



ArcelorMittal

# Les aciers pour émaillage

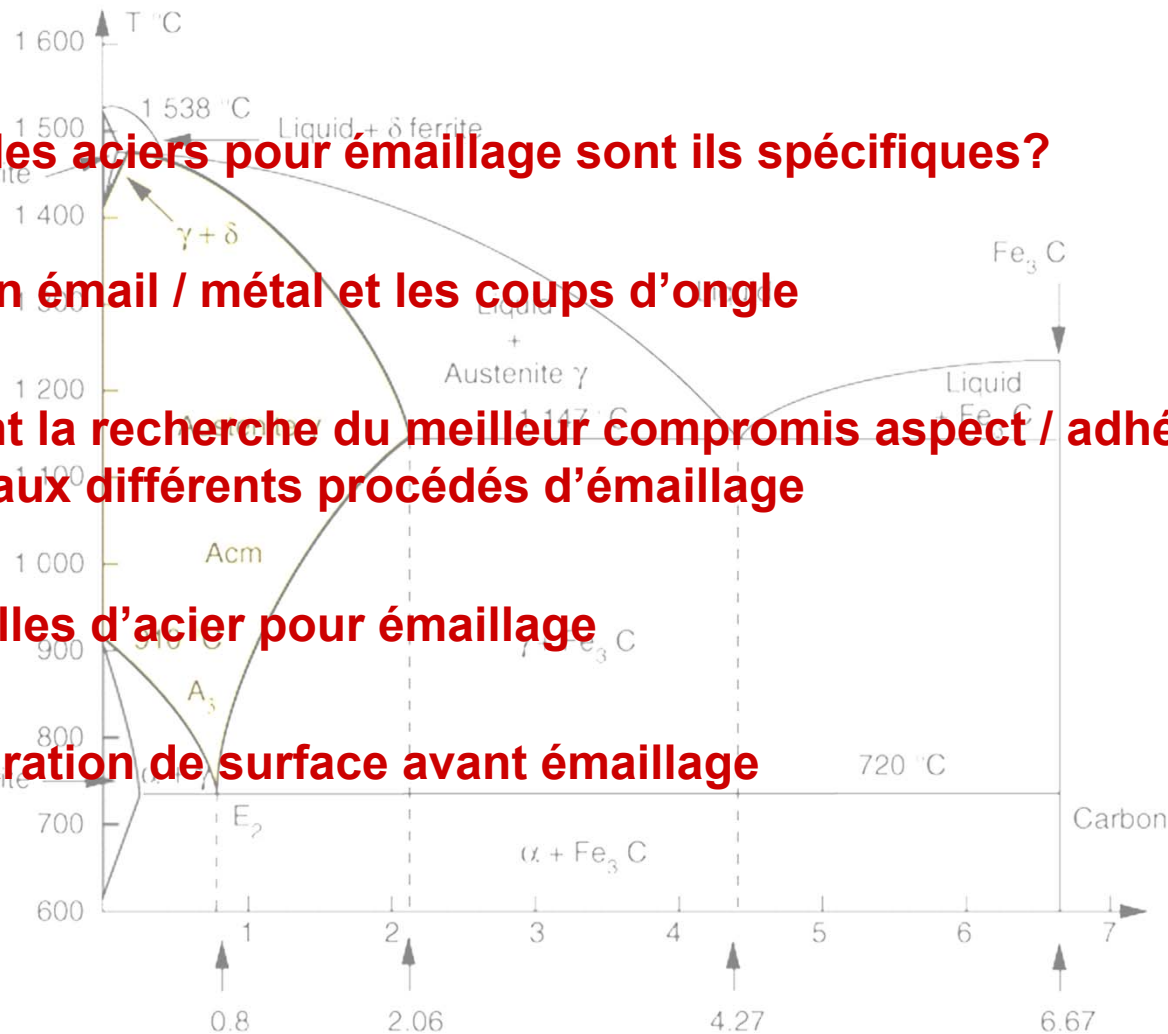
Octobre 2014

Formation APEV - MOREZ



# Contenu

- En quoi les aciers pour émaillage sont ils spécifiques?
- La liaison émail / métal et les coups d'angle
- Comment la recherche du meilleur compromis aspect / adhérence conduit aux différents procédés d'émaillage
- Les familles d'acier pour émaillage
- La préparation de surface avant émaillage





## Les aciers pour émaillage sont spécifiques

- La métallurgie des aciers pour émaillage doit satisfaire des contraintes qui peuvent être antinomiques:

- Emboutissabilité
- Résistance aux coups d'ongle

Requiert une température de bobinage élevée pour favoriser la formation de cémentite coalescée  
Contradictoire avec l'obtention des CM (valeur de r)  
Les aciers au Ti peuvent pallier cet inconvénient

- Adhérence de l'émail
- Bon aspect de surface après émaillage

Le carbone est un élément important qui favorise l'adhérence de l'émail sur l'acier  
Mais il peut générer des défauts d'aspect (dégagement gazeux lors de la cuisson de l'émail)

- Le process d'émaillage du client est également un paramètre important:

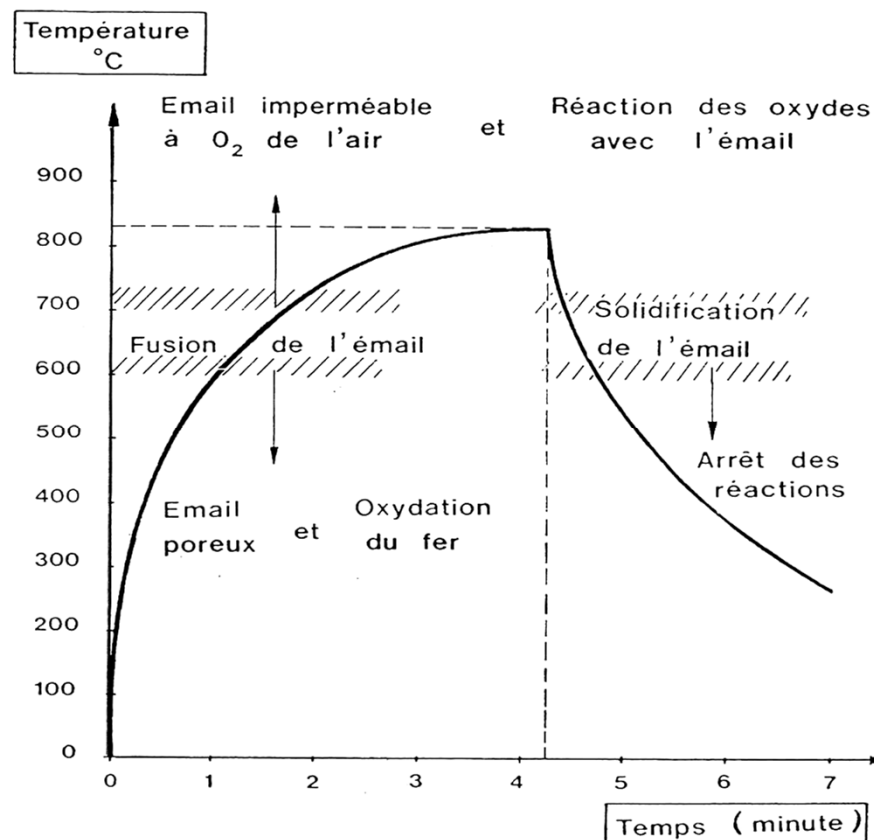
- Emaillage de masse
- Emaillage Blanc Direct
- Emaillage 2 couches / 1 cuisson

Il est impératif pour obtenir un bon aspect de surface que la teneur en carbone soit la plus basse possible: décarburation totale (Recuit en bobine Expansée) ou partielle (décarburation lors du recuit continu)  
L'adhérence de l'émail est obtenue dans ce cas soit par l'utilisation d'émaux dopés en oxydes d'adhérence (émaillage 2C/1C) soit avec un traitement de surface particulier (émaillage Blanc Direct)  
Les aciers au Ti peuvent pallier cet inconvénient



# La liaison émail / métal : un procédé en 4 étapes

- De façon simplifiée, l'émaillage c'est :
  1. Préparation de l'émail et de l'acier
  2. Application de l'émail sur l'acier
  3. Séchage de l'émail si nécessaire
  4. Cuisson de l'émail à haute température (750° C - 860° C)
    - Fusion de l'émail
    - Réactions de liaison





## La réaction de liaison : un procédé en 4 étapes

- Première étape : jusqu'à 500° C - 550 ° C
  - Décomposition des sels (argiles, nitrites, carbonates)
  - L' humidité (H<sub>2</sub>O) et l'oxygène (O<sub>2</sub>) de l'atmosphère du four pénètrent dans l'émail poreux et oxydent l'acier > Formation d'une couche d'oxyde de fer à l'interface émail / acier
  - De l'hydrogène atomique (provenant de H<sub>2</sub>O) diffuse dans l'acier et remplit les pièges présents dans l'acier (la solubilité de H<sub>2</sub> dans la ferrite augmente avec la température)
- Deuxième étape : entre 550 ° C et 830 ° C
  - Adoucissement/fusion de l'émail qui forme une couche semi perméable : diminution des échanges gazeux avec l'atmosphère du four
  - Dissolution de l'oxyde de fer (wustite) dans l'émail en fusion
  - Corrosion supplémentaire de la matrice ferritique



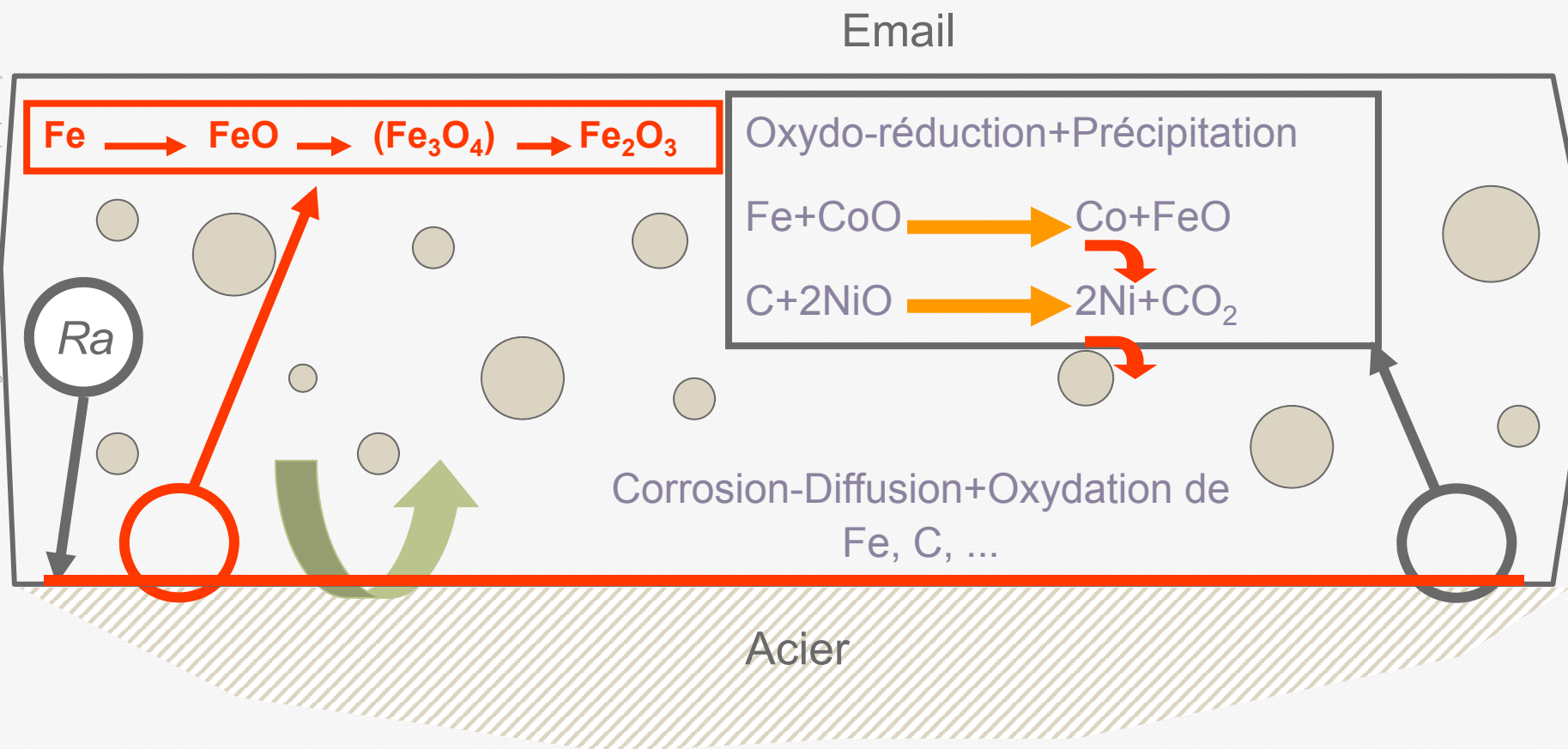
## La réaction de liaison : un procédé en 4 étapes

- Troisième étape : **autour de 830 ° C**
  - **Réaction d'adhérence:**
    - réduction de FeO (dissous) par Fe+C
    - réduction d'oxydes métalliques de Co, Ni, Cu, Fe, Mn, par Fe, FeO, C
    - Co précipitation de phases (Fe,Co,Ni) à l'interface > adhérence
  - **Adhérence favorisée par la rugosité de l'acier**
  - **L'oxygène dissous se recombine avec le carbone** dans l'acier et **crée des émissions gazeuses** (CO,CO<sub>2</sub>) qui doivent être contrôlées
- Quatrième étape : refroidissement
  - Solidification de l'émail : **plus d'échanges gazeux**
  - **Solubilité de H<sub>2</sub> dans la ferrite diminue** → **sursaturation d'hydrogène dans l'acier**
  - Accumulation de contraintes de compression dans l'émail



# La réaction de liaison : un procédé en 4 étapes

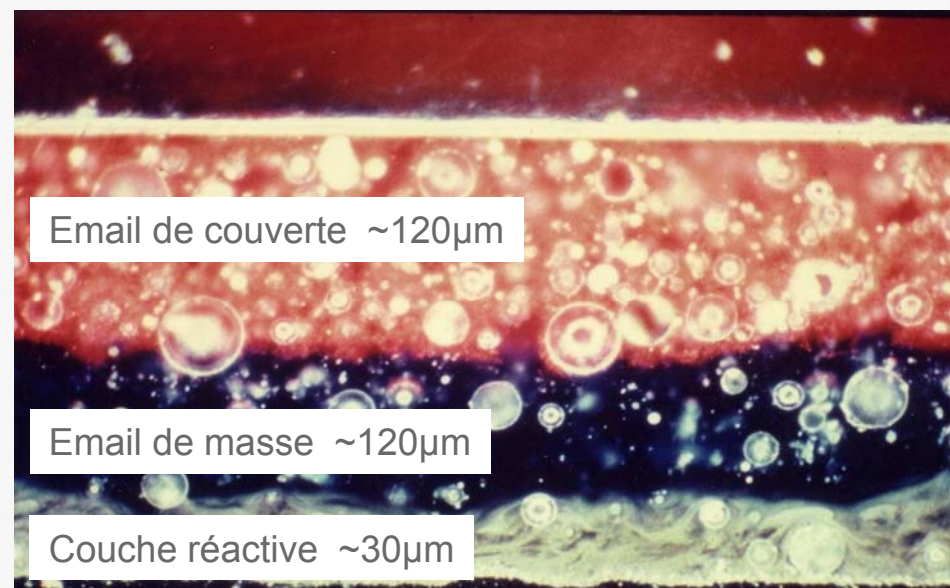
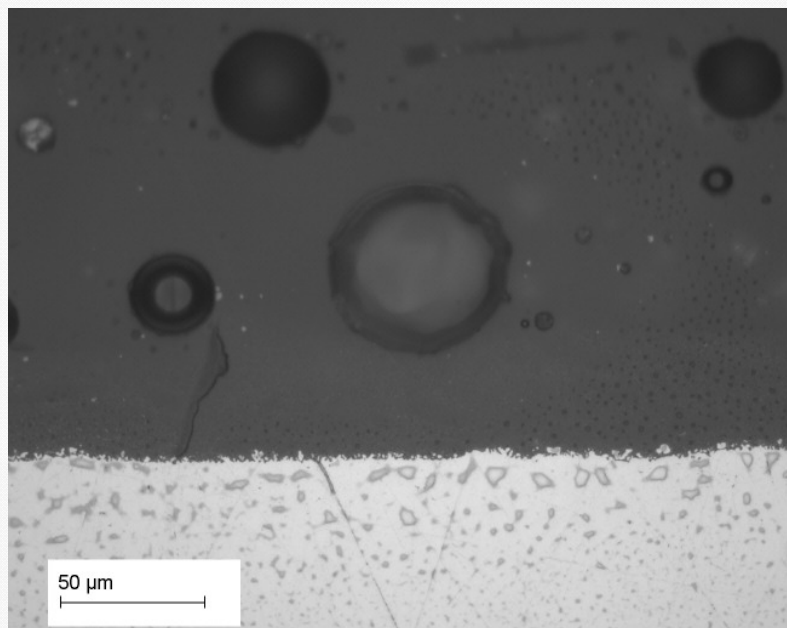
© 2008 – ArcelorMittal – All rights reserved for all countries  
Cannot be disclosed, used, or reproduced without prior written specific authorization of ArcelorMittal  
CONFIDENTIAL – Privileged Information – ArcelorMittal’s proprietary information





ArcelorMittal

# La réaction de liaison : un procédé en 4 étapes

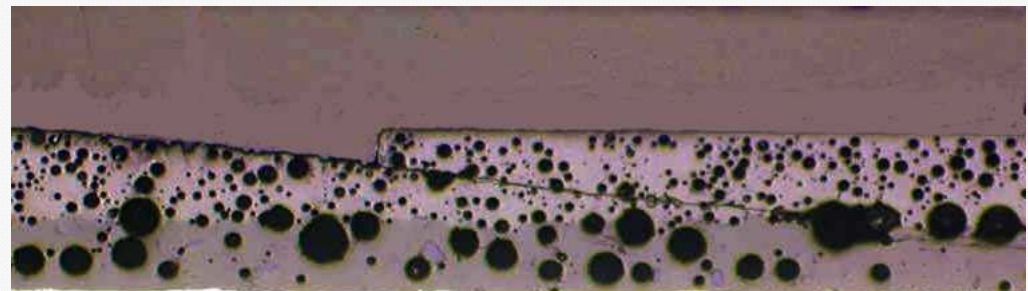
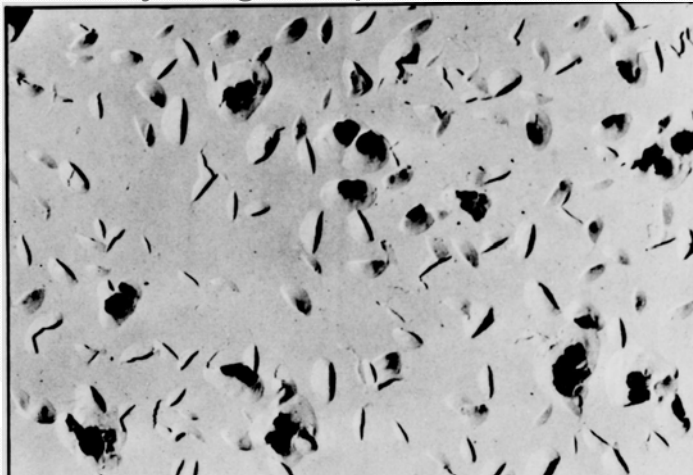


© 2008 – ArcelorMittal – All rights reserved for all countries  
Cannot be disclosed, used, or reproduced without prior written specific authorization of ArcelorMittal  
CONFIDENTIAL – Privileged information – ArcelorMittal's proprietary information



# Coups d'ongle : mécanisme

- Pendant la cuisson de l'émail, **la solubilité de l'hydrogène dans l'acier augmente**
  - L'humidité ( $H_2O$ ), présente dans le four, entre dans l'émail et migre à l'interface avec l'acier
  - Décomposition de  $H_2O$
  - L'oxygène participe à l'adhérence de l'émail sur l'acier
  - L'hydrogène pénètre dans l'acier
- Pendant le refroidissement, **la solubilité de l'hydrogène dans l'acier diminue**
  - Solidification de l'émail
  - Une partie de l'hydrogène est en excès (diminution de la solubilité) et cherche à sortir de l'acier
  - Cet hydrogène migre à l'interface acier/émail est resté là, ne pouvant sortir de l'acier à cause de l'émail solidifié
  - La pression d'hydrogène à l'interface augmente et crée des sautes d'émail ➔ **Coups d'ongle**





## Coups d'ongle : paramètres influents

- Facteurs aggravants

- Atmosphère de cuisson humide
- Séchage insuffisant d'émail humide
- Acier non apte à l'émaillage



- Remèdes

- Utiliser un acier apte à l'émaillage, ayant une capacité suffisante de piégeage de l'hydrogène
- Contrôler les conditions d'émaillage

- Piégeage de l'hydrogène

- Physique: micro cavités formées autour de gros précipités de cémentite ( $Fe_3C$ ) ou d'inclusions ( $MnS$ ), pendant le laminage à froid
- Chimique dans des aciers contenant du titane ou du bore
  - Formation d'hydrures
  - Formation de précipités piégeant l'hydrogène, le plus efficace étant  $TiC$  (autres :  $TiN$ ,  $TiS$ ,  $Ti_4C_2S_2$ , ...)



- Conséquences

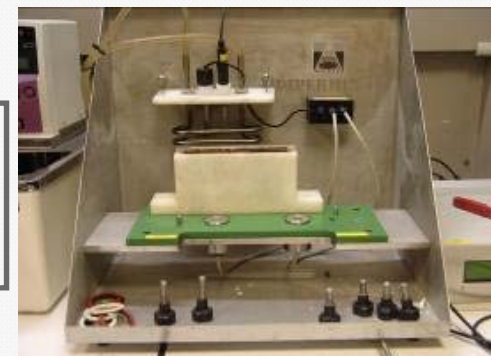
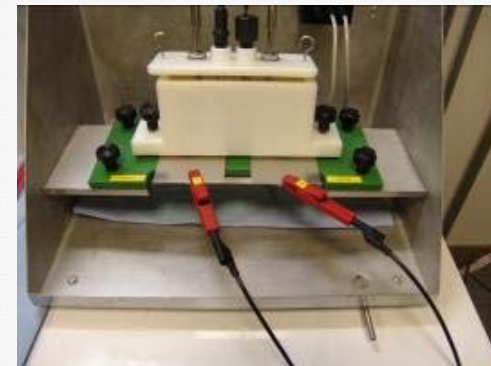
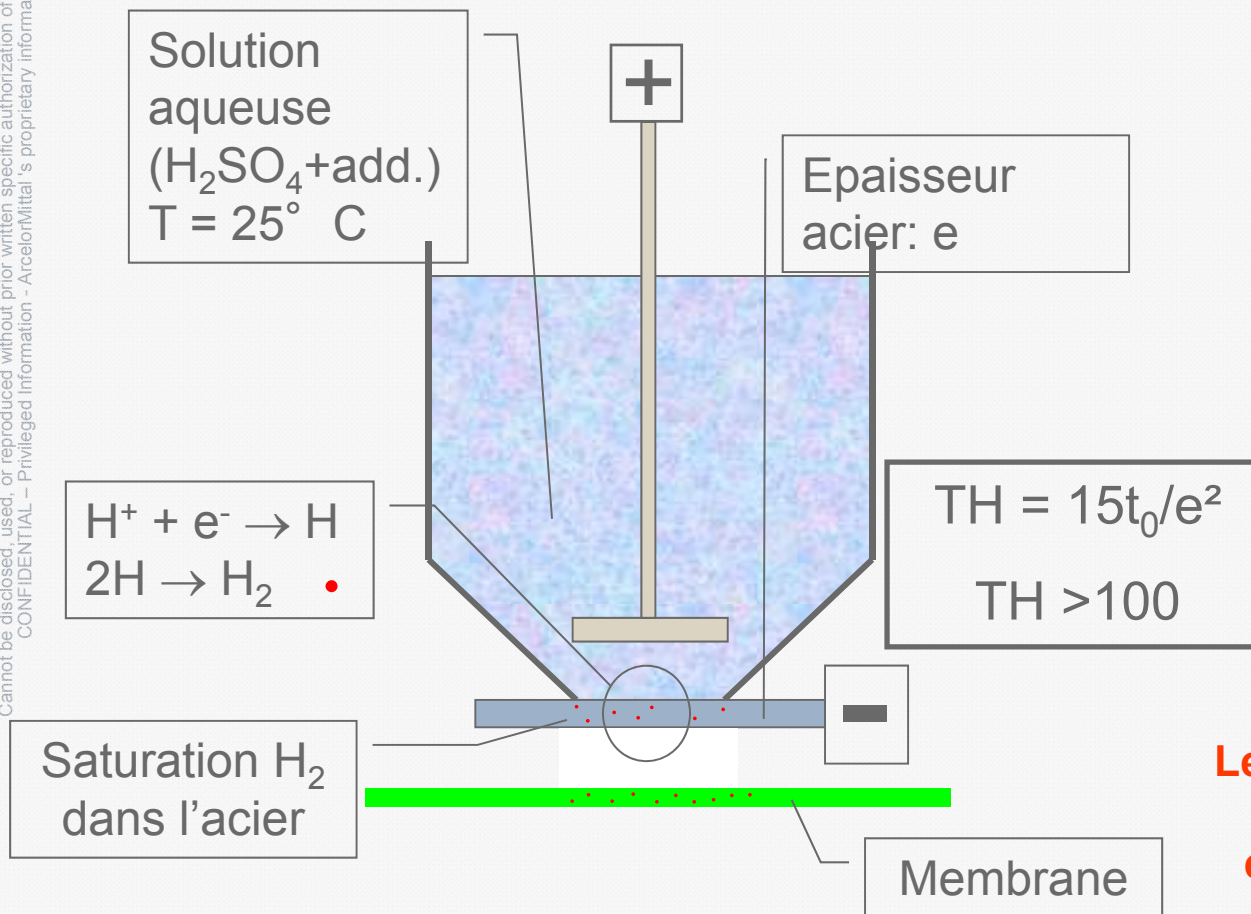
- Métallurgie spéciale pour TAF permettant la formation de cémentite coalescée
  - **PIEGEAGE D'HYDROGENE AU DETRIMENT DE L'EMBOUTISSABILITE**
- Habituellement, pas d'émaillage 2 faces possible sur TAC



# Test de perméation hydrogène

Cellule DIPERMET: principe

© 2008 – ArcelorMittal – All rights reserved for all countries  
Cannot be disclosed, used, or reproduced without prior written specific authorization of ArcelorMittal  
CONFIDENTIAL – Privileged Information – ArcelorMittal's proprietary information



Le principe de mesure est lié à la variation des propriétés électriques de la membrane avec l'adsorption d'H<sub>2</sub>



## Le compromis aspect de surface vs. adhérence

- Réussir une pièce émaillée, c'est obtenir:
  - Une bonne adhérence de l'émail sur l'acier
  - Combinée à une surface exempte de défauts
- 2 paramètres jouent un rôle important (éventuellement contradictoire) vis à vis de l'aspect et de l'adhérence
  - La teneur en carbone de l'acier

**- Nécessite d'avoir une faible teneur en carbone pour obtenir un bon aspect (limitation des dégagements gazeux)**  
**- Mais pas trop pour garantir une bonne l'adhérence**



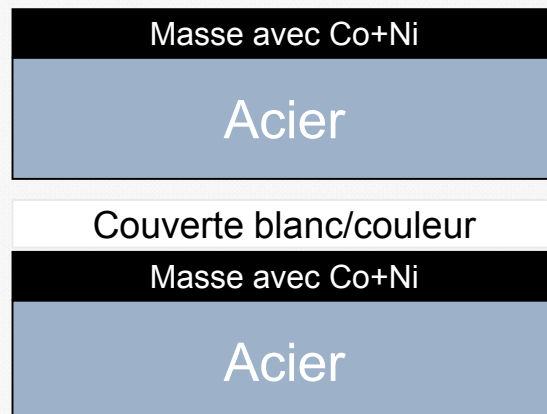
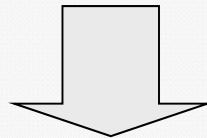
- Oxydes d'adhérence contenus dans l'émail

**- Garantie d'une bonne adhérence de l'émail sur l'acier**  
**- Mais donnent une teinte foncée à l'émail**

# Emallage sur acier

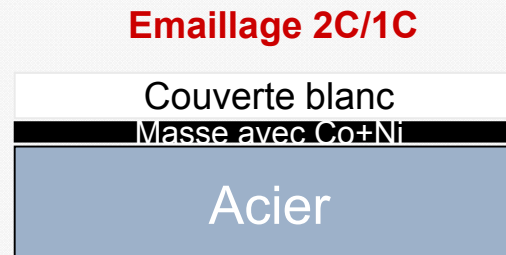
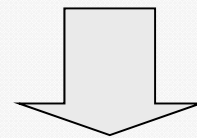
## Emallage masse - 2C/2C

- Emaux de masse contenant des oxydes d'adhérence
- Uniquement teintes foncées possibles
- Couche supplémentaire pour l'aspect (blanc)
- Substrat laminé à chaud ou laminé à froid

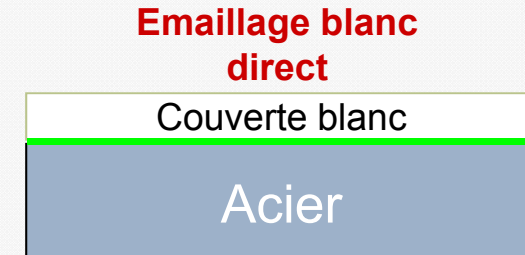
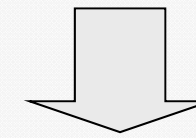


## Emallage blanc

- Teneur en C de l'acier réduite pour limiter les dégagements gazeux
- 2 couches d'email
  - 1 couche d'email fortement dopée pour l'adhérence
  - 1 couche d'email pour l'aspect et la teinte

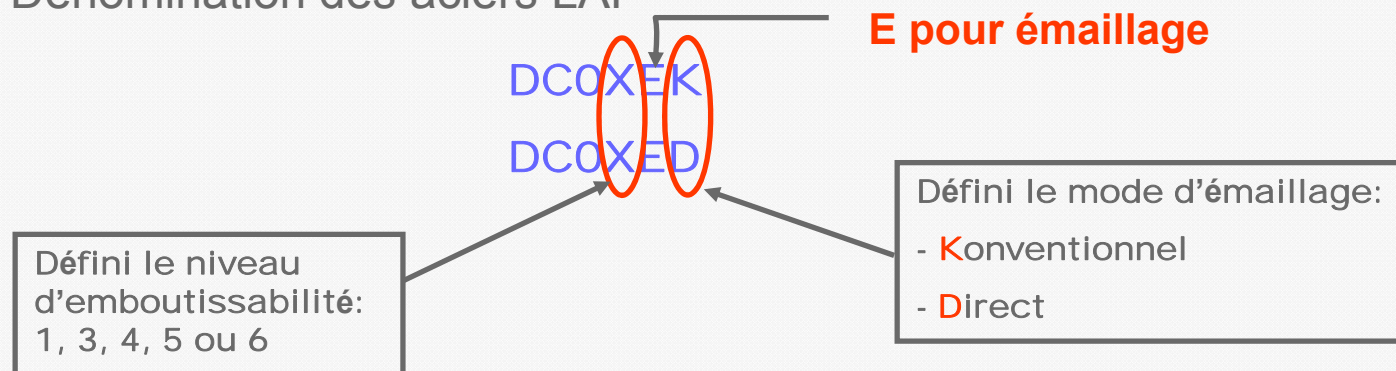


- Acier complètement décarburé
- 1 couche d'email blanc
- Adhérence obtenue par le traitement de surface de l'acier: décapage / Nickelage



# Les familles d'aciers pour émaillage


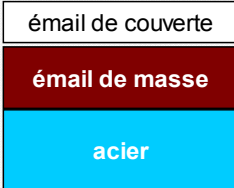

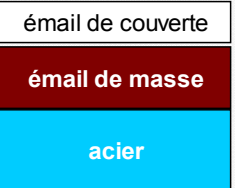
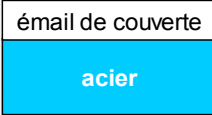
- Les conditions techniques de livraison des aciers laminés à froid pour émaillage sont définies dans la norme EN 10209 (révisée en 2013)
- Dénomination des aciers LAF



- Aciers présents dans la norme: DC01EK – DC04EK – DC05EK - DC06EK – DC03ED – DC04ED
- Les aciers DC03ED et DC04ED correspondent aux aciers SOLFER et SOLFER PLUS
- Il existe également un acier DC06ED non produit par ArcelorMittal
- ArcelorMittal a également au catalogue les nuances DC01EK PLUS, DC03EK, DC07EK, SOLFER CA et HC300EK n'entrant pas dans EN10209
- Acier laminés à chaud: S240EK, S300EK et S420EK: pas de normalisation

# La gamme de produits ArcelorMittal

← Tôles à chaud → ← Tôles à froid →

Procédé d'émaillage	Émaillage de masse	Émaillage conventionnel	Émaillage de masse	Émaillage conventionnel	Émaillage blanc direct
					
Qualités dédiées	S240EK S300EK	S420EK	DCO1EK DC03EK DCO4EK DC06EK DC07EK HC300EK	DCO1EK DC03EK DCO4EK DCO5EK DC06EK DC07EK HC300EK	SOLFER SOLFER+
Autres qualités possibles			SOLFER CA SOLFER SOLFER+	SOLFER CA SOLFER SOLFER+	
Pièces	Chauffe-eau	Silo	Cavités de four Parois intérieures Plaques de cuisson Chauffe-eau (HC300EK)	Baignoires Bacs à douche Architecture Panneaux de signalisation	Tables de cuisson Couvercles Portes Panneaux latéraux Architecture

# La préparation de surface avant émaillage

- Objectif : obtenir une surface compatible avec l'émaillage
  - Différentes étapes
    - Grenailage            Pour émaillage sur tôle à chaud
    - Dégraissage
    - Rinçage
    - Décapage
    - Rinçage acide
    - Nickelage
    - Rinçage    Pour émaillage blanc direct
  - Neutralisation
  - Séchage
- Utilisation de ces étapes selon le procédé d'émaillage



## Traitement de surface : grenailage

- Utilisé avant émaillage sur tôle à chaud
  - Augmente la rugosité du support => meilleure adhérence mécanique de l'émail
  - Pendant la cuisson de l'émail, les réactions chimiques entre l'acier et l'émail sont favorisées par une surface de contact plus importante
- Avant grenailage, l'acier est déjà décapé par le fournisseur
  - Décapage chlorhydrique
  - Le substrat est livré non huilé de façon à éviter la pollution de la grenaille



# Traitement de surface : dégraissage et rinçage

- Dégraissage
  - Élimination des huiles d'emboutissage → nettoie la surface. Peut être réalisé par pulvérisation ou immersion
  - Paramètres importants
    - Température du produit de dégraissage : entre 60 et 90 ° C, en fonction du procédé de dégraissage
    - Concentration du produit de dégraissage
    - Durée du traitement
    - Type de dégraissant utilisé
    - Action mécanique (agitation du bain ou pression de pulvérisation)
  - 2 façons de dégraisser
    - Immersion avec action mécanique
    - Pulvérisation
  - Un mauvais dégraissage crée des défauts de surface
- Rinçage
  - Peut être effectué en 1 ou plusieurs étapes
    - Uniquement 1 rinçage à l'eau chaude (60 / 70 ° C) dans le cas d'opérations ultérieures (décapage, ...)
    - Rinçage chaud, rinçage froid et rinçage à l'eau déminéralisée si pas d'autres traitements de surface



ArcelorMittal

## Traitement de surface : dégraissage et rinçage



Dégraissage  
tunnel de pulvérisation

Détail  
des buses de pulvérisation





ArcelorMittal

## Traitement de surface : dégraissage et rinçage

© 2008 – ArcelorMittal – All rights reserved for all countries  
Cannot be disclosed, used, or reproduced without prior written specific authorization of ArcelorMittal  
CONFIDENTIAL – Privileged Information – ArcelorMittal's proprietary information



Dégraissage par  
immersion

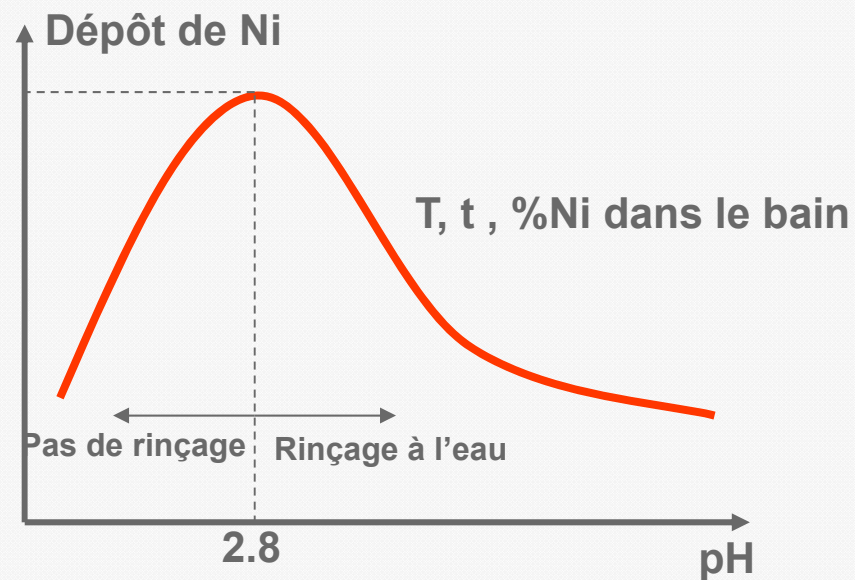


## Traitement de surface : décapage

- Objectif : augmenter la rugosité de l'acier et donc la réactivité de la surface (important pour l'adhérence de l'émail)
- Généralement acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ ) → attaque la surface et particulièrement les joints de grains
- Intensité du décapage mesurée par la perte en fer
- Selon le procédé d'émaillage, le décapage peut être léger (perte fer = 5 g/m<sup>2</sup>/face) ou plus important (perte fer = 30 g/m<sup>2</sup>/face)
- Réaction chimique
  - Fer + acide sulfurique  $\rightleftharpoons$  fer en solution + hydrogène gazeux
  - $Fe(0) + (2H^+ + SO_4^{2-}) \rightleftharpoons (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + H_2$
- Paramètres importants
  - Température du bain (65 à 75° C)
  - Durée du décapage
  - Concentration en fer du bain
  - pH doit être < 1

## Traitement de surface : rinçage acide

- Après décapage, le pH à la surface de la pièce est  $< 1$
- Pour optimiser le dépôt de Ni, le pH doit être entre 2 et 3
- => Le rôle du rinçage acide est d'augmenter le pH



## Traitement de surface : nickelage

- Objectif : déposer une couche de Ni en surface de la pièce
- Fonction importante du Ni pour l'adhérence de l'émail
- Quantité de Ni déposée dépend du procédé d'émaillage
  - Quantité importante pour émaillage direct blanc (1 à 2 g/m<sup>2</sup>/face)
  - Flash de Ni pour procédés conventionnels (0.2 g/m<sup>2</sup>/face)
- 2 façons de déposer le Ni
  - Transfert (méthode la plus utilisée)
  - Réduction
- Paramètres importants
  - pH (2.8 pour nickelage par transfert)
  - Durée
  - Teneur en Ni du bain
  - Température



# Traitement de surface : rinçage, neutralisation, séchage

- Rinçage
  - Objectif : élimination des traces d'acide à la surface de la pièce
  - Généralement 2 bains sont utilisés
    - 1<sup>er</sup> bain :  $2.5 < \text{pH} < 3.2$  et  $T = 30 \text{ à } 35 \text{ ° C}$  pendant 7 min
    - 2<sup>ème</sup> bain :  $3.5 < \text{pH} < 4$  et  $T = 25 \text{ ° C}$  pendant 7 min
- Neutralisation
  - Elimination du reste d'acide
    - $10.5 < \text{pH} < 11.5$  et  $T = 70 \text{ ° C}$
- Séchage
  - A la fin, la pièce doit être séchée pour éviter l'oxydation avant émaillage