l'oxydation ménagée de la matière amylacée favorise la fabrication de solution colloïdale dont la viscosité est stable dans le temps notamment vis-à-vis des phénomènes de cisaillement, et réduit les phénomènes de synérèse.

Il est possible également d'introduire des adjuvants, tels que ceux décrits précédemment, au moment de la cuisson du composé amylacé préalablement ou simultanément modifié.

Etant entendu que les compositions utilisées conformément à l'invention et que les bains de trempe obtenus se doivent, pour répondre à tous les impératifs de la technique, de présenter une viscosité adaptée et une grande stabilité, il sera préférentiellement fait appel, comme il a été dit précédemment, à des amidons waxy dans la mesure où le composé amylacé retenu sera un des amidons natifs précédemment décrits.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, il peut être obtenu une viscosité adaptée ainsi qu'une grande stabilité, en ayant recours à des amidons modifiés du type de ceux précédemment décrits. La viscosité et la stabilité seront celles correspondant au composé amylacé choisi en fonction de la nature de l'opération de trempe : trempe superficielle ou massique.

On pourra en particulier utiliser des amidons estérifiés tels que les amidons acétylés, et des amidons éthérifiés tels que les amidons carboxyméthylés, hydroxyalkylés et cationiques, ou leurs mélanges. Une préférence toute particulière est accordée aux amidons cationiques.

Ceux-ci peuvent être obtenus par réaction en phase lait d'un amidon natif avec un des réactifs du type de ceux décrits dans le brevet EP 0 139 597. Il peut également être question d'amidons cationiques obtenus par voie sèche tels que ceux décrits dans le brevet FR 2.434.821. Il peut également s'agir de cationisation en phase colle, voire en phase solvant.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, il sera retenu en tant que composé amylacé les amidons waxy cationiques. De par leur structure polymérique originale, les amidons waxy cationiques confèrent aux bains de trempe des caractéristiques de viscosité et de stabilité particulièrement avantageuses. De tels bains permettent d'obtenir des performances à ce jour inégalées.

Les réactifs aminotertiaires ou ammonium quaternaire couramment utilisés pour la cationisation des amidons et

fécules possèdent en tant que contre-anion un halogénure. Cet halogénure est le plus souvent le chlorure.

Ainsi, les amidons modifiés par cationisation présentent en général un taux de chlorure résiduel.

Or, les ions chlorures sont connus pour leur caractère corrosif marqué, ce qui peut s'avérer gênant dans l'application de ces amidons à la trempe des métaux. Pour pallier cet inconvénient, on utilisera donc de préférence des amidons dont le taux de chlorures a été abaissé. De tels amidons peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans la demande de brevet français 90 08767. Une préférence toute particulière ira aux amidons waxy cationiques à teneur réduite en chlorures.

Les compositions concentrées aqueuses utilisées conformément à l'invention présentent une teneur en composé amylacé exprimé en matière sèche comprise entre 1 et 50 %, de préférence entre 2 et 45% et plus préférentiellement encore entre 5 et 30 %.

Outre le ou les composés amylacés, les compositions aqueuses utilisées selon l'invention contiennent de préférence les additifs conventionnellement utilisés dans les bains de trempe aqueux tels que notamment des agents anticorrosion, conservateurs et anti-mousse.

Les bains de trempe fabriqués conformément à l'invention renferment de 0,1 % à 30 % de composé amylacé, de préférence de 1 % à 15 %, plus préférentiellement encore de 2 à 10 %.

Ils peuvent être obtenus par simple dilution de la composition aqueuse selon l'invention.

Ils peuvent être utilisés dans une gamme de températures d'environ 10°C à environ 80°C. Des températures supérieures, possibles, présentent l'inconvénient d'une évaporation excessive.

Outre les effets positifs apportés par les modifications chimiques et/ou physiques du composé amylacé sur la stabilité des solutions, on s'aperçoit qu'elles ont une influence considérable sur le pouvoir refroidissant des solutions colloïdales lors de l'opération de trempe.

De plus, l'allure générale des courbes de refroidissement obtenues est caractéristique de chacune des modifications physiques ou chimiques réalisées et permet ainsi l'adaptation des traitements au but final recherché, c'est-à-dire au choix d'une courbe de refroidissement adaptée.

Enfin, ces compositions concentrées aqueuses à base de solutions colloïdales de composé(s) amylacé(s) ainsi que les bains de trempe contenant ces compositions présentent l'avantage d'une biodégradabilité quasi totale, ce qui permet de résoudre les problèmes posés par la plupart des bains de l'art antérieur vis-à-vis de l'environnement.

Ils possèdent par ailleurs d'autres avantages tels que l'absence d'odeur désagréable, de risque d'inflammabilité et de toxicité.

L'intérêt de l'invention sera encore mieux compris à l'aide des essais comparatifs et des exemples suivants.

Le procédé de trempe des métaux et de leurs alliages utilisant la composition aqueuse selon l'invention est décrit et illustré ci-après.

Afin de déterminer les propriétés des bains de tempe obtenus conformément à l'invention et de les comparer avec celles des bains de l'art antérieur, on a réalisé des courbes de drasticité selon les modes opératoires des deux tests décrits ci-après.

Dans le premier test (I), on utilise un drasticimètre constitué par un cylindre en argent, de diamètre égal à 8 mm et de longueur égale à 24 mm. Ce capteur en argent est porté à une température de 800°C puis plongé brutalement dans un bain de trempe d'environ 20 l agité par recirculation à l'aide d'une pompe dont on peut régler le débit. En l'occurrence, il a été réglé pour les essais à 1000 l/h. Le refoulement de cette pompe est relié à un tube vertical situé au centre du bac de trempe. Le capteur en argent est plongé dans le tube central, toujours plein et agité de façon permanente grâce au flux régulier de la pompe. La température du bain est maintenue constante à 30°C à l'aide d'une régulation thermostatique.

A partir de l'instant où le capteur en argent est plongé dans le bain de trempe, on enregistre la température (en °C) dudit capteur en fonction du temps (en secondes) et on trace la courbe $\theta = f(t)$.

On trace également la courbe $d\theta/dt = f(\theta)$ qui représente l'évolution de la vitesse de refroidissement $d\theta/dt$ (en °C par seconde) en fonction de la température θ.

Dans le second test (II),on utilise un drasticimètre constitué par un cylindre en INCONEL 600 de 12,5 mm de diamètre et de 60 mm de longueur, équipé en son centre d'un thermocouple. Ce capteur en INCONEL est chauffé à 850°C puis trempé dans 2 litres de bain de trempe non agité,maintenu sauf indication contraire à une température de 30°C.

Deux courbes sont tracées simultanément, la première $\theta = f(t)$ représentant l'évolution de la température (en °C) en fonction du temps (en secondes); la seconde $d\theta/dt = f(\theta)$ représentant l'évolution de la vitesse de refroidissement en fonction de la température.

De ces deux courbes sont extraites les données suivantes :

- temps écoulé pour refroidir l'éprouvette
  - de 850°C à 600°C

- de 850°C à 400°C
- de 850°C à 200°C

- vitesse de refroidissement maximum, en °C/sec,
- température correspondant à la vitesse maximale,
- vitesse de refroidissement à 300°C, en °C/sec.

EXEMPLE 1

On réalise d'abord, selon le test (I), une courbe de drasticité caractéristique des fluides de trempe de l'art antérieur à l'aide d'un bain de trempe constitué d'une solution aqueuse de polyalkylèneglycol de marque ILOQUENCH 500 AQUA, commercialisé par la Société CASTROL, et dilué avec un facteur de dilution de 10 %, la concentration en polymère étant donc égale à 4,4 %.

Les deux courbes $\theta = f(t)$ et $d\theta/dt = f(\theta)$ obtenues sont représentées sur la figure la respectivement par C_{1a} et C_{2a}.

L'examen de ces courbes montre que la vitesse de refroidissement dans la partie inférieure de la courbe est trop élevée, ce qui favorise les déformations et les tapures.

On réalise également selon ce même test (I) une courbe de drasticité avec de l'huile minérale type 100 neutral, commercialisée sous la marque ILOQUENCH 43 par la Société CASTROL.Les courbes $\theta = f(t)$ et $d\theta/dt = f(\theta)$ obtenues sont représentées sur la figure 1b par les courbes C_{1b} et C_{2b}.

EXEMPLE 2

On procède à la préparation d'une solution colloïdale amylacée de la façon suivante :

On prépare un lait d'amidon de maïs en dispersant dans l'eau de l'amidon de maïs waxy natif, constitué pour au moins 95 % d'amylopectine, à raison de 429 g d'amidon commercial pour un litre d'eau.

On ajoute à ce lait d'amidon 9.13 g de soude caustique à 48° Baumé, cette quantité correspondant à 1 % de soude sèche par rapport à l'amidon de maïs cireux commercial. L'ensemble est pompé à l'aide d'une pompe volumétrique à travers un cuiseur de type jet-cooker permettant une préparation en continu.

Les caractéristiques du cuiseur sont les suivantes:

- serpentin d'une capacité de 4,6 l,
- vapeur à une pression de 10 bars alimentant une tuyère,
- débit = 45 l/h à 150 l/h selon réglage.

Les conditions de travail utilisées pour cette préparation sont :

- temps de contact : 3 minutes
- température de cuisson : 150°C,
- pression dans le serpentin maintenue par une vanne de contre-pression : 5 bars.

A la sortie du serpentin, la colle obtenue est refroidie par détente dans un flash atmosphérique. On obtient de cette manière une solution colloïdale à 20,5 % de matière sèche (MS) réfractométrique. Sa viscosité est de 16000 mPa.s (16000 cps) à température ambiante. Le pH est égal à 10,4.

Cette solution colloïdale est diluée jusqu'à 3,8 % de MS pour être soumise au test (I).

La figure 2 (courbes C3 et C4) illustre bien les avantages apportés par le procédé faisant l'objet de ladite invention.

La zone de transition entre caléfaction et ébullition nucléée est plus élevée dans ce cas et rejoint la valeur obtenue avec les bains de trempe à l'huile. De plus et surtout, la zone de transition entre ébullition nucléée et convection est très nettement augmentée, tandis que la vitesse de refroidissement dans le domaine des basses températures est fortement diminuée.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on modifie l'amidon de maïs waxy en réalisant une réaction de carboxyméthylation "in situ" par addition de monochloracétate de sodium dans le lait d'amidon avant son passage sur le cuiseur.

Les caractéristiques du cuiseur pour l'obtention d'une solution colloïdale sont identiques à celles exprimées dans l'exemple 2 (cuisson sur "jet-cooker").

On prépare un lait d'amidon de maïs waxy dans l'eau à raison de 429 g pour un litre d'eau. On ajoute à ce lait d'amidon des quantités suffisantes de soude caustique et de monochloracétate de sodium telles que définies dans le

tableau n° I.

Les caractéristiques de réglage de l'installation sont les suivantes :

- temps de contact : 3 minutes,
- température de cuisson : 150°C,
- pression dans le serpentin : 5 bars.

Les caractéristiques des solutions colloïdales obtenues sont consignées dans le tableau n° I. Ces solutions sont diluées jusqu'à 3,8 % de MS en vue de les tester sur le drasticimètre, selon le test (I) décrit précédemment.

Les figures 3a et 3b sont relatives à cet exemple de réalisation de l'invention et montrent l'intérêt de telles solutions obtenues par carboxyméthylation de l'amidon de maïs waxy.

Les courbes C5-C6 et C7-C8 correspondent successivement aux solutions colloïdales carboxyméthylées avec 2 % et 4 % de monochloracétate de sodium compté en poids par rapport à l'amidon de maïs commercial.

CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS A LA SORTIE DU CUISEUR

TABLEAU I

TAUX DE SOUDE	TAUX DE MONOCHLORACETATE EN %	MS REFRACTOMETRIQUE	VISCOSITE A 20°C EN mPa.s (Cps)	pH A 20°C
1	2	20,2	14300	11
1,5	4	20	20600	10,8

La carboxyméthylation permet d'élever les zones de transition précitées et accentue le ralentissement du refroidissement dans la zone des basses températures.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, la solution colloïdale est obtenue selon le procédé décrit dans l'exemple 2 à partir d'une fécule cationique du commerce (de marque HI-CAT 160, commercialisée par la Société ROQUETTE FRERES).

Un lait de fécule de pomme de terre cationique est d'abord préparé à raison de 467 g de fécule de marque HI-CAT 160 par litre d'eau.

On ajoute à cette préparation une quantité de soude équivalente à 2 % de soude par rapport à la fécule commerciale.

Les caractéristiques de réglage de l'installation sont les suivantes :

- temps de contact : 3 minutes,
- température de cuisson : 160°C,
- pression dans le serpentin : 7 bars.

La matière sèche réfractométrique de la solution obtenue est égale à 18 %. La viscosité est de 8900 mPa.s (8900 cps) à température ambiante. Le pH est égal à 11.

Cette solution colloïdale est diluée jusqu'à 3,8 % de MS pour être testée sur le drasticimètre décrit précédemment, selon le test (I).

Les courbes C9 et C10 reportées sur la figure 4 montrent que la fécule cationique préparée selon le procédé décrit dans cet exemple satisfait aux exigences de la technique. Le domaine d'ébullition est en effet déplacé vers les hautes températures, et la vitesse de refroidissement dans le domaine des basses températures est diminuée.

EXEMPLE 5

On envisage dans cet exemple l'utilisation d'un amidon cationique du commerce afin de préparer une solution colloïdale selon le procédé exposé dans l'exemple 2 par cuisson "jet cooker".

On prépare un lait d'amidon de maïs waxy cationique, commercialisé sous la marque HI-CAT 260 par la Société ROQUETTE FRERES, à raison de 429 g d'amidon commercial pour un litre d'eau.

On ajoute à cette préparation une quantité de soude équivalente à 2 % de soude sèche par rapport à l'amidon commercial.

Les caractéristiques de réglage de l'installation sont les suivantes :

- temps de contact : 3 minutes,
- température de cuisson : 160°C,
- pression dans le serpentin : 7 bars.

On obtient une solution colloïdale dont la MS réfractométrique est égale à 18,7 %. Sa viscosité est de 5600mPa.s (5600 cps) à température ambiante. Le pH est égal à 10,9.

Cette solution colloïdale est diluée jusqu'à 3,8 % de MS pour être testée sur le drasticimètre, selon le test (I).

Les courbes C11-C12 reportées sur la figure 5 représentent l'évolution de la température au cours du refroidissement du capteur plongé dans cette solution conforme à l'invention. On constate en particulier l'amélioration de l'allure de la courbe dans les zones de basses températures qui rend cette solution très performante vis-à-vis des solutions de l'art antérieur.

EXEMPLE 6

On utilise dans cet exemple un amidon cationique de mêmes caractéristiques que le HI-CAT 260 cité dans l'exemple 5, mais sur lequel la teneur en chlorures a été fortement abaissée à l'aide du procédé de permutation ionique tel que décrit dans la demande de brevet français n° 90 08767.

Ce procédé de permutation ionique permet l'obtention d'amidons cationiques particulièrement adaptés aux procédés de trempe en phase aqueuse, pour lesquels une teneur en chlorures trop élevée peut présenter des inconvénients du fait de l'action corrosive de ces anions.

On prépare donc une solution colloïdale de cet amidon cationique de type HI-CAT 260 préalablement permuté, d'une teneur en chlorures d'environ 100 ppm sur matière sèche, par cuisson sur "jet-cooker".

Ainsi, 437 g de cet amidon cationique sont dispersés dans un litre d'eau, et on effectue la cuisson dans les conditions suivantes :

- temps de contact : 6 minutes
- température de cuisson : 160°C
- pression dans le serpentin : 5 bars.

On obtient une solution colloïdale dont la M.S réfractométrique est égale à 23,4 % et dont la viscosité à 20°C est de 3100 mPa.s (3100 cps).

Cette composition concentrée présente une viscosité parfaitement stable dans le temps, aucune évolution n'étant constatée après trois mois de stockage à 20°C.

Cette composition concentrée, adjuvantée par les additifs conventionnels et en particulier par un agent anti-corrosion, est diluée dans l'eau distillée selon trois facteurs de dilution différents : 10, 15 et 20 %, correspondant respectivement à des taux de matières sèches de 2,34 %, 3,51 % et 4,68 %. Les bains de trempe obtenus sont alors soumis au second test (II) de drasticité, à l'aide du capteur en INCONEL.

La figure 6 présente les courbes obtenues. Les courbes C13 et C14, les courbes C15 et C16, et les courbes C17 et C18 représentent respectivement les courbes enregistrées avec les dilutions de 10 %, 15 % et 20 %.

Les trois premières lignes du Tableau II regroupent les résultats obtenus lors de ces essais.

Sur ce tableau sont indiqués les temps d'immersion (en secondes) pour refroidir l'éprouvette de 850°C à 600C°, de 850°C à 400°C et de 850°C à 200°C, la vitesse de refroidissement maximum en °C par seconde, la température correspondant à la vitesse maximale, ainsi que la vitesse de refroidissement à 300°C en °C par seconde.

On peut constater, à la vue de ces courbes et de ce tableau, que :

- l'effet ralentisseur des solutions augmente proportionnellement avec leur concentration en amidon cationique,
- à concentration nettement inférieure (4,68 % en amidon cationique contre 8,8 % pour le polyalkylène glycol), la vitesse de refroidissement à 300°C (domaine des tapures de trempe) est sensiblement plus lente que pour les polyalkylène glycols et plus proche de celle d'une huile minérale,
- les vitesses maximales de refroidissement peuvent être situées, suivant les conditions de concentration et de température de bain choisies, à des températures supérieures à celles des polyalkylène glycols, ce qui est favorable pour éviter des transformations martensitiques incomplètes.

Le tableau II regroupe également les résultats obtenus à l'aide de la même composition concentrée à base d'amidon cationique à basse teneur en chlorures, pour des facteurs de dilution de 7 %, 10 % et 15 % correspondant à des teneurs en matières sèches respectives de 1,64 %, 2,34 % et 3,51 %, et à deux températures différentes : 40° et 50°.

La figure 7 présente les courbes C19 et C20 obtenues à la température de 30°C, les courbes C21 et C22 obtenues à la température de 40°C, et les courbes C23 et C24 obtenues à la température de 50°C, le facteur de dilution étant de 10 %, ce qui correspond à un taux de M.S de 2,34 %.

On peut voir que l'élévation de la température du bain de trempe permet d'abaisser les vitesses maximum de refroidissement et leurs températures correspondantes.

Cette influence de la température permet la réalisation, avec une seule concentration, de drasticités "sur mesure" adaptées aux aciers à tremper et favorables pour diminuer les déformations des pièces délicates à géométrie tourmentée.

Enfin, une comparaison a été établie entre l'huile minérale ILOQUENCH 43, commercialisée par la Société CASTROL, le polyalkylèneglycol commercialisé sous la marque ILOQUENCH 500 AQUA également par la Société CASTROL et dilué à 20 %, soit un taux de M.S de 8,8 %, et le bain de trempe obtenu après dilution à 20 % de la susdite composition, soit un taux de M.S de 4,68 %.

La température de trempe était de 30°C pour les trempes aqueuses, et de 40°C pour le bain à l'huile.

La figure 8 présente les courbes de drasticité enregistrées, les courbes C25 et C26 étant obtenues avec le bain de trempe conforme à l'invention, les courbes C27 et C28 étant obtenues avec le polyalkylèneglycol, et les courbes C29 et C30 étant obtenues avec le bain de trempe à l'huile.

On peut constater que le bain de trempe obtenu selon l'invention présente des performances tout à fait satisfaisantes en comparaison avec les bains de l'art antérieur.

TABLEAU II

(Données obtenues à partir du test II)

Milieu de trempe			Température du bain (°C)	Temps d'immersion (en secondes) pour			V maxi (°C/sec)	T maxi (°C)	V 300
	Facteur de dilution	Taux de M.S		600°C	400°C	200°C			
Amidon	10%	2,34%	30	3,2	6,5	13,4	143,5	727	35
	15%	3,51%	30	7,7	11,9	22,8	104	658	19
cationique	20%	4,68%	30	14,6	20	36	66,7	571	12
	7%	1,64%	40	3,6	6,4	11	138	691	50
sans	10%	2,34%	40	8,5	11,9	18,7	113,7	641	37
	15%	3,51%	40	13,8	18,2	28,5	74	584	22
chlorures	7%	1,64%	50	5,3	8,2	12,3	104	648	55
	10%	2,34%	50	12,5	16,1	22,5	79,4	577	22,7
	15%	3,51%	50	15,8	20,7	30,9	60,7	555	36
Polyalkylène glycol	20 %	8,8%	30	11,6	14,2	24,4	87	632	30,6
Huile minérale	-		40	13,9	20,6	54,4	50,1	536	6,8

Revendications

1. Utilisation pour la fabrication de bains de trempe de métaux et/ou de leurs alliages, d'une solution colloïdale d'un amidon natif, naturel, hybride ou modifié par voie chimique et/ou physique, solubilisé dans l'eau dans des conditions de cuisson ou de mise en solution telles que sa viscosité, une fois développée, n'évolue plus notablement dans le temps.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'amidon natif est solubilisé dans l'eau par cuisson de l'amidon dans un appareil du type jet-cooker, sous haute pression, et en particulier en phase vapeur, ou par cuisson sur un appareil du type tambour-sécheur.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la cuisson de l'amidon natif est effectuée en présence d'adjuvants connus pour conférer une bonne stabilité à une "colle" d'amidon natif.

4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les adjuvants sont choisis parmi les agents alcalins et les alcools éthoxylés.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'amidon natif est un amidon waxy.

6. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le traitement de modification chimique consiste en des opérations ou réactions d'oxydation, de dextrinification, de fluidification acide ou enzymatique, d'estérification, d'éthérification et/ou de réticulation, et que le traitement de modification physique consiste en des opérations de gélatinisation sur tambour, des traitements de cuisson-extrusion, des traitements par les micro-ondes et des traitements aux ultra-sons.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 6, caractérisée par le fait que l'amidon modifié est un amidon cationique, de préférence un amidon cationique dont le taux de chlorures a été abaissé.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'amidon cationique est un amidon waxy.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le bain de trempe comprend de 0.1 à 30 % d'amidon, de préférence de 1 à 15 %, et plus préférentiellement encore de 2 à 10 %.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le bain de trempe est obtenu par dilution d'une composition aqueuse concentrée présentant une teneur en amidon, exprimée en matières sèches, comprise entre 1 et 50 %, de préférence entre 2 et 45 %, et plus préférentiellement encore entre 5 et 30 %.

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la composition aqueuse concentrée contient des agents anti-corrosion, des agents conservateurs et/ou des agents anti-mousse.

Patentansprüche

1. Verwendung einer kolloidalen Lösung von reiner, natürlicher, gemischter oder auf chemischem und/oder physikalischem Wege modifizierter Stärke, gelöst in Wasser unter Siedebedingungen oder so in Lösung gebracht, daß sich ihre einmal eingestellte Viskosität im Laufe der Zeit nicht mehr merklich verändert, für die Herstellung von Bädern zum Härten von Metallen und/oder ihren Legierungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reine Stärke in Wasser durch Kochen der Stärke in einem Apparat vom Typ Jet-Cooker unter hohem Druck und insbesondere in der Dampfphase, oder durch Kochen in einem Apparat vom Typ des Trommeltrockners aufgelöst wird.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kochen der reinen Stärke in Anwesenheit eines bekannten Zusatzstoffes durchgeführt wird, um ihr eine gute Stabilität bezüglich eines "Klebens" der reinen Stärke zu verleihen.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff unter den alkalischen Mitteln und

den ethoxylierten Alkoholen ausgewählt wird.

5. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reine Stärke eine Waxy-Stärke ist.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung zur chemischen Modifizierung in Arbeitsgängen oder Reaktionen der Oxidation, der Dextrinisierung, der sauren oder enzymatischen Verflüssigung, der Veresterung, der Veretherung und/oder der Vernetzung, und die Behandlung zur physikalischen Modifizierung in Arbeitsgängen der Gelatinisierung auf der Trommel, der Koch-Extrusions-Behandlung, in Behandlungen durch Mikrowellen und in Behandlungen mit Ultraschall besteht.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierte Stärke eine kationische Stärke ist, vorzugsweise eine kationische Stärke, deren Chloridgehalt abgesenkt wurde.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Stärke eine Waxy-Stärke ist.

9. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtebad 0,1 bis 30 % Stärke, vorzugsweise 1 bis 15 %, und ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 % umfaßt.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtebad durch Verdünnen einer konzentrierten wäßrigen Zusammensetzung erhalten wird, die einen Stärkegehalt, ausgedrückt in Trockensubstanz, zwischen 1 und 50 %, vorzugsweise zwischen 2 und 45 %, und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 % aufweist.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die konzentrierte wäßrige Zusammensetzung Antikorrosionsmittel, Konservierungsstoffe und/oder Antischaummittel enthält.

Claims

1. Use for the manufacture of quenching baths for metals and/or their alloys, of a colloidal solution of a native, natural, hybrid starch or a starch modified by chemical and/or physical routes, solubilized in water under cooking or solubilization conditions such that its viscosity, once developed, stops evolving significantly with time.

2. Use according to claim 1, characterized by the fact that the native starch is solubilized in water by cooking of the starch in a jet-cooker apparatus, under high pressure, and particularly in vapour phase, or by cooking in a drying-drum apparatus.

3. Use according to claim 2, characterized by the fact that the cooking of the native starch is performed in the presence of adjuvants known to confer a good stability to a native starch "glue".

4. Use according to claim 3, characterized by the fact that the adjuvants are chosen among alkaline agents and ethoxylated alcohols.

5. Use according to any one of claims 1 to 4, characterized by the fact that the native starch is a waxy starch.

6. Use according to claim 1, characterized by the fact that the chemical modification treatment consists in operations or reactions of oxydation, of dextrinification, of acidic or enzymatic fluidification, of esterification, of etherification and/or of crosslinking, and that the physical modification treatment consists in operations of gelling on a drum, extrusion cooking-treatments, treatments with microwaves and ultrasonic treatments.

7. Use according to any one of claims 1 and 6, characterized by the fact that the modified starch is a cationic starch, preferably a cationic starch whose chloride content has been lowered.

8. Use according to claim 7, characterized by the fact that the cationic starch is a waxy starch.

9. Use according to any one of claims 1 to 8, characterized by the fact that the quenching bath comprises from 0.1 to 30 % starch, preferably from 1 to 15 %, and more preferably from 2 to 10 %.

10. Use according to claim 9, characterized by the fact that the quenching bath is obtained by dilution of a concentrated aqueous composition presenting a starch content, expressed as dry matter, comprised between 1 and 50 %, preferably between 2 and 45 %, and more preferably between 5 and 30 %.

11. Use according to claim 10, characterized by the fact that the concentrated aqueous composition contains anticorrosion agents, stabilizing agents and/or antifoaming agents.

FIG.1a.

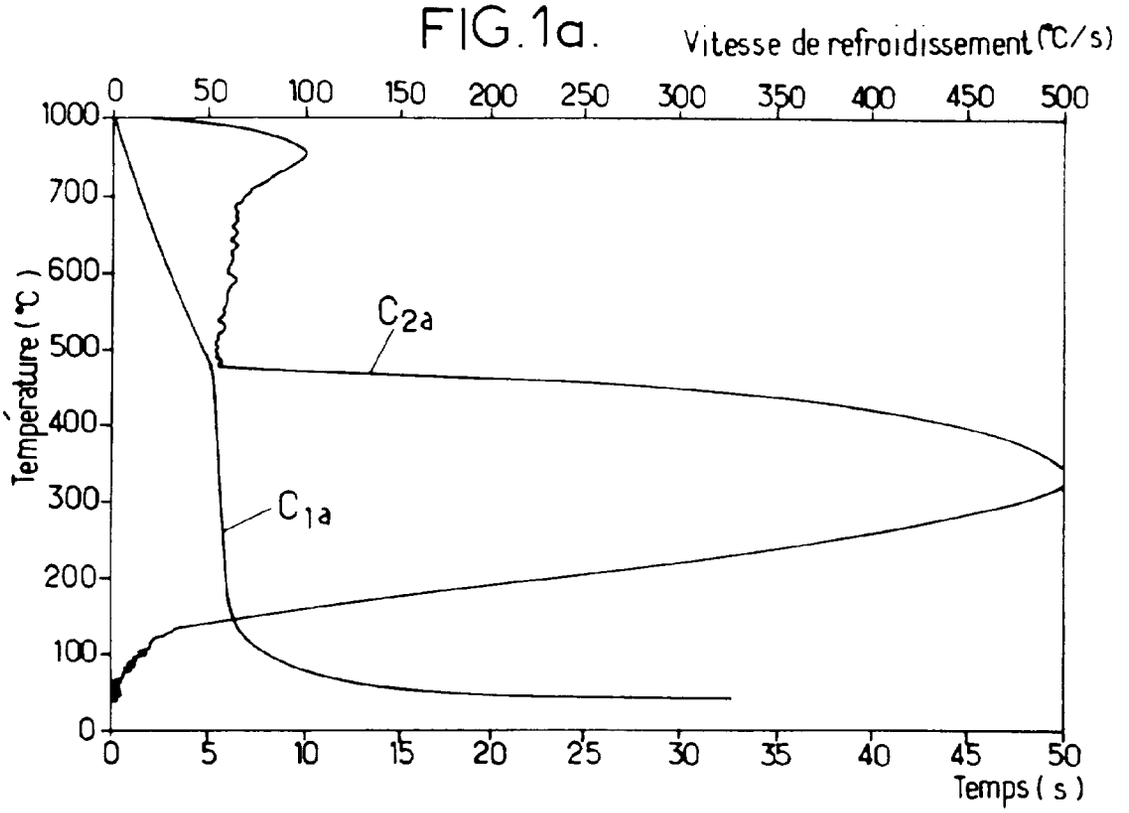

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
1000 700 600 500 400 300 200 100 0
Température (°C)
C2a
C1a
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
Temps (s)

FIG.1b.

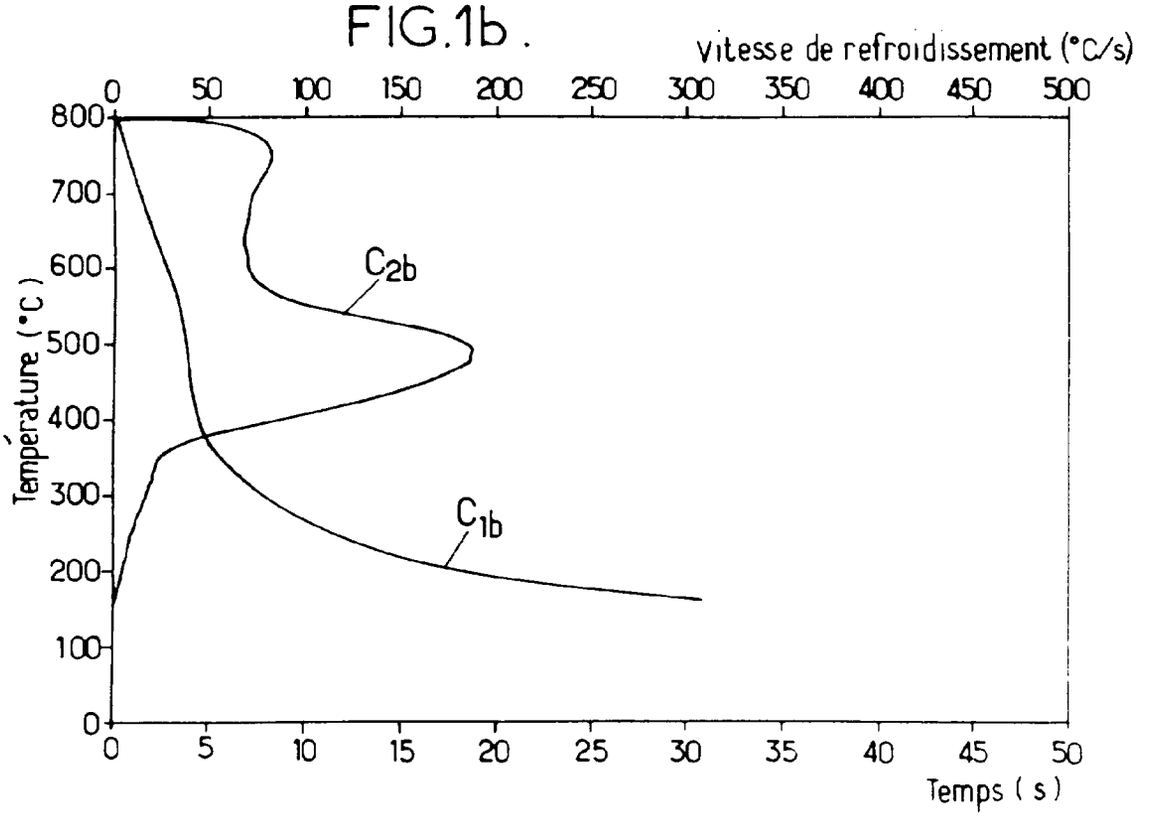

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
800 700 600 500 400 300 200 100 0
Température (°C)
C2b
C1b
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50
Temps (s)

FIG. 2.

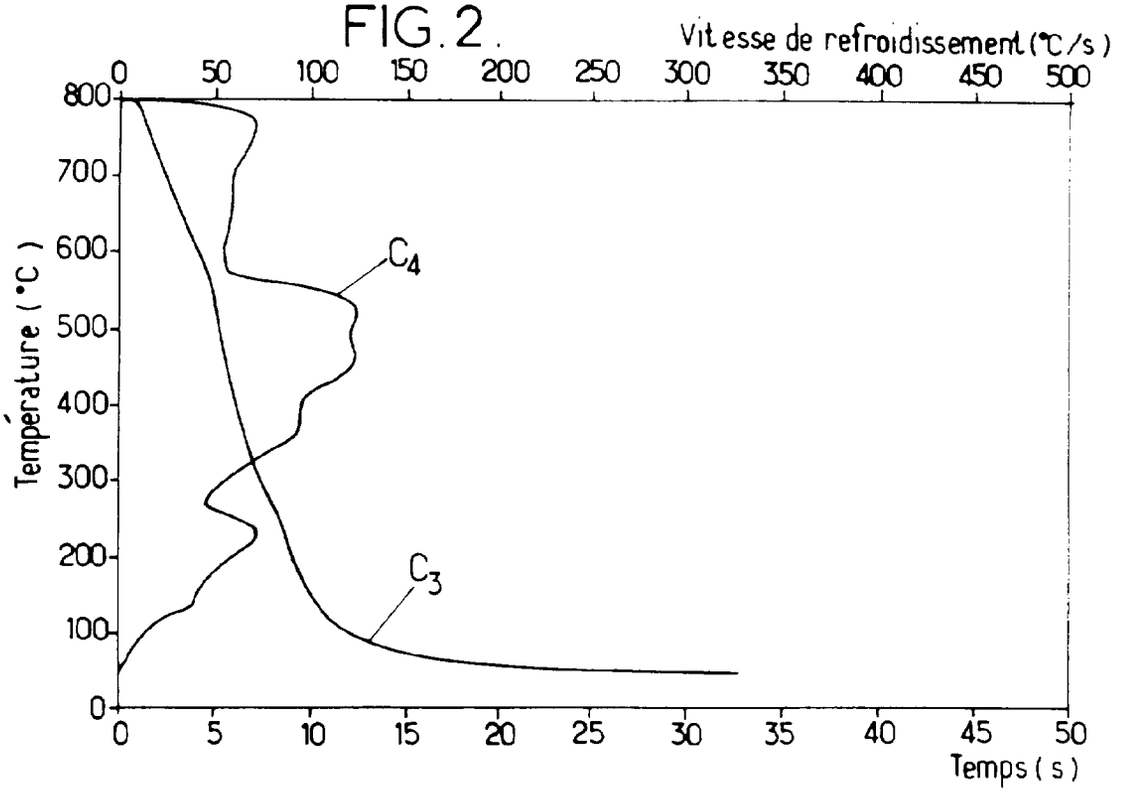

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Température (°C)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
C4
C3
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG. 4.

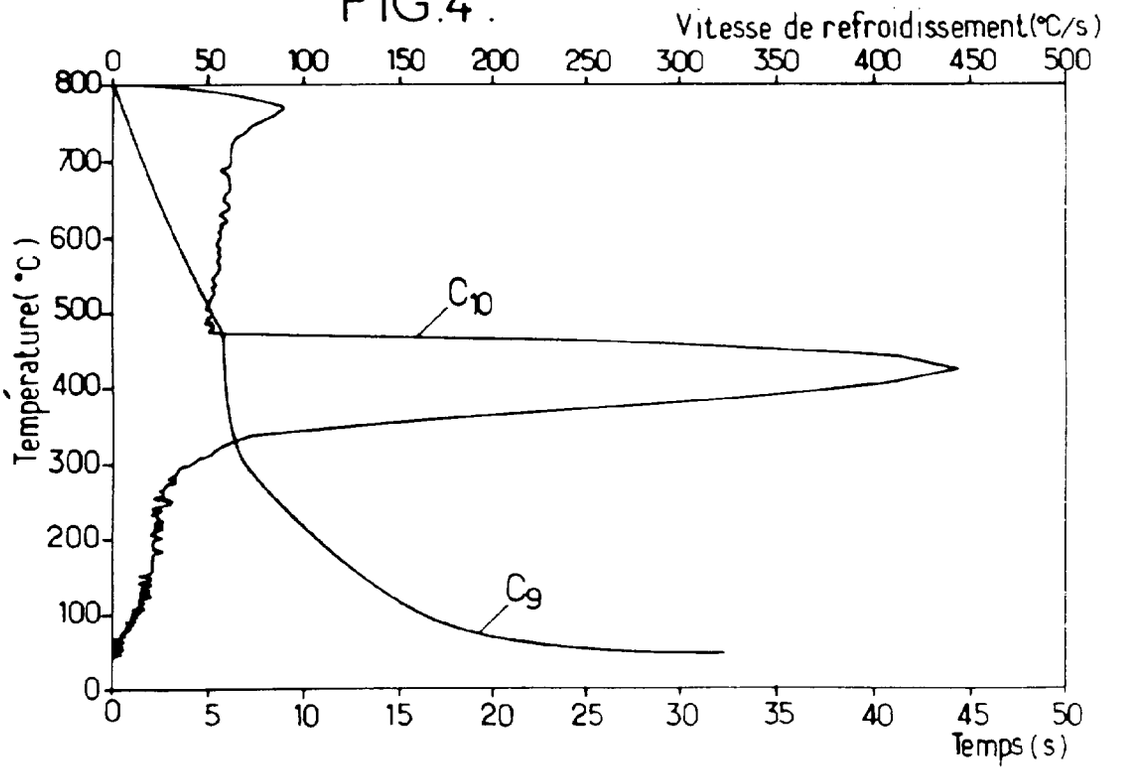

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Température (°C)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
C10
C9
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG. 3a.

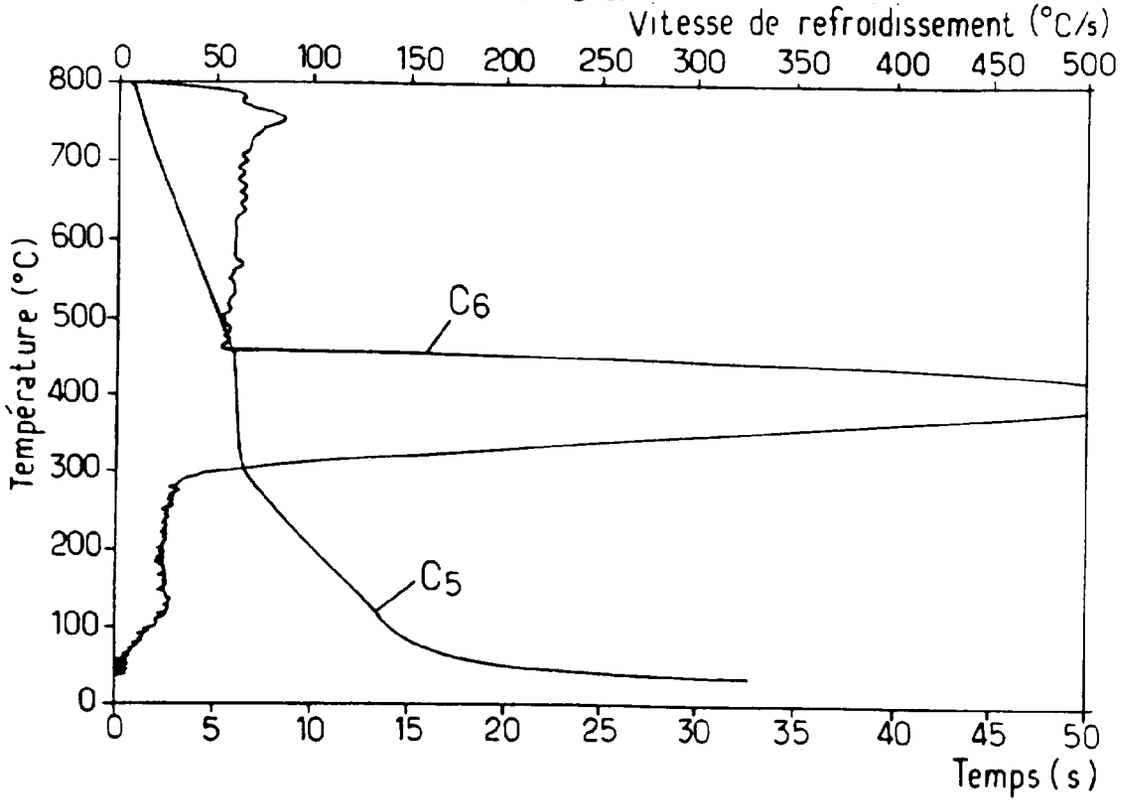

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Température (°C)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
C6
C5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG. 3b.

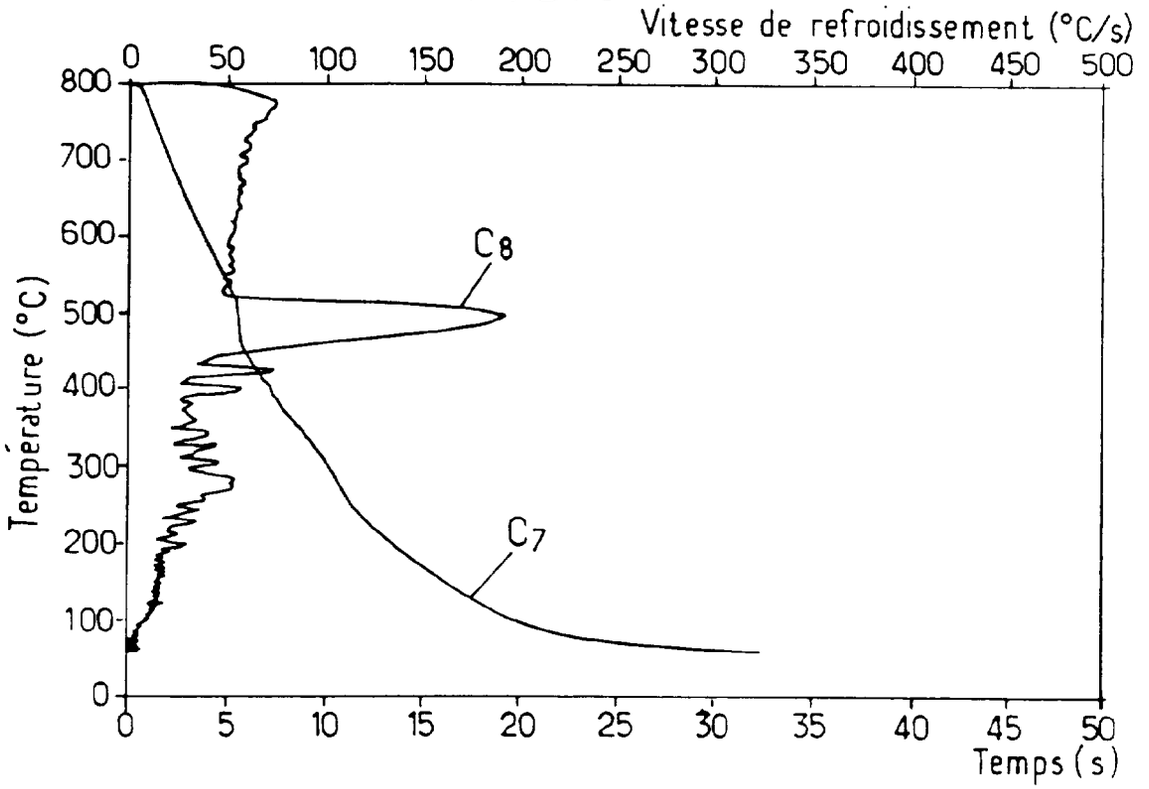

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Température (°C)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
C8
C7
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG.5.

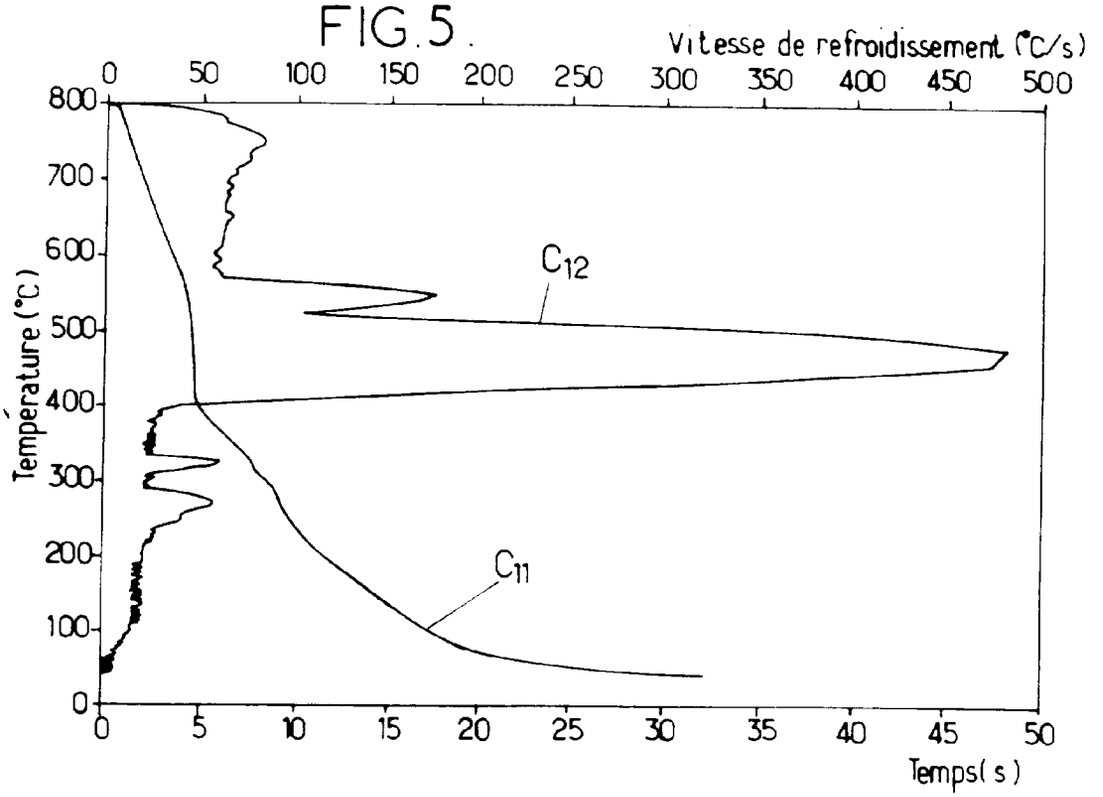

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Température (°C)
C12
C11
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps(s)

FIG.8.

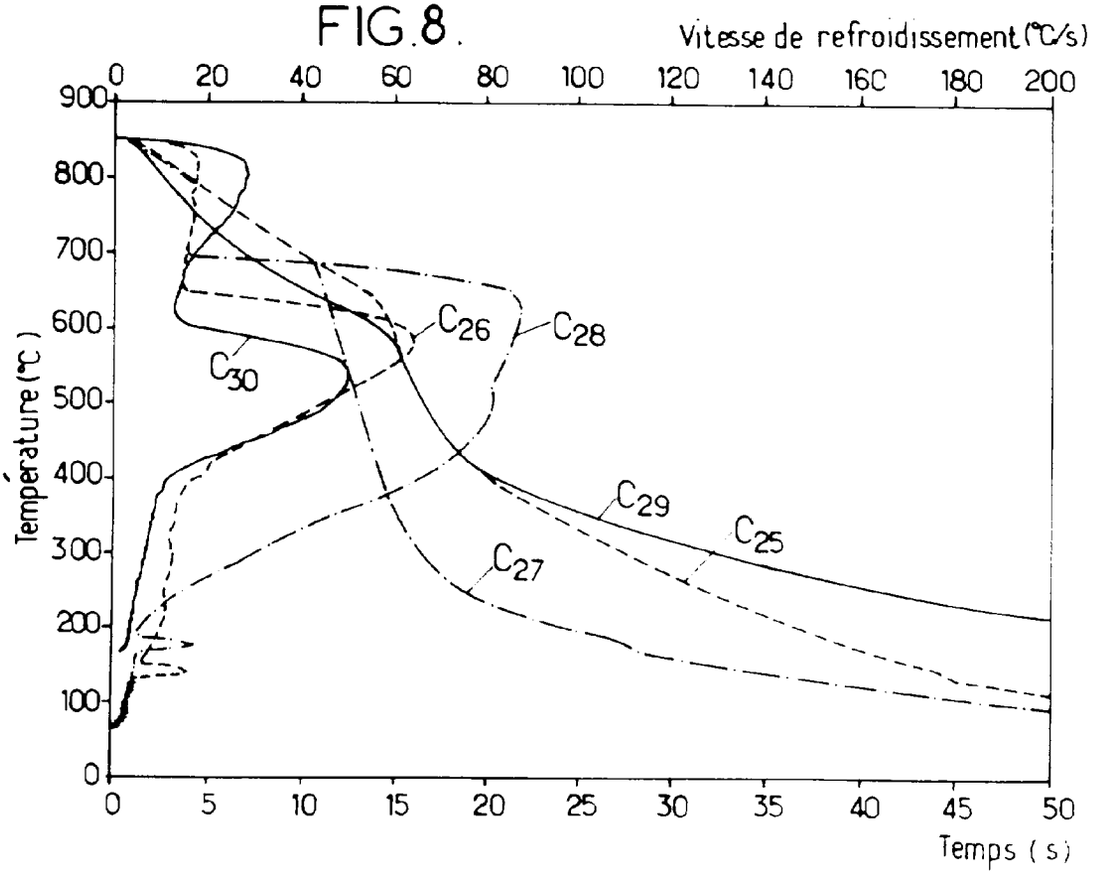

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Température (°C)
C26
C28
C30
C29
C25
C27
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG.6.

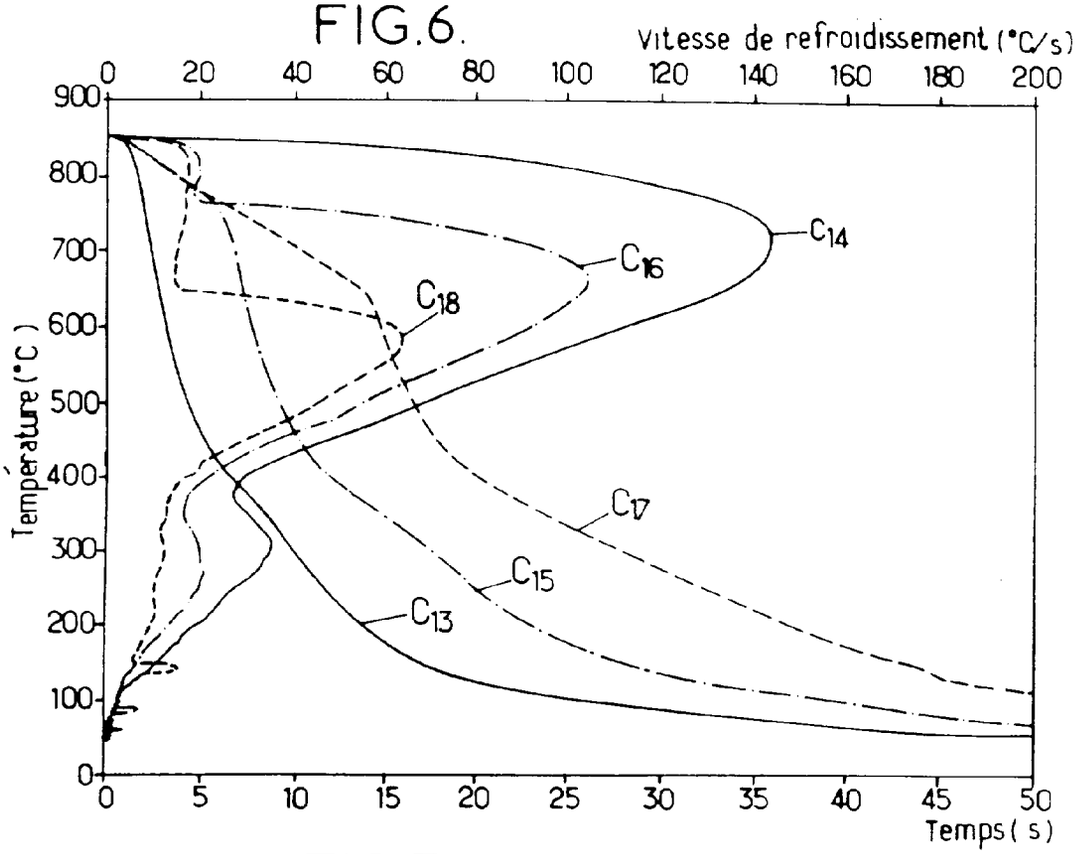
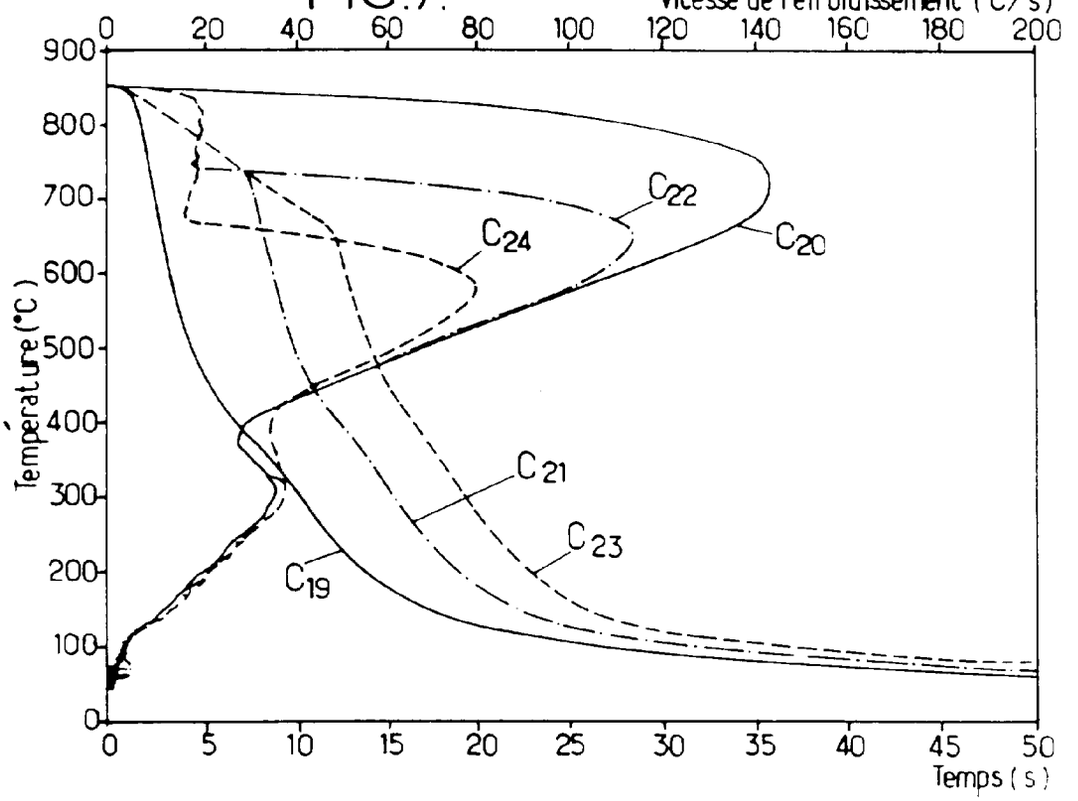

Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Température (°C)
C14
C16
C18
C17
C15
C13
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)

FIG.7.


Vitesse de refroidissement (°C/s)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Température (°C)
C22
C24
C20
C21
C23
C19
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Temps (s)