

(19)



(11)

EP 1 865 081 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

12.12.2007 Bulletin 2007/50

(51) Int Cl.:

C21D 9/52 (2006.01)

C23C 22/03 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06291130.0**

(22) Date de dépôt: **06.06.2006**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA HR MK YU

(71) Demandeur: **UGITECH**

73400 Ugine (FR)

(72) Inventeurs:

- **Mantel, Marc**
73200 Mercury (FR)

• **Chauveau, Eric**

73200 Albertville (FR)

• **Vachey, Christophe**

73250 Freterive (FR)

(74) Mandataire: **Lagrange, Jacques Etienne M.M. et al**
Cabinet Lavoix

2, place d'Estienne d'Orves

75441 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Procédé de coloration en continu d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome et installation de mise en oeuvre du procédé**

(57) L'invention concerne un procédé de coloration en continu d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, selon lequel on fait défiler le substrat dans une zone de chauffage réglée à une température de consigne comprise entre 800 et 1500°C, afin d'obtenir une couche oxydée en surface

présentant une épaisseur inférieure à 200 nm et un rapport entre les teneurs en chrome et en fer supérieur à 0,02, puis on refroidit le substrat à une température inférieure ou égale à 70°C, ainsi qu'une installation de mise en oeuvre du procédé.

EP 1 865 081 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de coloration en continu d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome.

[0002] Les aciers inoxydables ont des propriétés de résistance à la corrosion, et sont aujourd'hui largement utilisés dans le marché du bâtiment pour des applications décoratives (façades, toitures, mobiliers etc....). Pour ces applications, il existe une demande du marché d'avoir des produits colorés tout en conservant l'aspect métallique de la surface. On recherche également des produits présentant une bonne nettoyabilité, une bonne résistance au vieillissement par UV et une bonne résistance au feu.

[0003] Afin de colorer en surface un substrat métallique, on connaît deux types de procédés :

- les procédés générant des couches d'oxydes incolores très minces (10 à 200 nm) donnant une coloration par interférences lumineuses et
- les procédés générant des couches d'oxydes colorés épaisses (quelques micromètres) ou des couches de revêtements colorés (émaux, peinture, revêtements organiques).

[0004] Dans le premier type de procédés, on trouve en particulier les dépôts physiques, les procédés chimiques ou électrochimiques et les procédés thermiques.

[0005] Les dépôts physiques recouvrent notamment les dépôts par pulvérisation cathodique, variante des procédés de dépôt sous vide. À partir d'une cible, soumise à l'action d'un bombardement ionique de particules énergétiques, on dépose, sur un porte-matériau, les atomes du matériau à colorer. Les ions sont obtenus par une décharge lumineuse entre deux électrodes.

[0006] L'inconvénient majeur de ce procédé est sa mise en oeuvre industrielle qui nécessite des moyens relativement lourds, des vitesses parfois lentes pour un processus en continu ; facteurs qui rendent ce procédé peu productif.

[0007] Les dépôts par voie chimique consistent à convertir la surface du métal en un oxyde stable, par immersion dans une solution aqueuse contenant des sels de chrome (Cr^{6+}).

[0008] Dans les procédés électrochimiques, le métal est oxydé sous polarisation anodique. On utilise un générateur de courant et une cellule adaptée au type d'échantillon de manière à obtenir une bonne répartition des lignes de courant. L'échantillon d'acier inoxydable est placé en anode, la cathode est constituée d'une plaque de plomb.

[0009] La qualité des produits obtenus par ces procédés chimiques et électrochimiques est généralement bonne, mais ils posent deux problèmes majeurs qui sont :

- le fait que les bains utilisés contiennent des chromates (Cr hexavalent) toxiques tant pour la santé humaine que pour l'environnement et
- les temps d'immersion de plusieurs minutes nécessaires à l'obtention de la coloration, qui les rendent incompatibles avec un procédé en continu.

[0010] On connaît enfin les procédés thermiques, dans lesquels le métal est porté à une température déterminée pendant une durée donnée. La couche d'oxydes formée de quelques dizaines de nanomètres conduit à des couleurs d'interférence. Ce phénomène est bien connu mais on cherche généralement à l'éviter plutôt qu'à le provoquer, car les films formés par oxydation dégradent la résistance à la corrosion des nuances traitées.

[0011] Dans le second type de procédés, on citera plus particulièrement l'application de peinture. Celle-ci est considérée, à juste titre, comme inutile sur un acier inoxydable ou un alliage base nickel contenant du chrome, du fait de l'excellente tenue à la corrosion atmosphérique de ces nuances. En outre, l'aspect obtenu n'est plus métallique, la peinture dissimulant totalement la surface du substrat. Enfin, ces revêtements résistent mal aux UV et au feu.

[0012] Le but de la présente invention est donc de remédier aux inconvénients des procédés de l'art antérieur en mettant à disposition un procédé de coloration de substrats en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, qui présente une productivité améliorée, une coloration stable, mate ou brillante, conservant un aspect métallique et qui présente en outre une résistance à la corrosion équivalente au métal de base non coloré. On recherche également un procédé permettant d'obtenir une surface colorée peu sensible aux traces de doigts et aux rayures, présentant une coloration la plus homogène possible, ainsi qu'une bonne nettoyabilité, une bonne résistance aux UV et au feu.

[0013] A cet effet, un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé de coloration en continu d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, selon lequel on fait défiler ledit substrat dans une zone de chauffage réglée à une température de consigne comprise entre 800 et 1500°C, afin d'obtenir une couche oxydée en surface présentant une épaisseur inférieure à 200 nm et un rapport entre les teneurs en chrome et en fer supérieur à 0,02 dans ladite couche oxydée, puis on refroidit ledit substrat à une température inférieure ou égale à 70°C.

[0014] Le procédé selon l'invention peut également comprendre différentes caractéristiques, prises seules ou en

combinaison :

- avant d'introduire le substrat dans ladite zone de chauffage, on effectue une préparation de surface du substrat pour homogénéiser ladite surface,
- après avoir été refroidi, ledit substrat est mis en contact avec une solution aqueuse d'acide minéral, puis rincé à l'eau,
- l'acide minéral est l'acide phosphorique,
- après avoir été coloré, ledit substrat est soumis à une déformation plastique à froid (dite skin pass) permettant d'obtenir un taux de déformation compris entre 5 et 15%,
- le substrat est un fil d'acier inoxydable choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex et présentant un diamètre inférieur à 32 mm, que l'on bobine à l'issue du procédé,
- l'opération de déformation plastique à froid dudit fil est une opération de tréfilage,
- le substrat est une barre d'acier inoxydable choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex et présentant un diamètre supérieur à 2 mm et une longueur inférieure ou égale à 12 m,
- l'opération de déformation plastique à froid de ladite barre est une opération d'étirage,
- le substrat défile dans ladite zone de chauffage par passage dans une enceinte dans laquelle règne une atmosphère inerte.

[0015] Un second objet de l'invention est constitué par une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, comprenant :

- des moyens de défilement dudit substrat,
- des moyens de chauffage dudit substrat, comprenant des moyens de réglage de la température de consigne et
- des moyens de refroidissement dudit substrat jusqu'à une température inférieure à 70°C.

[0016] L'installation selon l'invention peut également comprendre les variantes suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- l'installation peut comprendre en outre des moyens permettant d'homogénéiser la surface dudit substrat, lesdits moyens étant placés en amont desdits moyens de chauffage,
- l'installation peut comprendre en outre des moyens de mise en contact dudit substrat avec une solution aqueuse d'acide minéral, ainsi que des moyens de rinçage du dit substrat,
- l'installation peut comprendre en outre des moyens de déformation plastique à froid dudit substrat, placés en aval desdits moyens de chauffage.

[0017] Un troisième objet de l'invention est constitué par un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, comprenant une couche oxydée en surface présentant une épaisseur inférieure à 200 nm et un rapport entre les teneurs en chrome et en fer supérieur à 0,02 dans ladite couche oxydée.

[0018] Le substrat selon l'invention peut également comprendre les variantes suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- le substrat a en outre subi une déformation plastique à froid avec un taux de déformation compris entre 5 et 15%, ladite déformation ayant eu lieu après oxydation de la surface,
- le substrat est sous forme d'une bobine d'un fil d'acier inoxydable présentant un diamètre inférieur à 32 mm, ledit acier étant choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex,
- le substrat est sous forme d'une barre d'acier inoxydable présentant un diamètre supérieur à 2 mm et une longueur inférieure ou égale à 12 m, ledit acier étant choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex.

[0019] Comme on l'a vu précédemment, des procédés de coloration par oxydation thermique existent déjà mais ne permettent pas d'obtenir des produits avec une résistance à la corrosion suffisante. Les présents inventeurs ont constaté qu'en suivant les paramètres du procédé selon l'invention, la température élevée du four permet de faire diffuser le chrome du métal de base vers la surface et d'améliorer ainsi la résistance à la corrosion en augmentant le rapport Cr/Fe du film d'oxyde.

[0020] En effet, des examens XPS (spectroscopie de photoélectrons) ont révélé la présence de chrome dans le film coloré obtenu pour les traitements thermiques compris entre 800°C et 1500°C. Le rapport Cr/Fe est de l'ordre de 0,1

pour des échantillons produits à 900°C pendant 30s et de 0,56 pour les échantillons produits à 800°C pendant 60s. L'effet sur la résistance à la corrosion démarre pour un rapport Cr/Fe de 0,02 environ.

[0021] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et non à titre limitatif.

[0022] Le procédé selon l'invention présente l'avantage essentiel de permettre d'opérer en continu. Il s'applique parfaitement à un fil ou à un profil, mais aussi à une bobine de bandes de matériau laminé à froid, ou bien encore à une barre. Dans le cadre de la présente invention, on parlera de fil lorsque le substrat présentera un diamètre inférieur à 32 mm et est enroulé en bobine et de barre lorsque le produit présentera un diamètre supérieur à 2 mm avec une longueur finie inférieure ou égale à 12m.

[0023] Il s'applique aux substrats en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome. On citera plus particulièrement les aciers inoxydables austénitiques tels que les aciers de type 304, 304L, 306, 316 et 316L.

[0024] La première étape, facultative, du procédé selon l'invention consiste à améliorer l'homogénéité de la surface du substrat avant même qu'il ne soit coloré. Les inventeurs ont en effet constaté que la brillance et la nuance de la couleur finale sont influencées par l'homogénéité de l'état de surface. Il est donc avantageux d'intégrer une préparation de surface du substrat à colorer. Il est cependant tout à fait possible de procéder à cette opération préalablement à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, sur une ligne distincte.

[0025] Pour améliorer l'homogénéité et contrôler l'état de surface du substrat de départ, on peut effectuer une opération de déformation plastique à froid comme le tréfilage ou le laminage à froid avec un taux de réduction supérieur à 4% ou bien encore une préparation de l'état de surface par abrasion, grenaillage, sablage, recuit décapage ou tout autre procédé permettant de contrôler et d'homogénéiser l'état de surface.

[0026] Lorsque l'on pratique un tréfilage ou laminage, il est ensuite nécessaire de nettoyer le substrat avant son entrée dans la zone de chauffage où va avoir lieu la coloration.

[0027] La zone de chauffage est de préférence un four comportant une enceinte et des résistances électriques, mais il est possible également de former le film d'oxydes souhaité avec un four à combustion ou par d'autres systèmes de chauffage ne nécessitant pas obligatoirement d'enceinte de défilement, comme le chauffage par induction.

[0028] Le four à passage utilisé préférentiellement pour colorer le substrat par oxydation est réglé pour fonctionner à une température de consigne comprise entre 800 et 1500°C, et de préférence comprise entre 800 et 1300°C. Comme on le verra plus loin, le réglage de la température du four est fonction de la vitesse de la ligne ainsi que de la couleur que l'on veut obtenir. La vitesse de ligne qui dépend de la longueur du four, de la température de fonctionnement et de la couleur désirée est de préférence supérieure à 1 m/min et de façon plus particulièrement préférée supérieure ou égale à 10m/min.

[0029] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir différentes couleurs en jouant d'une part sur la température du four et d'autre part sur la vitesse de défilement du fil. On a ainsi réalisé une série d'essais sur un four cyclique de laboratoire (cf. figure 1), comprenant une zone de chauffe de 610mm en traitant des fils d'acier inoxydable de type 304L.

[0030] En faisant varier la température du four à vitesse de défilement constante, on observe que le substrat prend tout d'abord une teinte dorée, puis cuivrée, et enfin une couleur bleu-violette.

Tableau 1 - paramètres de coloration et couleurs correspondantes

Température de consigne du four (°C)	Vitesse de défilement réelle (cm.s ⁻¹)	purée dans le four (s)	Couleur obtenue
500	0	420	doré-cuivré
650	0	105	doré-cuivré
910-920	1,91	31,9	doré-cuivré
920-930	1,91	31,9	doré-cuivré
1000	2,1	29	bleu-violet
1000	3,26	18,7	doré-cuivré
1100	3,1	19,7	violet
1100	3,78	16,1	cuivré
1200	4,59	13,3	cuivré
1240	6,24	9,8	doré
1400	9	6,8	doré

[0031] On a représenté en figure 2, un certain nombre d'essais complémentaires dans lesquels on a fait varier les durées de séjour dans le four à température fixée. On voit qu'en jouant sur cette durée, on peut obtenir toute la gamme des colorations.

[0032] Par ailleurs, l'atmosphère utilisée dans le four peut être oxydante ou inerte. Lorsque l'on souhaite avoir une atmosphère oxydante, on pourra en particulier utiliser de l'air afin de maintenir une vitesse de ligne la plus grande possible et avoir une bonne productivité. Il est bien sûr possible de travailler avec des gaz inertes comme l'azote, l'hydrogène ou un mélange azote/hydrogène. Pour ces mélanges gazeux, le point de rosée sera, de préférence, contrôlé dans une plage de -20°C à +30°C en fonction de la couleur visée et de la vitesse de la ligne. Lorsque l'atmosphère doit être inerte, il est alors nécessaire que le traitement d'oxydation se fasse au sein d'une enceinte pour pouvoir y contrôler la composition de l'atmosphère.

[0033] On a ainsi réalisé un certain nombre d'essais sur des fils d'acier inoxydable de type 304L sous une atmosphère entièrement composée d'argon, en faisant varier les durées de séjour dans un four à passage à température fixée. Les résultats de ces essais sont représentés en figure 3 et on peut voir qu'on attend des couleurs inaccessibles sous une atmosphère à base d'air, tel que du bleu, du vert doré, et du doré foncé.

[0034] A l'issue du traitement thermique, un système de refroidissement est prévu pour amener la température du substrat à une valeur inférieure ou égale à 70°C. On pourra en particulier utiliser des buses de soufflage d'air.

[0035] Dans une variante du procédé selon l'invention, on procède à un traitement anti-corrosion du substrat selon l'invention, à l'issue de sa coloration et de son refroidissement. Ce traitement consiste en une mise en contact entre le substrat et une solution aqueuse d'acide minéral jusqu'à dissolution partielle de la couche oxydée formée lors de la coloration, suivie d'un rinçage à l'eau.

[0036] Le traitement anti-corrosion permet d'améliorer fortement la résistance à la corrosion par piqure en milieu chloruré. On obtient ainsi une résistance à la corrosion par piqure voisine de celle du métal de base.

[0037] On utilise de préférence un bain acide contenant un ou plusieurs acides minéraux, tels que l'acide nitrique ou préférentiellement l'acide phosphorique. De préférence également, un bain de rinçage à l'eau est prévu à l'issue de ce traitement. Le substrat peut alors défiler en continu dans ces bacs successifs.

[0038] Il est cependant parfaitement possible de mettre en contact le substrat coloré et les solutions de traitement par un autre procédé que le passage dans des bacs. On pourra notamment envisager un traitement par aspersion des substrats au moyen de buses raccordées à des récipients contenant les solutions adaptées.

[0039] Le traitement anti-corrosion est effectué de préférence à température ambiante, mais il est notamment possible de travailler entre 20 et 70°C, en particulier si on veut augmenter la vitesse de la ligne et donc la productivité du procédé de coloration. La température maximale d'utilisation des solutions dépendra en outre de la nature des acides utilisés ainsi que de leurs concentrations. Les paramètres optimaux de ce traitement ont été définis à l'aide de différents essais.

Durée du traitement

[0040] Des essais ont été effectués sur des fils d'acier inoxydable austénitique de type 316, qui avaient été précédemment colorés à une température du four comprise entre 920°C et 930°C, avec un temps de séjour dans le four de 32 s.

[0041] Le bain utilisé pour le traitement anti-corrosion contenait une solution aqueuse d'acide nitrique à 20% en volume et à une température de 60°C.

[0042] On a testé plusieurs durées de traitement : 10min, 2min, 30s et 5s, puis on a soumis les échantillons au test de résistance à la corrosion OCP (Open Circuit Potentiel- suivi du potentiel d'abandon de l'échantillon dans un milieu NaCl 0,02M)

Tableau 2 - Influence du temps d'immersion

Echantillon	Résultat test OCP
Fil non coloré	A
Fil coloré non traité	B+
Fil coloré + traitement 5 s	A-
Fil coloré + traitement 30 s	A
Fil coloré + traitement 2 min	A+
Fil coloré + traitement 10 min	A+

EP 1 865 081 A1

(suite)

Echantillon	Résultat test OCP
Fil coloré + traitement 30 min	A+
A+ = Aucune piqure A = de très rares piqures A- = quelques piqures métastables B+ = piqures métastables nombreuses mais de faibles amplitudes B = des piqures métastables importantes en fréquence et amplitude C = piqures stables et produits de corrosion visibles	

[0043] Ces résultats montrent l'efficacité d'un tel traitement post-coloration, puisqu'on retrouve une résistance à la corrosion comparable à celle du métal de base, et ce même dans le cas de temps très courts (jusqu'à 5s). Pour la suite des essais, une durée de 30s, plus en accord avec les vitesses de défilement utilisées, est sélectionnée.

Type d'acide utilisé

[0044] Les essais ont été réalisés sur des fils d'acier inoxydable austénitique de type 316, qui avaient été précédemment colorés à une température du four comprise entre 920°C et 930°C, avec un temps de séjour dans le four de 32s. Les échantillons ont été plongés dans un bain d'acide pendant 30 secondes. L'acide nitrique pouvant poser des problèmes au niveau de la santé et de l'environnement, on a également testé l'efficacité de l'acide phosphorique.

Tableau 3 - Influence du type d'acide

Echantillon	Résultat test OCP
Fil non coloré	A
Fil coloré non traité	B+
Fil coloré + traitement HNO ₃ (20% en volume)	A
Fil coloré + traitement H ₃ PO ₄ (20% en volume)	A
A+ = Aucune piqure A = de très rares piqures A- = quelques piqures métastables B+ = piqures métastables nombreuses mais de faibles amplitudes B = des piqures métastables importantes en fréquence et amplitude C = piqures stables et produits de corrosion visibles	

[0045] On peut observer que pour une même température, une même concentration et une même durée de traitement, les deux acides sont efficaces de manière équivalente, puisqu'ils permettent de retrouver la résistance à la corrosion du métal de base. Pour la suite, on utilisera l'acide phosphorique (H₃PO₄), moins nocif que l'acide nitrique (HNO₃).

Température du traitement

[0046] Pour voir l'influence de cette température sur l'efficacité du traitement, des essais ont été réalisés en faisant varier la température d'un bain d'acide phosphorique à 20% en volume dans lequel on fait défiler du fil en acier inoxydable de type 304L.

Tableau 4 - influence de la température

Echantillon	Résultat test OCP
Fil non coloré	A
Fil coloré non traité	B+
Fil coloré + traitement à 20°C	A+

EP 1 865 081 A1

(suite)

Echantillon	Résultat test OCP
Fil coloré + traitement à 60°C	A
A+ = Aucune piqure A = de très rares piqures A- = quelques piqures métastables B+ = piqures métastables nombreuses mais de faibles amplitudes B = des piqures métastables importantes en fréquence et amplitude C = piqures stables et produits de corrosion visibles	

[0047] Etant donnés les résultats obtenus, on peut dire qu'il n'est pas indispensable de porter la solution de traitement à 60°C pour que celui-ci soit efficace. Pour la suite, on travaillera donc à température ambiante (20°C), ce qui permettra de ne pas chauffer la solution de traitement.

[0048] Cette étude des différents paramètres du procédé a également été réalisée à 0,5M, et a permis de tirer les mêmes conclusions qu'à 0,02M.

[0049] On a finalement un traitement anti-corrosion permettant, après coloration d'échantillons par oxydation thermique, de retrouver une résistance à la corrosion équivalente à celle du métal de base. Les paramètres expérimentaux optimaux de ce traitement sont au total les suivants :

- H_3PO_4 (20% en volume) ; H_2O (80% en volume)
- température ambiante
- $t = 30s$

[0050] Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, on réalise un traitement de déformation plastique à froid du substrat venant d'être refroidi, de sorte à obtenir un taux de déformation compris entre 5 et 15%. En fonction du type de substrat traité, cette opération pourra être constituée d'un skin-pass (fils et bandes laminées à froid), d'un étirage (barres) ou bien encore d'un profilage.

[0051] Les présents inventeurs ont en effet constaté que cette opération permettait d'améliorer sensiblement, et de façon surprenante, différentes propriétés de la surface du substrat traité, telles que la sensibilité aux traces de doigt, la sensibilité aux rayures, et la résistance à la corrosion. En outre, l'homogénéité de la coloration et la résistance à la corrosion s'en trouve également améliorée.

[0052] Il est bien sûr possible de procéder à ce traitement de déformation sans avoir mis le substrat en contact avec au moins un acide minéral. Il est également possible de procéder au traitement en combinaison avec une mise en contact avec au moins un acide minéral, l'ordre dans lequel on procèdera aux deux traitements étant indifférent.

[0053] Ces propriétés améliorées ont été mises en évidence au moyen de quatre essais spécifiques.

[0054] Les essais de sensibilité aux traces de doigts ont été réalisés sur des fils de diamètre initial 2,2 mm en acier inoxydable de type 316L. La vitesse de défilement dans le four à passage a été réglée à 2,6 cm/s. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5 et cotés de la façon suivante :

A= insensible (pas de changement de ton)
 B= peu sensible
 C= sensible (changement de teinte)

Tableau 5 - Sensibilité aux traces de doigts

Essai	Paramètres oxydation		Skin pass		Cotation
	Température	Couleur obtenue	%	Diamètre final	
1	800	Doré très clair	0	2,2	B
2	833	Doré clair	0	2,2	B
3	873	Doré clair	0	2,2	B

EP 1 865 081 A1

(suite)

Essai	Paramètres oxydation		Skin pass		Cotation
	Température	Couleur obtenue	%	Diamètre final	
4	900	Doré	0	2,2	C
5	933	Doré cuivré	0	2,2	C
6	970	Violine	0	2,2	C
7	1005	Violet bleuté	0	2,2	C
8	900	Doré	5	2,14	A
9	933	Bronze	5	2,14	A
10	970	Cuivré	5	2,14	A
11	1005	Bronze violine	5	2,14	A

[0055] On constate bien que l'opération de déformation plastique à froid permet d'améliorer manifestement la sensibilité aux traces de doigts.

[0056] Les essais de sensibilité aux rayures ont été réalisés sur des fils identiques à ceux utilisés pour le test de sensibilité aux traces de doigts. Le test consiste ici à frotter un nombre donné de fois les fils avec différents matériaux de dureté variable. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6 et cotés de la façon suivante :

A= pas de rayures visibles

B = rayures non sévères

C= rayures sévères

Tableau 6 - Sensibilité aux rayures

Essai	Cotation acier tranchant/fil	Cotation fil/fil
1	C	C
2	C	C
3	C	C
4	C	C
5	C	C
6	C	C
7	C	C
8	B	A
9	C	A
10	C	A
11	C	A

[0057] On constate effectivement que cette variante du procédé selon l'invention améliore sensiblement la résistance aux rayures.

[0058] Les essais d'évaluation de l'homogénéité de la coloration ont été réalisés sur des fils identiques à ceux utilisés pour le test de sensibilité aux traces de doigts. L'évaluation est effectuée visuellement par un opérateur.

[0059] Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7 et cotés de la façon suivante :

A= couleur homogène

B = couleur assez homogène

C= couleur non homogène

Tableau 7 - homogénéité de la coloration

Essai	Cotation
1	A
2	A
3	A
4	B
5	C
6	C
7	C
8	A
9	A
10	A
11	A

[0060] On constate effectivement que cette variante du procédé selon l'invention améliore l'homogénéité de la coloration, en particulier lorsque la température d'oxydation dépasse 900°C.

[0061] La résistance à la corrosion a été mesurée par le potentiel de piqûre mesuré par rapport à une électrode saturée au calomel sur une nuance AISI 316L dans une solution NaCl 0.02M à 23°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8 Mesures de potentiel de piqûre

	Potentiel de piqûre NaCl 0.02M 23°C
316L nu	658 mV
316L coloré 900°C	253 mV
316L coloré 900°C + Skin Pass 5%	602 mV

[0062] Ces résultats montrent clairement l'intérêt d'un skin pass sur le film coloré pour améliorer la résistance à la corrosion.

[0063] Afin d'évaluer la nettoyabilité de deux fils d'acier de type 316 L dont l'un a été soumis au procédé selon l'invention et l'autre non, on mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau sur leurs surfaces.

[0064] Après dégraissage aux ultrasons dans un bain acétone/éthanol, on obtient les valeurs ci-dessous :

Tableau 9 - Nettoyabilité

Fil	Angle de contact
Non coloré	63° ± 2°
coloré	81° ± 2°

[0065] On constate que l'angle de contact du fil selon l'invention est nettement augmenté par rapport à celui n'ayant pas été soumis au procédé selon l'invention, ce qui signifie que la surface de ce fil présente une hydrophobicité améliorée, ce qui le rend plus facile à nettoyer et moins réactif à la contamination.

[0066] Le procédé selon l'invention présente un intérêt pour de nombreux utilisateurs, parmi lesquels on citera :

- l'industrie du bâtiment, l'architecture, la décoration, qui recherche des surfaces attrayantes, une harmonie des couleurs, une rupture avec l'aspect métallique de l'acier inoxydable ;
- l'industrie automobile pour des éléments tels que les enjoliveurs ;
- les arts ménagers et l'hygiène, pour lesquels on apprécie les aspects décoratifs (boîtes à papier des aéroports japonais) et la facilité d'entretien

- l'industrie pharmaceutique et la chirurgie, domaines dans lesquels l'invention trouve une application pour tout ce qui concerne la sécurité (une couleur par outil) et/ou l'ordonnancement ;
- l'équipement, les routes, pour des éléments tels que les panneaux de signalisation ;
- la Défense nationale qui recherche des matériaux permettant de fabriquer des pièces d'aspect mat, de couleur verte ou jaune

Revendications

1. Procédé de coloration en continu d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, selon lequel on fait défiler ledit substrat dans une zone de chauffage réglée à une température de consigne comprise entre 800 et 1500°C, afin d'obtenir une couche oxydée en surface présentant une épaisseur inférieure à 200 nm et un rapport entre les teneurs en chrome et en fer supérieur à 0,02 dans ladite couche oxydée, puis on refroidit ledit substrat à une température inférieure ou égale à 70°C.
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel, avant d'introduire le substrat dans ladite zone de chauffage, on effectue une préparation de surface du substrat pour homogénéiser ladite surface.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, selon lequel, après avoir été refroidi, ledit substrat est mis en contact avec une solution aqueuse d'acide minéral, puis rincé à l'eau.
4. Procédé selon la revendication 3, selon lequel l'acide minéral est l'acide phosphorique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel, après avoir été coloré, ledit substrat est soumis à une déformation plastique à froid (dite skin pass) permettant d'obtenir un taux de déformation compris entre 5 et 15%.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel ledit substrat est un fil d'acier inoxydable choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex et présentant un diamètre inférieur à 32 mm, que l'on bobine à l'issue du procédé.
7. Procédé selon la revendication 6, selon lequel l'opération de déformation plastique à froid dudit fil est une opération de tréfilage.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, selon lequel ledit substrat est une barre d'acier inoxydable choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex et présentant un diamètre supérieur à 2 mm et une longueur inférieure ou égale à 12 m.
9. Procédé selon la revendication 8, selon lequel l'opération de déformation plastique à froid de ladite barre est une opération d'étrépage.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon lequel le substrat défile dans ladite zone de chauffage par passage dans une enceinte dans laquelle règne une atmosphère inerte
11. installation pour la fabrication d'un substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant :
 - des moyens de défilement dudit substrat,
 - des moyens de chauffage dudit substrat, comprenant des moyens de réglage de la température de consigne et
 - des moyens de refroidissement dudit substrat jusqu'à une température inférieure à 70°C.
12. Installation selon la revendication 11, comprenant en outre des moyens permettant d'homogénéiser la surface dudit substrat, lesdits moyens étant placés en amont desdits moyens de chauffage.
13. Installation selon l'une ou l'autre des revendications 11 ou 12, comprenant en outre des moyens de mise en contact dudit substrat avec une solution aqueuse d'acide minéral, ainsi que des moyens de rinçage du dit substrat.
14. Installation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, comprenant en outre des moyens de déformation

plastique à froid dudit substrat, placés en aval desdits moyens de chauffage.

5 15. Substrat en acier inoxydable ou en alliage base nickel contenant du chrome, comprenant une couche oxydée en surface présentant une épaisseur inférieure à 200 nm et un rapport entre les teneurs en chrome et en fer supérieur à 0,02 dans ladite couche oxydée.

16. Substrat selon la revendication 15, ayant en outre subi une déformation plastique à froid avec un taux de déformation compris entre 5 et 15%, ladite déformation ayant eu lieu après oxydation de la surface.

10 17. Substrat selon l'une ou l'autre des revendications 15 ou 16, **caractérisé en ce qu'il** est sous forme d'une bobine d'un fil d'acier inoxydable présentant un diamètre inférieur à 32 mm, ledit acier étant choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex.

15 18. Substrat selon l'une ou l'autre des revendications 15 ou 16, **caractérisé en ce qu'il** est sous forme d'une barre d'acier inoxydable présentant un diamètre supérieur à 2 mm et une longueur inférieure ou égale à 12 m, ledit acier étant choisi parmi un acier inoxydable austénitique, un acier inoxydable ferritique, un acier inoxydable martensitique et un acier inoxydable duplex.

20

25

30

35

40

45

50

55

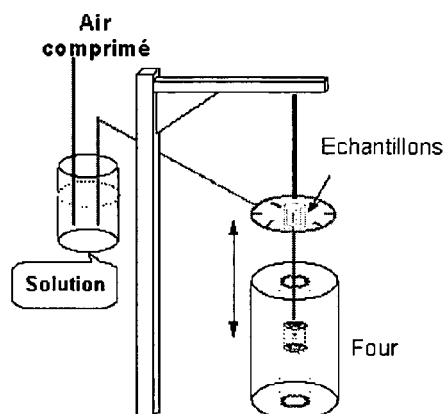
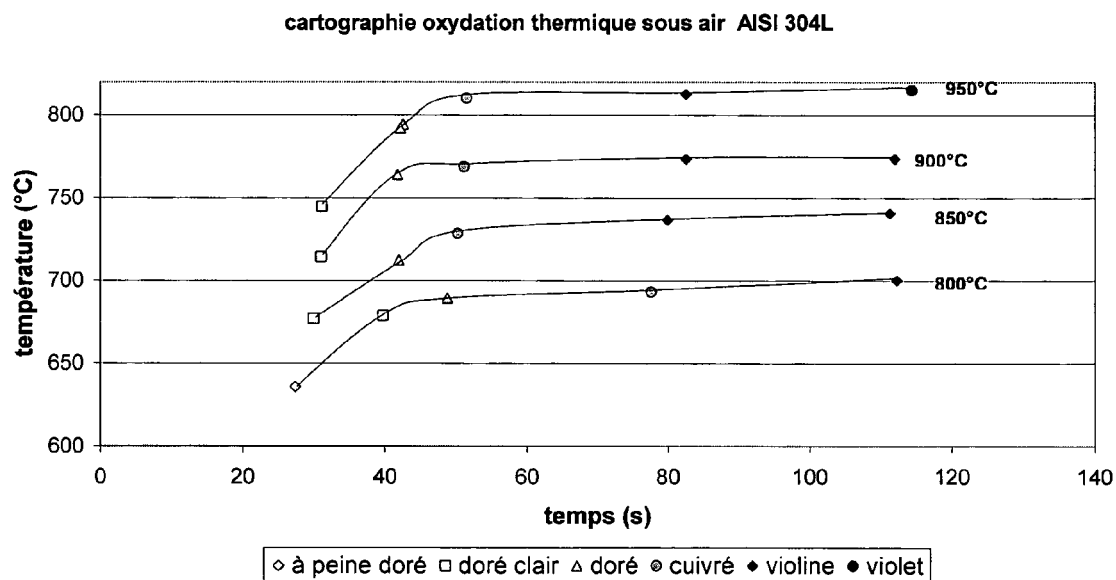
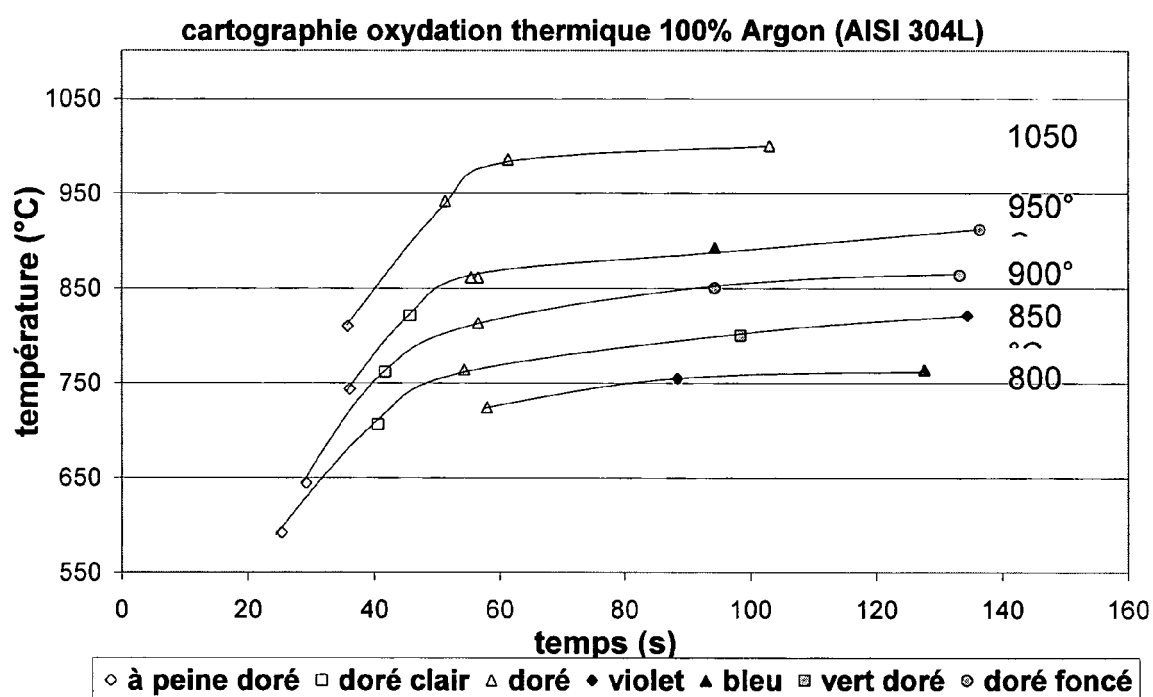
Figure 1**Figure 2**

Figure 3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 06 29 1130

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	JP 59 232233 A (KAWASAKI STEEL CO) 27 décembre 1984 (1984-12-27)	1,2,5,6, 8,10,15, 17,18	INV. C21D9/52 C23C22/03
Y	* abrégé *	3,4,7,9, 13,14	
X	----- EP 0 453 321 A1 (KAWASAKI STEEL CO [JP]) 23 octobre 1991 (1991-10-23)	11,12	
Y	* revendications 1-4; exemples 1-3 *	13,14	
Y	----- JP 2001 234371 A (BRIDGESTONE CORP) 31 août 2001 (2001-08-31) * abrégé *	3,4,7,9, 13,14	
Y	----- CN 1 519 065 A (HUANG CHENG [CN]) 11 août 2004 (2004-08-11) * abrégé *	3,4,7,9, 13,14	
A	----- JP 06 271938 A (KOYO TETSUSEN KK) 27 septembre 1994 (1994-09-27) * abrégé *	1-18	
A	----- JP 02 011784 A (NIPPON STEEL CORP) 16 janvier 1990 (1990-01-16) * abrégé *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C21D C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 23 novembre 2006	Examineur Chebelev, Alice
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			

2
EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

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

EP 06 29 1130

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

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

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

23-11-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 59232233	A	27-12-1984	AUCUN	
EP 0453321	A1	23-10-1991	CA 2040786 A1	21-10-1991
			DE 69106762 D1	02-03-1995
			DE 69106762 T2	18-05-1995
			JP 2613317 B2	28-05-1997
			JP 4006288 A	10-01-1992
			US 5131126 A	21-07-1992
JP 2001234371	A	31-08-2001	AUCUN	
CN 1519065	A	11-08-2004	AUCUN	
JP 6271938	A	27-09-1994	AUCUN	
JP 2011784	A	16-01-1990	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82