

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 861 916 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

02.09.1998 Bulletin 1998/36

(51) Int Cl.⁶: C22C 38/18, C21D 8/02

(21) Numéro de dépôt: 98400334.3

(22) Date de dépôt: 13.02.1998

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 28.02.1997 FR 9702396

(71) Demandeur: USINOR

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

- Sassoulas, Hervé
73400 - Ugine (FR)

• Moser, Frédéric

74210 - Saint Ferreol (FR)

• Herbelin, Jean-Marc

73200 - Albertville (FR)

• Hauser, Jean-Michel

73400 - Ugine (FR)

(74) Mandataire: Ventavoli, Roger

USINOR,

Direction Propriété Industrielle,

Immeuble "La Pacific",

La Défense,

11/13 Cours Valmy,

TSA 10001

92070 La Défense (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'un feuilard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile**

(57) Procédé de fabrication d'un feuilard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile, caractérisé en ce qu'une tôle en acier inoxydable ferritique de composition suivante :

0,005% < carbone < 0,060%

10% < chrome < 23%

0,1% < aluminium < 3%

0,003% < azote < 0,030%

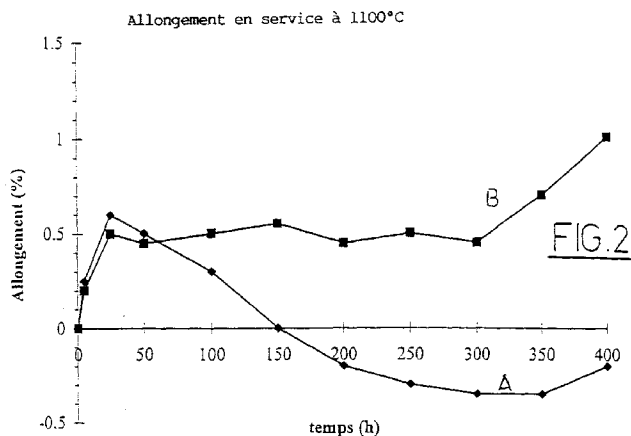
0,1% < manganèse < 2%

0,1% < silicium < 2%

éléments de terres rares dans une proportion comprise entre 0,03% et 0,15%,

est soumise à :

- un plaquage entre deux feuilles d'aluminium pour l'obtention d'un feuilleté.



EP 0 861 916 A1

Description

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un feuillard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile.

Dans la fabrication des pots catalytiques situés dans une ligne d'échappement de véhicule automobile, on utilise pour réaliser le support mécanique des composés catalyseurs, deux types de matériaux : des céramiques ou des métaux. Le choix des métaux se porte sur des alliages base fer contenant dans leur composition du chrome et de l'aluminium.

L'alliage doit former de l'alumine lors d'une oxydation dans le domaine de température compris entre 700°C et 1200°C. De plus, le feuillard doit contenir suffisamment d'aluminium pour former de l'alumine pendant toute la durée d'utilisation à chaud du support de catalyseur.

Il est connu un alliage du type Fe-20%Cr-5%Al élaboré directement par coulée en aciérie. La transformation des tôles réalisées avec cet alliage présente des difficultés dans le domaine du laminage à froid, en particulier, en raison de son comportement fragile. De plus, il est difficile de dépasser une teneur en aluminium de plus de 5,5% dans la composition de l'acier en raison d'une accentuation de la fragilité des bandes de tôle obtenues.

Il est également connu un procédé de colaminage d'aluminium avec une tôle d'acier inoxydable dans lequel on plaque à froid une bande d'acier inoxydable entre deux feuilles d'aluminium, on lamine le feuilleté obtenu, puis on recuit le feuilleté de façon à provoquer une diffusion de l'aluminium dans la bande d'acier.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un feuillard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile en assurant au feuillard une teneur en aluminium élevée et un état de surface favorable à son utilisation dans une ligne d'échappement de type catalytique.

L'invention a pour objet un procédé dans lequel on plaque à froid deux feuilles d'aluminium de part et d'autre d'une bande de tôle en acier inoxydable ferritique, on lamine le feuilleté obtenu, on recuit le feuilleté de façon à provoquer une diffusion de l'aluminium, caractérisé en ce que la tôle en acier inoxydable ferritique de composition suivante:

0,005% < carbone < 0,060%
10% < chrome < 23%
0,1% < aluminium < 3%
0,003% < azote < 0,030%
0,1% < manganèse < 2%
0,1% < silicium < 2%

éléments de terres rares dans une proportion

comprise entre 0,03% et 0,15%, laminée à chaud et à froid jusqu'à une épaisseur inférieure ou égale 1,5 mm, est soumise à ;

- 5 - un recuit d'adoucissement à une température comprise entre 600°C et 1200°C,
- un plaquage entre deux feuilles d'aluminium dont la somme des épaisseurs est comprise entre 0,05 fois et 0,32 fois l'épaisseur de la bande de tôle en acier pour l'obtention du feuilleté,
- 10 - un laminage du feuilleté à une épaisseur comprise entre 0,05 mm et 0,25 mm pour former un feuillard,
- un recuit statique de diffusion du feuillard sous atmosphère contrôlée d'hydrogène avec un point de rosée inférieur à -30°C,
- 15 - un laminage de finition du feuillard avec un taux de réduction total supérieur à 20% assurant une rugosité Ra finale inférieure à 0,25 µm.

20 Les autres caractéristiques de l'invention sont :

- le procédé comprend en outre un recuit final d'adoucissement en continu à une température comprise entre 600°C et 1200°C,
- 25 - les teneurs en aluminium et en azote satisfont la relation suivante :

$$\%Al > 2 \times (\%N) + 0,030,$$

- 30 - la somme des teneurs en éléments titane et zirconium et niobium satisfait à la relation suivante :

$$\%Ti + (\%Zr + \%Nb) \times (48/93) < 0,050\%,$$

- 35 - l'acier de la bande de tôle comprend dans sa composition de 15% à 19% de chrome,
- la composition de l'acier comprend en outre moins de 1% de cuivre,
- 40 - la composition de l'acier comprend en outre moins de 1% de nickel,
- la composition de l'acier comprend en outre moins de 0,5% de molybdène,
- 45 - l'acier de la bande de tôle comprend dans sa composition de 0,1% à 0,5% d'aluminium,
- le recuit final d'adoucissement en continu est effectué dans un intervalle de température compris entre 800°C et 1000°C.

50

L'invention concerne également un feuillard inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile obtenue par le procédé, caractérisée en ce qu'elle comprend dans sa composition de 4,5% à 10% d'aluminium et présente un état de surface de rugosité inférieure à 0,25µm et de préférence inférieure à 0,1 µm.

55

L'invention concerne également un ruban en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment dans le domaine des résistances électriques obtenue par le procédé, caractérisé en ce qu'il présente une résistivité supérieure à $1,4 \mu\Omega.m$.

La description qui suit et les figures annexées, le tout donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre l'invention.

La figure 1 est une photographie présentant la formation de nitrures d'aluminium en interface acier-aluminium du feuilleté lorsque l'acier ne contient pas dans sa composition une proportion déterminée d'aluminium.

La figure 2 présente une caractéristique d'allongement en service sous sollicitations thermiques en fonction du temps d'utilisation à chaud d'un feuillard A selon l'invention et d'un feuillard B du type 20% Cr-5%Al d'un acier élaboré en aciérie.

La figure 3 présente l'évolution de la teneur en aluminium au cours d'une utilisation à chaud dans un feuillard A selon l'invention et un feuillard B du type 20%Cr-5%Al d'un acier élaboré en aciérie.

La figure 4 présente une caractéristique d'allongement d'un feuillard selon l'invention et une caractéristique d'allongement du feuillard rugueux n'ayant pas subi de laminage après recuit de diffusion.

Le procédé selon l'invention traite de la fabrication d'un feuillard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile dans lequel une bande d'acier inoxydable laminée d'une épaisseur inférieure ou égale 0,5 mm de composition suivante :

0,005% < carbone < 0,060%
 10% < chrome < 23%
 0,1% < aluminium < 3%
 0,003% < azote < 0,030%
 0,1% < manganèse < 2%
 0,1% < silicium < 2%

éléments de terres rares dans une proportion comprise entre 0,03% et 0,15%, est plaquée pour l'obtention d'un feuilleté, le placage étant réalisé en plaçant de part et d'autre de la bande de tôle une feuille d'aluminium. La somme des épaisseurs des deux feuilles est comprise entre 0,05 fois et 0,32 fois l'épaisseur de la bande de tôle en acier.

On lamine le feuilleté obtenu pour l'obtention d'un feuillard, on recuit le feuillard de façon à provoquer une diffusion de l'aluminium, le recuit de diffusion étant un recuit statique sous atmosphère contrôlée d'hydrogène avec un point de rosée inférieur à $-30^{\circ}C$.

La tôle d'acier inoxydable utilisée pour le plaquage de l'aluminium est en acier inoxydable qui ne contient pas les éléments du type titane, zirconium niobium. Selon l'invention, la bande de tôle de base comprend une teneur en chrome inférieure à 23% et une quantité d'aluminium comprise entre 0,1% et 3% et de préférence une

teneur en chrome comprise entre 15% et 19%. Sous cette forme, la transformation de la bande de tôle est grandement améliorée, comparativement à la transformation d'une tôle d'acier contenant environ 20% de chrome ou plus. En effet, la transformation d'une bande de tôle ne contenant aucun stabilisant du type titane, zirconium ou niobium et une teneur en chrome supérieure à environ 19% est rendue difficile par la fragilité due aux carbonitrides de chrome dans l'acier de la bande.

La teneur en aluminium du feuillard obtenu est comprise entre 4,5% et 10%, ce qui correspond à une concentration en aluminium de la bande de tôle supérieure à ce qui peut être obtenu par le procédé d'élaboration directe par coulée en aciérie de l'acier.

Il a été remarqué que la présence d'un élément stabilisant du type titane, zirconium, niobium, dans l'acier de la tôle nuit aux propriétés d'usage du feuillard support de catalyseur, en particulier dans le domaine de la tenue en service sous sollicitations thermiques mesurées dans le domaine de l'allongement et de l'oxydation.

De même, des éléments d'alliage, comme par exemple le molybdène, forme avec l'oxygène un oxyde du type MoO_3 volatil à des température de l'ordre de $1000^{\circ}C$, ce qui nuit à la cohésion de la couche d'oxyde en surface du feuillard. Pour cela, la teneur en molybdène contenue dans la composition de l'acier est limitée volontairement à moins de 0,5%.

D'autre part, la présence d'au moins 0,1% d'aluminium dans la composition de l'acier permet d'introduire dans le métal liquide des terres rares sous forme métallique sans former d'oxydes de terres rares de manière excessive.

De plus, l'aluminium piège l'azote contenu dans l'acier de la bande avant et pendant l'opération de recuit de diffusion. En effet, il a été remarqué dans le cas d'une tôle d'acier ne contenant pas d'aluminium dans sa composition que l'azote dudit acier diffuse vers l'interface du feuilleté où il se combine avec l'aluminium des feuilles destinées à la diffusion de l'aluminium dans l'acier. Il se forme, en interface, une couche de nitrure d'aluminium source de fragilité, comme illustré par la photographie de la figure 1.

Lorsque l'acier de la bande de tôle contient dans sa composition des teneurs en aluminium comprises dans l'intervalle selon l'invention, l'azote de l'acier est fixé par l'aluminium dudit acier de façon homogène sous forme de fins précipités et la diffusion de l'azote vers les interfaces est annihilée.

Selon l'invention, les teneurs en aluminium et en azote de l'acier de la bande de tôle satisfont la relation suivante

$$\%Al > 2 \times (\%N) + 0,30.$$

L'utilisation d'une bande de tôle d'acier inoxydable contenant de l'aluminium facilite la diffusion de l'alumi-

nium des feuilles plaquées. Du fait de la présence de l'aluminium dans l'acier de la tôle, la teneur en aluminium après diffusion est plus homogène entre cœur et surface du feuillard. La réserve en aluminium du feuillard est augmentée.

L'atmosphère contrôlée d'hydrogène du four de diffusion est nécessaire car la présence d'azote provoque la formation de nitrures d'aluminium dans le feuillard qui nuisent aux caractéristiques mécaniques dudit feuillard. L'atmosphère d'hydrogène avec un point de rosée inférieur à -30°C favorise l'obtention d'un métal non oxydé et rend possible le laminage du feuillard.

Le recuit de diffusion, nécessairement statique, est effectué sous cloche car le temps de maintien en température doit être suffisamment long. Ceci induit en particulier un refroidissement lent dans la partie interne des bobines de feuillard et donc une fragilisation à 475°C dudit feuillard.

Lors du recuit de diffusion, la rugosité Ra du feuillard est portée à une valeur de l'ordre du micromètre.

Selon l'invention, le feuillard subit un laminage de finition assurant une rugosité Ra finale inférieure à 0,25 µm et de préférence inférieure ou égale à 0,1 µm, le laminage de finition étant suivi de préférence, d'un recuit final continu.

L'état de surface lisse, favorable aux propriétés d'usage en pot catalytique, est obtenu par laminage à froid du feuillard après recuit de diffusion, le taux de réduction du laminage à froid étant supérieur à 20% en utilisant pour les deux dernières passes de laminage des rouleaux de laminage polis.

Le recuit final réalisé entre 700°C et 1200°C et de préférence entre 800°C et 1000°C, est un recuit continu suivi d'un refroidissement rapide avec une vitesse de refroidissement supérieure à 25°C par seconde. Ce recuit permet d'éliminer la fragilité du métal créée lors du recuit de diffusion.

L'état du feuillard obtenu selon le procédé de l'invention, lissé durant les dernières passes de laminage de finition et comportant une rugosité adaptée, de préférence inférieure à 0,1 µm, permet d'obtenir une tenue en service excellente en allongement et un état facilitant les opérations de brasage. Du métal non oxydé apparaît en effet en surface durant le laminage.

Dans un exemple de réalisation de l'invention, la bande de tôle, en acier contenant dans sa composition pondérale

carbone = 0,045 %
chrome = 16,36%
aluminium = 0,18%
azote = 0,02%
manganèse = 0,48%
silicium = 0,47%
soufre = 0,0006%
phosphore = 0,027%
molybdène = 0,016%

nickel = 0 16%
cuivre = 0 110%

titane + zirconium + niobium = 0,001% et satisfaisant la relation :

$$\%Ti + (\%Zr + \%Nb) \times (48/93) < 0,050\%,$$

des éléments de terres rares, cérium et lanthane, dans une proportion de 0,035%, est laminée à chaud et à froid à une épaisseur de 0,5 mm. Après recuit d'adoucissement, on plaque sur la tôle d'acier inoxydable deux feuilles d'aluminium de qualité alimentaire d'épaisseur 50 µm suivi d'un relaminage jusqu'à une épaisseur de 0,2 mm. Le feuillard obtenu est soumis ensuite à un recuit de diffusion à 900°C pendant 15 heures, en vase clos sous atmosphère d'hydrogène pur avec un point de rosée inférieur à -30°C.

Le feuillard est ensuite laminé à une épaisseur finale de 50 µm sous un taux de réduction de 75% avec un état de surface dont la rugosité présente un Ra final de 0,08 µm. Le laminage est alors suivi d'un recuit final en continu au défilé à 950°C pendant 40 secondes sous atmosphère d'hydrogène. Les différentes opérations du procédé décrit permettent l'obtention du feuillard testé en température et dont l'allongement est présenté sur la figure 2.

Le feuillard selon l'invention présente une caractéristique d'allongement sous contrainte thermique en service en fonction du temps d'utilisation à chaud, présentée par la courbe A de la figure 2, particulièrement améliorée en comparaison avec une caractéristique d'allongement d'un feuillard de référence du type 20% Cr-5%Al d'un acier élaboré en aciérie et présenté par la courbe B.

La figure 3 présente l'évolution de la teneur en aluminium au cours d'une utilisation à chaud dans la composition d'un feuillard A selon l'invention et dans la composition d'un feuillard B de référence du type 20%Cr-5%Al d'un acier élaboré en aciérie.

La figure 4 présente une caractéristique d'allongement d'un feuillard selon l'invention et une caractéristique d'allongement du feuillard n'ayant pas subi de laminage après recuit de diffusion.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un feuillard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile dans lequel on plaque à froid deux feuilles d'aluminium de part et d'autre d'une bande de tôle en acier inoxydable ferritique, on lamine le feuilleté obtenu, on recuit le feuilleté de façon à provoquer une diffusion de l'aluminium, caractérisé en ce que la tôle en acier inoxy-

dable ferritique de composition suivante

0,005% < carbone < 0,060%
 10% < chrome < 23%
 0,1% < aluminium < 3%
 0,003% < azote < 0,030%
 0,1% < manganèse < 2%
 0,1% < silicium < 2%

éléments de terres rares dans une proportion comprise entre 0,03% et 0,15%, laminée à chaud et à froid jusqu'à une épaisseur inférieure ou égale 1,5 mm, est soumise à

- un recuit d'adoucissement à une température comprise entre 600°C et 1200°C,
- un plaquage entre deux feuilles d'aluminium dont la somme des épaisseurs est comprise entre 0,03 fois et 0,32 fois l'épaisseur de la bande de tôle en acier pour l'obtention du feuilleté,
- un laminage du feuilleté à une épaisseur comprise entre 0,05 mm et 0,25 mm pour former un feuillard,
- un recuit statique de diffusion du feuillard sous atmosphère contrôlée d'hydrogène avec un point de rosée inférieur à -30°C,
- un laminage de finition du feuillard avec un taux de réduction total supérieur à 20% assurant une rugosité Ra finale inférieure à 0,25 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un recuit final d'adoucissement en continu à une température comprise entre 600°C et 1200°C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les teneurs en aluminium de la bande de tôle en acier ferritique et en azote satisfont la relation suivante :

$$\%Al > 2 \times (\%N) + 0,030.$$

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la somme des teneurs en éléments titane et zirconium et niobium de la bande de tôle satisfait à la relation suivante

$$\%Ti + (\%Zr + \%Nb) \times (48/93) < 0,050\%.$$

5. Procédé selon les revendications de 1 à 4, caractérisé en ce que l'acier de la bande de tôle comprend dans sa composition de 15% à 19% de chrome.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce

que la composition de l'acier comprend en outre moins de 1% de cuivre.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de l'acier comprend en outre moins de 1% de nickel.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de l'acier comprend en outre moins de 0,5% de molybdène.
9. Procédé selon les revendications de 1 à 8, caractérisé en ce que l'acier de la bande de tôle comprend dans sa composition de 0,1% à 0,5% d'aluminium
10. Procédé selon les revendications de 1 à 9, caractérisé en ce que le recuit final d'adoucissement en continu est effectué dans un intervalle de température compris entre 800°C et 1 000°C.
11. Feuillard en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment pour un support de catalyseur d'échappement de véhicule automobile obtenue par le procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend dans sa composition de 4,5% à 10% d'aluminium et qu'il présente un état de surface de rugosité inférieure à 0,25 µm.
12. Feuillard selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il présente un état de surface de rugosité inférieure à 0,1 µm.
13. Ruban en acier inoxydable ferritique à haute teneur en aluminium utilisable notamment dans le domaine des résistances électriques obtenue par le procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il présente une résistivité supérieure à 1,4 µΩ.m.

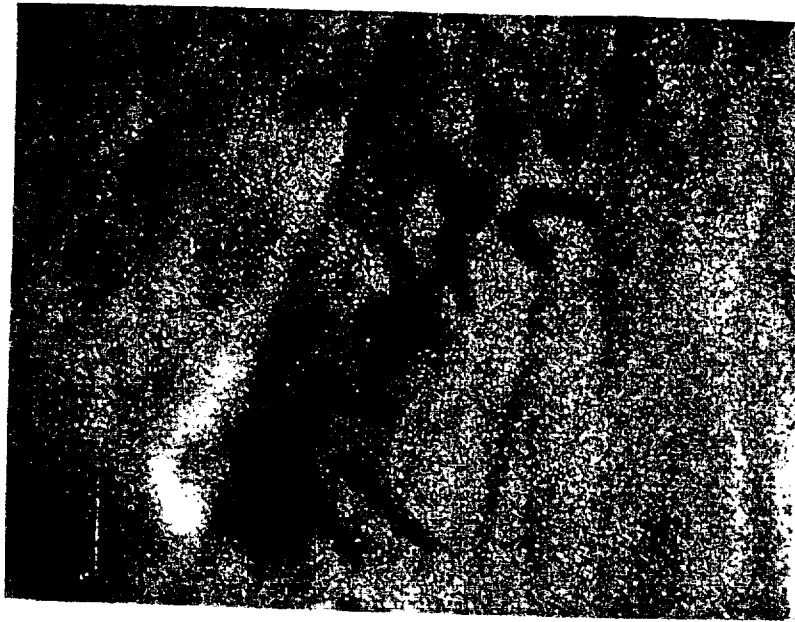
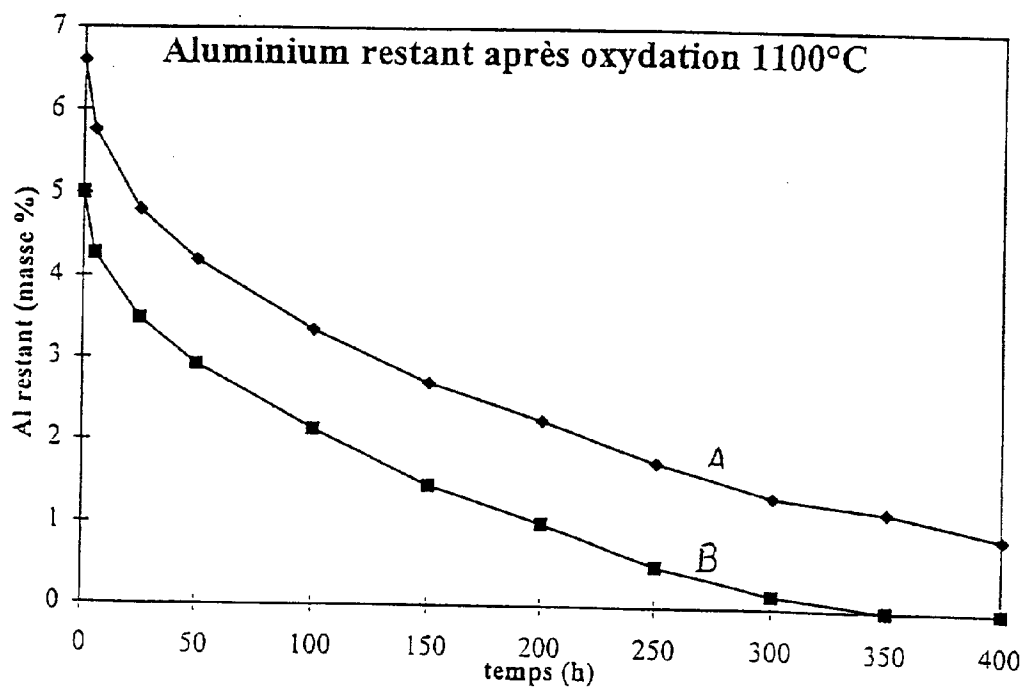
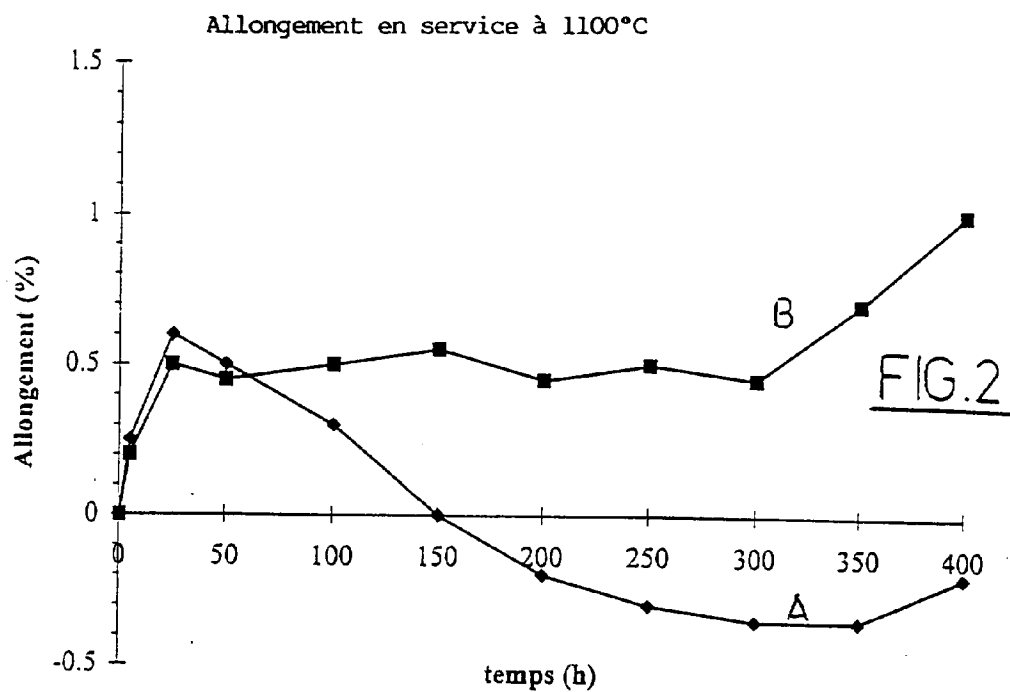
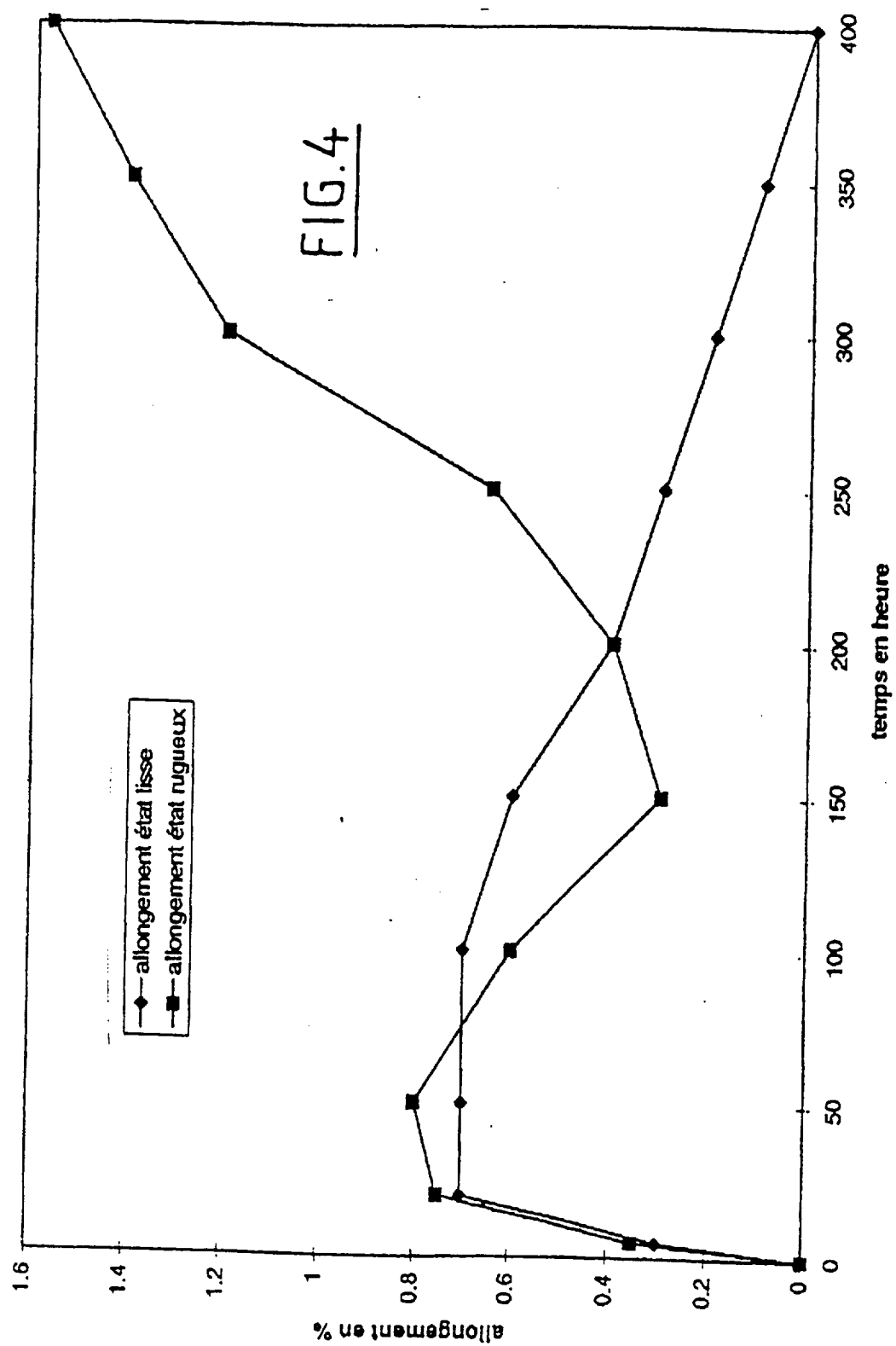


Figure 1







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 0334

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9613 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 96-124323 XP002044631 -& JP 08 020 847 A (NISSHIN STEEL CO LTD) , 23 janvier 1996 * abrégé *	13	C22C38/18 C21D8/02
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9538 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M23, AN 95-288650 XP002044632 -& JP 07 185 839 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD) , 25 juillet 1995 * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 478 (M-1036), 18 octobre 1990 -& JP 02 192801 A (NIPPON KINZOKU KOGYO KK), 30 juillet 1990, * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C22C C21D
A	EP 0 392 203 A (VACUUMSCHMELZE GMBH) 17 octobre 1990 * revendication 1 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 002, 28 février 1997 -& JP 08 277422 A (NIPPON STEEL CORP), 22 octobre 1996, * abrégé *	1	
A	US 4 414 023 A (AGGEN GEORGE ET AL) 8 novembre 1983 * revendication 1 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 juin 1998	Examineur Gregg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 0334

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP 0 668 366 A (ALLEGHENY LUDLUM CORP) 23 août 1995 * revendication 1 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 011, 29 novembre 1996 -& JP 08 193257 A (NIPPON STEEL CORP;SHINTO KOGYO KK), 30 juillet 1996, * abrégé *	1	
A	EP 0 201 910 A (INLAND STEEL CO) 20 novembre 1986		
E	EP 0 837 151 A (KRUPP VDM GMBH) 22 avril 1998 * revendication 1 *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 juin 1998	Examineur Gregg, N
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)