



(11) **EP 1 025 275 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**  
Après la procédure d'opposition

- (45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:  
**15.12.2010 Bulletin 2010/50**
- (51) Int Cl.:  
**C23C 8/00 (2006.01) C23C 10/00 (2006.01)**  
**C23C 26/00 (2006.01)**
- (45) Mention de la délivrance du brevet:  
**05.11.2003 Bulletin 2003/45**
- (86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/BE1998/000154**
- (21) Numéro de dépôt: **98948630.3**
- (87) Numéro de publication internationale:  
**WO 1999/020808 (29.04.1999 Gazette 1999/17)**
- (22) Date de dépôt: **16.10.1998**

(54) **PROCEDE POUR LA MISE A COMPOSITION D'UN PRODUIT METALLIQUE**

VERFAHREN ZUM EINSTELLEN DER ZUSAMMENSETZUNG EINES METALLISCHEN ERZEUGNISSES

METHOD FOR MAKING A COMPOSITE METAL PRODUCT

- |   |   |
|---|---|
| <p>(84) Etats contractants désignés:<br/><b>AT BE DE DK ES FI FR GB GR IT LU NL PT SE</b></p> <p>(30) Priorité: <b>17.10.1997 EP 97203241</b></p> <p>(43) Date de publication de la demande:<br/><b>09.08.2000 Bulletin 2000/32</b></p> <p>(73) Titulaire: <b>Recherche et Développement GROUPE COCKERILL SAMBRE</b><br/><b>4000 Liège (BE)</b></p> <p>(72) Inventeurs:<br/>• <b>VAN DEN BRANDE, Pierre</b><br/><b>B-1040 Bruxelles (BE)</b><br/>• <b>WEYMEERSCH, Alain</b><br/><b>B-1300 Wavre (BE)</b><br/>• <b>MASERI, Fabrizio</b><br/><b>B-5310 Bolinne (BE)</b><br/>• <b>HARLET, Philippe</b><br/><b>B-6000 Charleroi (BE)</b><br/>• <b>RENARD, Lucien</b><br/><b>B-4100 Seraing (BE)</b></p> <p>(74) Mandataire: <b>Luys, Marie-José A.H. et al Gevers</b><br/><b>Intellectual Property House</b><br/><b>Holidaystraat 5</b><br/><b>1831 Diegem (BE)</b></p> | <p>(56) Documents cités:<br/><b>EP-A- 0 181 830 EP-A- 0 340 077</b><br/><b>EP-A- 0 640 692 EP-A- 0 756 022</b><br/><b>EP-A- 0 889 311 DE-C- 1 925 497</b><br/><b>DE-C- 19 527 515 FR-A- 2 008 969</b><br/><b>FR-A- 2 704 239 JP-A- 8 158 038</b><br/><b>US-A- 3 804 679 US-A- 5 062 900</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN</b> vol. 006, no. 057 (C-098), 14 avril 1982 &amp; JP 56 169768 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 26 décembre 1981</li><li>• <b>DR.C METZNER ET AL: 'Forschungsbericht 13N6139 im Forschungsschwerpunkt Oberflächen- und Schichttechnologien: "Entwicklung neuartiger, durch Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung herstellbarer Schichtverbunde und deren Eigenschaften"',</b> Octobre 1996, <b>BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG, WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE</b> article 'pp 36-55 und 88-96', pages 1 - 25</li><li>• <b>E.C.JONES: 'Plasma Immersion Ion Implantation for Electronic materials' JPN J.APPL.PHYS. vol. 35, 1996, pages 1027 - 1036</b></li></ul> <p><u>Remarques:</u><br/>Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.</p> |
|---|---|

**EP 1 025 275 B2**

## Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé pour la mise à composition d'un produit métallique par l'addition d'au moins une substance à ce produit.

[0002] Dans l'état actuel de la technologie sidérurgique, la mise à composition d'un acier au moyen d'une ou de plusieurs substances, est généralement réalisée en poche à l'aciérie, ce qui présente plusieurs inconvénients.

[0003] En effet, les volumes traités sont très importants, ce qui conduit à un certain manque de souplesse dans la mesure où certains produits nécessitent des coulées spéciales. Ceci est par exemple le cas pour des aciers au phosphore. Ces volumes conduisent aussi à des problèmes de flux souvent liés à des problèmes de déclassement des aciers.

[0004] Par ailleurs, la composition d'un acier est toujours isotrope puisque la mise à composition est réalisée dans la phase liquide du métal. Il est donc impossible de réaliser des aciers "composites" à coeur ductile et peau dure.

[0005] De plus, la cristallisation et le développement de textures donnant lieu aux propriétés mécaniques optimales, telles que haute limite élastique, allongement élevé et emboutissabilité, est souvent difficile en présence de certains éléments, comme par exemple le carbone et le titane, qui pourraient être avantageusement introduits après l'étape de solidification du métal.

[0006] Le procédé proposé suivant l'invention apporte une solution à ces différents problèmes.

[0007] Grâce au procédé suivant l'invention, la mise à composition des aciers après l'étape de solidification permet de travailler avec des compositions standards de très grand volume à l'aciérie, ce qui permet d'éliminer les coulées spéciales et, par conséquent, de diminuer fortement les problèmes de déclassement. Il est même possible de produire de très faibles tonnages d'aciers spéciaux.

[0008] Il permet, en outre, de produire des aciers "composites" à gradient de composition entre la surface et le coeur. Il est ainsi, par exemple, possible de produire des aciers à peau dure et à coeur ductile.

[0009] Suivant l'invention, on propose un procédé selon la revendication 1 qui permet la mise à composition d'aciers ou d'autres métaux après solidification. Ainsi, la cristallisation d'un acier à très faible teneur en carbone suivie de sa mise à composition est possible. Cette manière de procéder permet une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au cas où la cristallisation est obtenue à composition finale.

[0010] On connaît un procédé pour la mise en composition d'un produit métallique se présentant sous la forme d'une bande continue par addition d'au moins une substance à ce produit, comprenant

- un déplacement de la bande continue dans une chambre sous vide,

- une application de la substance sur cette bande dans la chambre sous vide, et
- une diffusion de ladite substance au moins partiellement dans la bande, en la maintenant à une température inférieure à la température de fusion, mais suffisamment élevée pour permettre cette diffusion

(voir par exemple JP-A-08158038).

[0011] Pour résoudre les problèmes indiqués précédemment, on a prévu, suivant l'invention, un procédé de ce type, comprenant en outre

- une étape de recuit au plasma qui a lieu dans la chambre sous vide, avec montée en température de la bande résultant d'une dissipation de puissance à partir dudit plasma, et ensuite
- une étape de maintien en température dans la chambre sous vide, dans laquelle a lieu une incorporation de la substance précitée dans la bande métallique par ladite diffusion, après ladite étape de recuit.

[0012] Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, l'apport de la substance précitée dans la bande est réalisé par la technique de pulvérisation cathodique, par la technique d'évaporation sous vide, par dépôt par arc, par décomposition d'un gaz porteur de cette substance dans un plasma ou par une combinaison de deux ou plusieurs de ces techniques.

[0013] D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif, de quelques formes de réalisation particulières de l'invention avec référence à la figure annexée, qui est une représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention. Dans cette description, les chiffres de référence se rapportent à cette figure.

[0014] D'une façon générale, l'invention concerne un procédé permettant la modification de la composition chimique d'un métal à l'état solide suivant lequel on fait usage d'un produit métallique se présentant sous forme d'une bande continue que l'on déplace au défilé dans une chambre sous vide, dans laquelle règne par exemple une pression totale de gaz de  $0.13 \text{ à } 1.33 \text{ Pax } 10^4 \text{ Pa}$  ( $10^{-4}$  à 100 Torr) et dans laquelle on crée un plasma, en regard d'une ou de ses deux faces, de manière à introduire dans ladite bande, par exemple par bombardement et/ou diffusion, une substance déterminée, présente dans cette chambre. Cette bande est chauffée et maintenue à une température suffisamment élevée pour permettre au moins la diffusion partielle de cette substance dans la bande. Cette température est, toutefois, inférieure à la température de fusion de la matière dont est constituée la bande. Il peut, par exemple, s'agir d'une bande en acier doux, en acier inoxydable ou en aluminium. Ainsi, dans le cas d'acier doux ou d'acier inoxydable, la bande est maintenue de préférence à une température de l'ordre de 600 à 1200°C, tandis que s'il s'agit d'aluminium, cette température est généralement de l'ordre de 200° à

600°C.

**[0015]** Suivant l'invention, il faut en fait maintenir dans la chambre sous vide des conditions telles à permettre la diffusion de cette substance à partir de la surface de la bande vers le coeur de cette dernière et ainsi la mise à composition de celle-ci.

**[0016]** Pour permettre cette diffusion, on préchauffe avantageusement la bande et l'on incorpore la substance précitée après une étape de recuit au moyen de décharges formées par plasma.

**[0017]** La figure annexée représente une installation de recuit dans laquelle peut être réalisée la mise à composition suivant l'invention d'une bande métallique, qui est de préférence constituée d'une tôle d'acier, se déplaçant d'une manière sensiblement continue à travers une chambre sous vide 2 de cette installation dans laquelle on réalise le recuit au moyen de décharges par plasma.

**[0018]** Les décharges sont établies entre la tôle 1, lors de son passage à travers une première zone 10 de cette chambre 2, et une contre-électrode 3, d'une manière telle à dissiper la puissance électrique provenant des décharges dans cette tôle 1 et ainsi donc à créer le recuit.

**[0019]** Il s'agit, en fait, plus concrètement d'un procédé au cours duquel la tôle est bombardée par des ions en provenance d'un plasma 4 permettant un chauffage rapide et uniforme et, en même temps, un décapage de la surface de celle-ci.

**[0020]** Le plasma peut être créé en courant continu, la tôle formant alors la cathode, ou en courant alternatif.

**[0021]** Dans ce dernier cas, on fait usage d'une contre-électrode 3 s'étendant dans la chambre sous vide ou de recuit 2, en regard de la tôle 1, et présentant une surface dirigée vers la tôle, dont la superficie est supérieure à celle de la partie de la tôle lui faisant face, afin de maintenir une auto-polarisation négative de cette dernière.

**[0022]** Comme dans le procédé classique de pulvérisation cathodique magnétron, la décharge peut éventuellement être réalisée en présence de champs d'induction magnétiques grâce à la présence d'aimants 5 à proximité de la tôle 1 et du côté opposé de celle-ci par rapport à la contre-électrode 3.

**[0023]** Les densités de puissance dissipées par face sur la tôle d'acier 1 sont typiquement comprises entre 1 W/cm<sup>2</sup> et 500 W/cm<sup>2</sup>, alors que les vitesses de défilement de cette tôle sont généralement comprises entre 1 m/min et 1500 m/min.

**[0024]** La montée en température a lieu dans la zone de la tôle où se fait la dissipation de puissance, tandis que la vitesse de montée en température dépend de l'adaptation de la densité de puissance utilisée, de la vitesse de ligne ainsi que de l'épaisseur de la tôle et de sa capacité calorifique.

**[0025]** Dans certains cas, il peut être utile d'introduire un palier de stabilisation en température dans le cycle de recuit. Ceci peut, par exemple, être obtenu en prévoyant dans la chambre sous vide 2 une zone où la tôle défile librement sous une pression réduite. Il suffit, par

exemple, dans un tel cas, de prévoir un compartiment 6, quelque peu isolé de la zone 10, où a lieu le réchauffement par la création du plasma. A cet égard, il y a lieu de noter qu'à pression réduite les pertes thermiques par conduction dans le gaz sont limitées et les pertes par radiation peuvent être restituées à la tôle au moyen de réflecteurs ou par des moyens de chauffage d'appoint radiants, non représentés.

**[0026]** Dans d'autres cas encore, il peut être utile de refroidir la tôle 1 dans la chambre sous vide 2, donc sous pression réduite, par exemple en faisant passer la tôle sur des cylindres de refroidissement 7.

**[0027]** Suivant l'invention, l'apport de la substance précitée peut être obtenu dans la zone 10 par n'importe quel système de dépôt sous vide indiqué schématiquement par la référence 8, tel que par pulvérisation cathodique (sputtering) par des ions en provenance d'une cible non représentée ou évaporation sous vide, par dépôt par arc, ou plus généralement par une technique quelconque de dépôt PVD ("physical vapor deposition"), ou encore par PECVD ("plasma enhanced chemical vapor deposition") c'est-à-dire par décomposition d'un gaz porteur de la substance en question, qui est, par exemple, injecté dans le plasma, comme montré schématiquement par les flèches 9 sur la figure.

**[0028]** Dans une autre configuration de l'invention, l'injection de la substance peut être réalisée dans la zone de maintien 6 de la température dans laquelle on peut éventuellement créer une décharge.

**[0029]** Comme il résulte déjà de ce qui précède, le procédé suivant l'invention comprend en général une étape de montée de température obtenue par les pertes thermiques du plasma 4 réalisé à la bande 1, une étape de maintien à température dans le compartiment 6 où la bande 1 est disposée en accordéon.

**[0030]** Il s'est avéré, suivant l'invention, que c'est dans cette zone d'accumulation ou compartiment 6 qu'a lieu la diffusion de la substance, formant le ou les éléments d'addition à la composition de la bande, qui s'est fixée sur la surface de cette dernière, à partir de cette surface vers le coeur ou noyau de la bande. Ceci explique donc la possibilité de formation d'une bande métallique 1 à peau dure et à coeur ductile.

**[0031]** Il est, toutefois, également possible d'obtenir une bande métallique dans laquelle la substance ou l'élément d'addition se répartit d'une manière homogène à travers toute son épaisseur. Il suffit d'adapter la température et le temps de maintien de cette température dans le compartiment 6.

**[0032]** Par ailleurs, il est également possible de revêtir la bande dans la compartiment 6 ou dans un compartiment particulier subséquent avant le refroidissement de la bande par un film de finition ou de protection par des techniques connues en soi.

**[0033]** Ci-après, sont donnés deux exemples pratiques permettant d'illustrer davantage le procédé suivant l'invention appliqué dans une installation du type de celle représentée à la figure annexée.

Exemple 1 : Mise à composition d'un support pour fer blanc.

**[0034]** Il s'agit plus particulièrement de la mise à composition en carbone et en azote d'une tôle d'acier destinée à être étamée. L'acier de base a la composition suivante :

C : 0,035 % ; N : 0,0025 % ; Ti : 0 % ; Mn : 0,4 % ; B : 0 % ; Al : 0,04 %.

**[0035]** L'acier entre en continu dans l'installation à une vitesse de ligne de 600 m/min. La largeur de bande est de 1000 mm et son épaisseur est de 0,2 mm. La température d'entrée de la zone de chauffe 10 est de 20°C et celle d'entrée à partir de la zone 10 dans la zone de maintien 6 est de 800°C. La montée en température est réalisée par un plasma sur une longueur de tôle de 7 m avec une puissance consommée de 10 MW. On injecte un mélange réactif constitué de 90 % d'azote et de 10 % de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans la décharge. Le gaz décomposé est alors entraîné vers la zone de maintien en température 6. La pression totale de gaz est de 0,02 Torr. Après cette étape, constituant en fait un recuit réactif, la tôle est refroidie et étamée. La composition finale moyenne en carbone et en azote de la tôle ainsi refroidie est de 0,06 %.

Exemple 2 : Mise à composition d'un acier au bore.

**[0036]** On fait usage d'une tôle en un acier ULCTi ("Ultra Low Carbone Ti") de 1 mm d'épaisseur, dont la composition est la suivante :

C : 0,003% ; N : 0,0025% ; Ti : 0,06% ; Mn:0,15% ; B:0% ; Al : 0,04 %.

**[0037]** Cette bande entre en continu dans l'installation à une vitesse de ligne de 200 m/min. La largeur de bande est de 1000 mm.

**[0038]** Le chauffage a lieu sur une longueur de bande de 10 m et la puissance appliquée est de 10 MW, de manière à atteindre 800°C avant d'entrer dans le compartiment 6. Un dépôt du bore est réalisé sur la surface de la tôle préalablement au recuit par évaporation sous vide à raison de 0,04 g/m<sup>2</sup> de bore par face.

**[0039]** La zone de maintien à température correspond à 200 m de longueur de la tôle.

**[0040]** La composition finale en bore de la tôle à la sortie de l'installation est de 0,001 % et celle des autres éléments est restée inchangée.

**[0041]** Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus, mais que de nombreuses variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de la présente invention telle que définie dans les revendications, notamment en ce qui concerne les conditions de recuit et de diffusion d'une substance d'addition destinée à la mise à composition de la bande métallique.

## Revendications

1. Procédé pour la mise en composition d'un produit métallique se présentant sous forme d'une bande continue par addition d'au moins une substance à ce produit, comprenant

- un déplacement de la bande continue dans une chambre sous vide,
- une application de la substance sur cette bande dans la chambre sous vide, et
- une diffusion de ladite substance au moins partiellement dans la bande, en la maintenant à une température inférieure à sa température de fusion, mais suffisamment élevée pour permettre cette diffusion,

**caractérisé en ce qu'il comprend en outre**

une étape de recuit au plasma qui a lieu dans la chambre sous vide, avec montée en température de la bande résultant d'une dissipation de puissance à partir dudit plasma, et ensuite une étape de maintien en température dans la chambre sous vide, dans laquelle a lieu une incorporation de la substance précitée dans la bande métallique par ladite diffusion, après ladite étape de recuit au plasma.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on met la substance en contact avec la bande au moment où elle est maintenue à une température suffisamment élevée pour permettre la diffusion au moins partielle de la substance dans la bande.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'apport de la substance précitée dans la bande (1) est réalisé par la technique de pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, par dépôt par arc, ou plus généralement par une technique de décomposition d'un gaz porteur de cette substance ou par une combinaison de deux ou plusieurs des techniques susdites.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on fait usage d'une bande (1) en acier doux, en acier inoxydable ou en aluminium.

## Claims

1. Method for making a composite metal product in the form of a continuous strip by adding at least one substance to this product, comprising

- movement of the continuous strip in a vacuum

chamber,  
 - application of the substance to this strip in the vacuum chamber, and  
 - diffusion of the said substance at least partially in the strip, while maintaining it at a temperature below its melting point, but sufficiently high to enable this diffusion to take place,

**characterised in that** it also comprises

a step of plasma annealing that takes place in the vacuum chamber, with a rise in temperature of the strip resulting from a dissipation of power from the said plasma, and then

a temperature maintenance step in the vacuum chamber, in which an incorporation of the aforementioned substance takes place in the metal strip by the said diffusion, after the said plasma annealing step.

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the substance is put in contact with the strip when it is maintained at a sufficiently high temperature to enable the substance to be at least partially diffused in the strip.

3. Method according to one or other of claims 1 and 2, **characterised in that** the aforementioned substance is added in the strip (1) by the technique of cathodic sputtering, vacuum evaporation, arc deposition or more generally by a technique of decomposition of a gas carrying this substance or by a combination of two or more of the aforementioned techniques.

4. Method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** a strip (1) of soft steel, stainless steel or aluminium is used.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Einstellen der Zusammensetzung eines Metallerzeugnisses, das in Form eines Endlosbandes vorliegt, durch Zusatz mindestens einer Substanz zu diesem Erzeugnis, umfassend

- mindestens eine Beförderung des Endlosbandes in eine Vakuumkammer,  
 - ein Aufbringen der Substanz auf dieses Band in der Vakuumkammer, und  
 - eine zumindest teilweise Diffusion der Substanz in das Band, wobei dieses bei einer Temperatur gehalten wird, die geringer als dessen Schmelztemperatur ist, aber ausreichend hoch, um diese Diffusion zu ermöglichen,

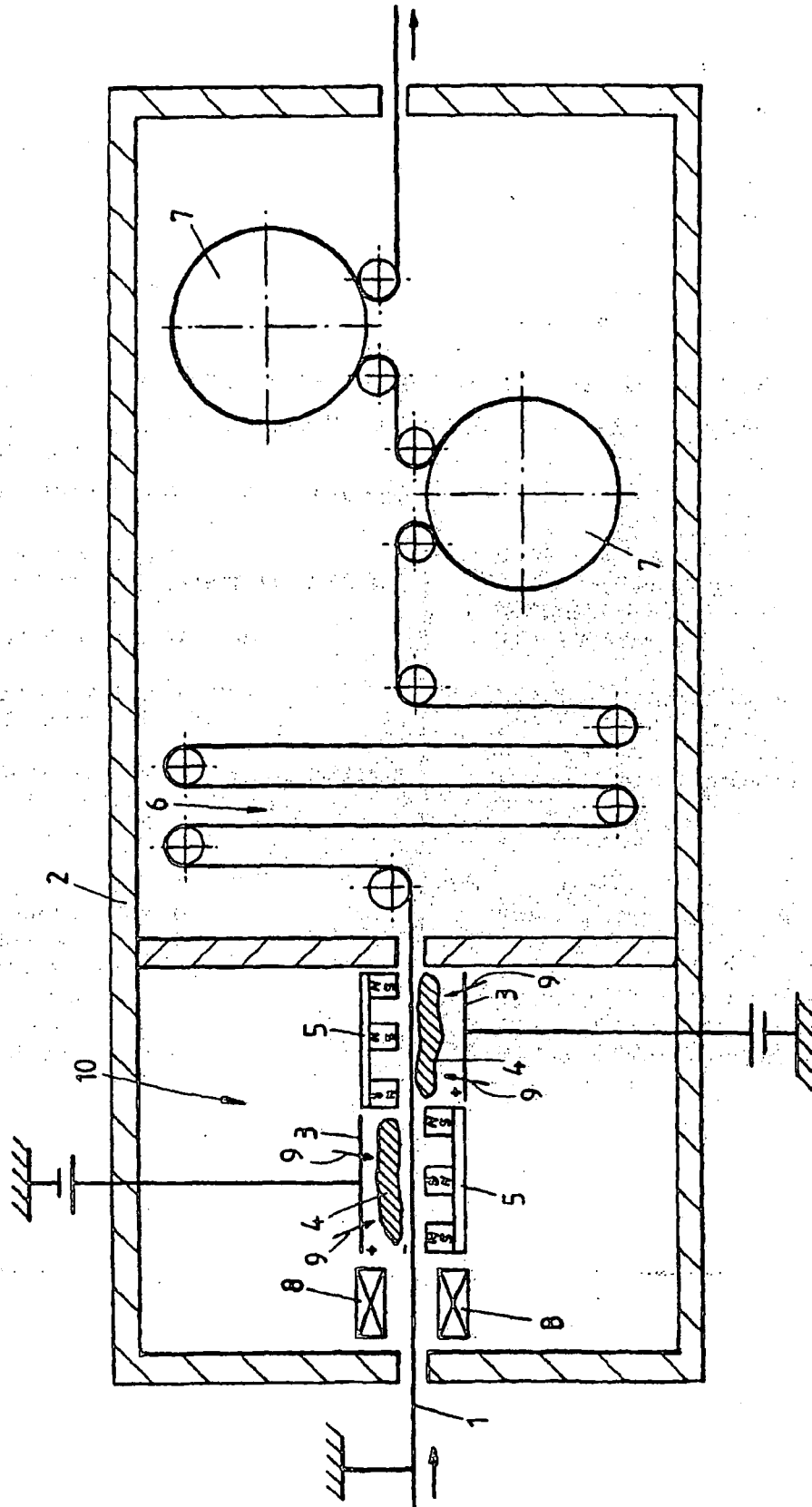
**dadurch gekennzeichnet, dass** es darüber hinaus Folgendes umfasst

einen Plasmaglühschritt, der in der Vakuumkammer erfolgt, wobei die Temperatur des Bandes als aufgrund einer Leistungsabgabe ausgehend vom Plasma ansteigt, und anschließend einen Schritt des Aufrechterhaltens der Temperatur in der Vakuumkammer, wobei die Einarbeitung der vorstehend genannten Substanz in das Metallband durch die Diffusion erfolgt, und zwar nach dem Plasmaglühschritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel die Substanz zu dem Zeitpunkt mit dem Band in Kontakt gebracht wird, wo dieses bei einer Temperatur gehalten wird, die ausreichend hoch ist, um die zumindest teilweise Diffusion der Substanz in das Band zu ermöglichen.

3. Verfahren nach dem einen oder dem anderen Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zufuhr der vorstehend genannten Substanz in das Band (1) durch die Technik der Kathodenzerstäubung, der Verdampfung im Vakuum, des Abscheidens mittels Lichtbogen oder, allgemeiner ausgedrückt, durch eine Technik zur Zersetzung eines Gases, das diese Substanz mitführt, oder durch eine Kombination von zwei oder mehreren der oben genannten Techniken.

4. Verwendung nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Band (1) aus Weichstahl, nichtrostendem Stahl oder Aluminium verwendet wird.



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- JP 08158038 A [0010]