



(11) **EP 1 534 869 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
14.11.2007 Bulletin 2007/46

(51) Int Cl.:
C21D 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **03769565.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2003/002641

(22) Date de dépôt: **04.09.2003**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/022793 (18.03.2004 Gazette 2004/12)

(54) **ACIER A TRES HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET PROCEDE DE FABRICATION D UNE
FEUILLE DE CET ACIER REVETUE DE ZINC OU D ALLIAG E DE ZINC**

ULTRAHOCHFESTER STAHL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT ZINK ODER
ZINKLEGIERUNG PLATIERTEN STAHLBLECHES

VERY HIGH MECHANICAL STRENGTH STEEL AND METHOD FOR MAKING A SHEET THEREOF
COATED WITH ZINC OR ZINC ALLOY

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(56) Documents cités:
**EP-A- 1 028 167 EP-A- 1 193 322
US-A1- 2001 001 049**

(30) Priorité: **06.09.2002 FR 0211040**

(43) Date de publication de la demande:
01.06.2005 Bulletin 2005/22

(73) Titulaire: **ARCELOR France
93200 Saint Denis (FR)**

(72) Inventeurs:
• **MOULIN, Antoine
F-57000 Metz (FR)**
• **LAPOINTE, Jean-Luc
F-54800 Jarny (FR)**

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie et al
c/o Cabinet Lavoix,
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no.
07, 31 août 1995 (1995-08-31) -& JP 07 102323 A
(KAWASAKI STEEL CORP), 18 avril 1995
(1995-04-18)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 479
(C-0992), 6 octobre 1992 (1992-10-06) -& JP 04
173945 A (KOBELITE LTD), 22 juin 1992
(1992-06-22)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 392
(C-1228), 22 juillet 1994 (1994-07-22) -& JP 06
108152 A (KOBELITE LTD), 19 avril 1994
(1994-04-19)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 435
(M-1655), 15 août 1994 (1994-08-15) -& JP 06
134572 A (KAWASAKI STEEL CORP), 17 mai 1994
(1994-05-17)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 534 869 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un acier à très haute résistance mécanique, ainsi qu'un procédé de fabrication d'une feuille de cet acier revêtue de zinc ou d'alliage de zinc.

[0002] Il existe plusieurs familles d'aciers à très haute résistance mécanique qui diffèrent par leurs compositions et par leurs microstructures. Ainsi, les aciers dits dual phase ont une microstructure composée de ferrite et de martensite, qui leur permet d'atteindre des résistances à la traction allant de 400 MPa à plus de 1200MPa.

[0003] Afin d'obtenir les microstructures qui permettront d'atteindre des caractéristiques mécaniques élevées, ces nuances sont assez fortement chargées en des éléments tels que le chrome, le silicium, le manganèse, l'aluminium ou le phosphore. Ces nuances posent cependant problème lorsque l'on souhaite les revêtir d'un revêtement protecteur contre la corrosion, par galvanisation au trempé à chaud, par exemple.

[0004] En effet, on observe que la surface des tôles présente une très mauvaise mouillabilité vis-à-vis du zinc ou des alliages de zinc. Les tôles comportent alors des parties non revêtues, qui constituent des zones privilégiées pour l'amorce d'une corrosion.

[0005] Pour pallier ce problème, différentes approches ont été proposées. Ainsi, on connaît des procédés consistant à effectuer un pré-revêtement d'un métal permettant de fournir une meilleure base d'accrochage pour le zinc. On a proposé à cet effet de déposer du fer, de l'aluminium, du cuivre et d'autres éléments, en général par électrodéposition. Ces procédés présentent l'inconvénient d'ajouter une étape supplémentaire avant la galvanisation proprement dite.

[0006] Il a également été proposé de faire passer les tôles dans des fours de recuit présentant, notamment, des atmosphères particulières, permettant d'oxyder sélectivement le fer, afin de former une couche d'oxyde de fer sur laquelle le zinc se dépose bien. Un tel procédé est cependant d'un réglage très délicat et nécessite un contrôle très strict des conditions d'oxydation.

[0007] La présente invention a donc pour but de mettre à disposition une composition d'acier ne présentant pas les inconvénients des compositions de l'art antérieur, et présentant en particulier une bonne aptitude au revêtement par du zinc ou des alliages de zinc, tout en conservant des caractéristiques mécaniques élevées.

[0008] A cet effet, un premier objet de l'invention est constitué par un acier à très haute résistance mécanique, dont la composition chimique comprend, en % en poids :

$$0,080\% \leq C \leq 0,120\%$$

$$0,800\% \leq Mn \leq 0,950\%$$

$$Si \leq 0,300\%$$

$$Cr \leq 0,300\%$$

$$0,150\% \leq Mo \leq 0,350\%$$

$$0,020\% \leq Al \leq 0,100\%$$

$$P \leq 0,100\%$$

$$B \leq 0,010\%$$

$$Ti \leq 0,050\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, sa microstructure étant constituée de ferrite et de martensite.

[0009] Ce mode de réalisation permet d'obtenir une feuille d'acier ayant une résistance à la traction de l'ordre de 500MPa.

[0010] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'acier comprend :

$$0,100\% \leq C \leq 0,140\%$$

$$0,800\% \leq Mn \leq 0,950\%$$

$$Si \leq 0,300\%$$

$$Cr \leq 0,300\%$$

$$0,200\% \leq Mo \leq 0,400\%$$

$$0,020\% \leq Al \leq 0,100\%$$

$$P \leq 0,100\%$$

$$B \leq 0,010\%$$

$$Ti \leq 0,050\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

[0011] Ce mode de réalisation permet d'obtenir une feuille d'acier ayant une résistance à la traction de l'ordre de 600MPa.

[0012] Un deuxième objet de l'invention est constitué par une feuille d'acier à très haute résistance mécanique conforme à l'invention, et revêtue de zinc ou d'alliage de zinc.

[0013] Un troisième objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une feuille d'acier selon l'invention revêtue de zinc ou d'alliage de zinc, et qui comprend les étapes consistant à :

- élaborer une brame dont la composition est conforme à l'invention, laminier à chaud, puis à froid ladite brame pour obtenir une feuille,
- chauffer ladite feuille à une vitesse comprise entre 2 et 100°C/s jusqu'à atteindre une température de maintien comprise entre 700 et 900°C,
- refroidir ladite feuille à une vitesse comprise entre 2 et 100°C/s jusqu'à atteindre une température proche de celle d'un bain contenant du zinc ou un alliage de zinc fondu, puis
- revêtir ladite feuille de zinc ou d'un alliage de zinc par immersion dans ledit bain et la refroidir jusqu'à température ambiante à une vitesse de refroidissement comprise entre 2 et 100°C/s.

[0014] Dans un autre mode de réalisation préféré, la feuille est maintenue à la température de maintien pendant 10 à 1000 secondes.

[0015] Dans un autre mode de réalisation préféré, le bain contenant du zinc ou un alliage de zinc fondu est maintenu à une température comprise entre 450 et 480°C, et le temps d'immersion de la feuille est compris entre 2 et 400 secondes.

[0016] Dans un autre mode de réalisation préféré, le bain contient principalement du zinc.

[0017] Un quatrième objet de l'invention est constitué par l'utilisation d'une feuille à très haute résistance mécanique d'acier revêtue de zinc ou d'alliage de zinc, pour la fabrication de pièces d'automobiles.

[0018] La présente invention est basée sur le constat nouveau qu'en limitant les teneurs en manganèse, silicium et chrome aux valeurs maximum revendiquées, on peut obtenir une excellente revêtabilité des nuances ainsi produites. En fonction du niveau de caractéristiques mécaniques recherché, on ajustera les teneurs en éléments trempants tels que le carbone et le molybdène, dont on a pu constater qu'ils ne nuisent pas à cette revêtabilité.

[0019] A cet effet, on pourra par exemple utiliser la formule classique donnant le logarithme décimal de la vitesse critique de trempage V (en°C/s):

$$\text{Log}(V) = 4,5 - 2,7\%C_{\gamma} - 0,95\%Mn - 0,18\%Si - 0,38\%Cr - 1,17\%Mo - 1,29(\%C \times \%Cr) - 0,33(\%Cr \times \%Mo)$$

où C_{γ} représente la teneur en carbone de l'austénite avant le refroidissement.

[0020] La composition d'acier selon l'invention contient entre 0,080 et 0,120%, en poids de carbone, car on a observé que pour une teneur en carbone inférieure à 0,060 %, la nuance n'était plus trempable, et ne permettait plus d'obtenir les caractéristiques mécaniques élevées recherchées. Au-delà de 0,250% en poids, le carbone détériore fortement la soudabilité de la nuance.

[0021] La composition contient également entre 0,800 et 0,950% en poids de manganèse. De même que pour le carbone, la limite inférieure est requise pour obtenir une nuance d'acier trempable, tandis que la limite supérieure doit être respectée afin d'assurer une bonne revêtabilité de la nuance.

[0022] La composition contient aussi jusqu'à 0,300% en poids de silicium. La limite supérieure doit être respectée afin d'assurer une bonne revêtabilité de la nuance.

[0023] La composition contient en outre jusqu'à 0,300% en poids de chrome. La limite supérieure doit être respectée afin d'assurer une bonne revêtabilité de la nuance.

[0024] Enfin, la composition selon l'invention doit contenir entre 0,150 et 0,0350% en poids de molybdène car on a observé que pour une teneur inférieure à 0,100%, la nuance ne permettait plus d'obtenir les caractéristiques mécaniques élevées recherchées. Au-delà de 0,500% en poids, le molybdène détériore fortement la soudabilité de la nuance.

[0025] La composition peut également contenir, à titre optionnel, jusqu'à 0,010% en poids de bore que l'on protégera alors si nécessaire par une teneur de 0,050% en poids au maximum de titane. Ce dernier élément présentant une affinité pour l'azote plus importante que le bore, le piège par formation de nitrures de titane.

[0026] La composition d'acier peut également contenir différents éléments résiduels inévitables, parmi lesquels on peut citer N, Nb, Cu, Ni, W, V.

[0027] On préfère en particulier limiter la teneur en azote qui peut rendre l'acier sensible au vieillissement.

EP 1 534 869 B1

[0028] Grâce à sa galvanisabilité améliorée, l'acier selon l'invention trouve notamment des applications dans le domaine de la fabrication de pièces pour l'automobile, et plus particulièrement pour la fabrication de pièces visibles telles que des éléments de carrosserie, qui présenteront un bon aspect après peinture, contrairement à ceux fabriqués jusqu'à présent avec les aciers de l'art antérieur.

[0029] La présente invention va à présent être illustrée à partir des observations et des exemples suivants, donnés à titre d'exemples non limitatifs, le tableau 1 donnant la composition chimique des aciers testés, en 10⁻³% en poids.

Tableau 1

	C	Mn	Si	Cr	Mo	Al	B	Ti	N	P	S	Cu	Ni	V
A	59	1195	121	491	-	38	-	-	5,4	11	2	6	23	-
B	83	1546	361	204	-	24	-	-	5,1	15	2	8	22	-
C*	95	906	12	15	102	33	-	-	2,3	25	4	9	20	-
D**	93	909	10	15	205	33	-	-	2,3	25	4	9	23	3
E**	85	900	11	14	305	35	-	-	2,6	25	4	9	25	3
F**	90	900	11	15	306	33	1	27	2,5	25	4	9	25	4
**selon l'invention														

[0030] Ces différentes compositions ont été élaborées sous forme de lingots de 15 kg. Les lingots ont été ensuite réchauffés à 1250°C pendant 45 minutes, puis laminés à chaud en 7 passes, la température de fin de laminage étant de 900°C.

[0031] Les tôles ainsi obtenues ont été refroidies par trempe à l'eau avec ralentisseur à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 25°C/s, puis bobinées à 550°C avant d'être refroidies.

[0032] Elles ont ensuite été laminées à froid avec un taux de réduction de 70% avant de subir le cycle thermique suivant :

- chauffage à une vitesse de l'ordre de 30°C/s jusqu'à atteindre une température de maintien variant entre 770 et 810°C pendant un temps variant entre 50 et 80 secondes, pour simuler des vitesses de ligne allant de 80 à 150 m/min,
- refroidissement de la feuille à une vitesse de l'ordre de 10°C/s jusqu'à atteindre 470°C.

[0033] Les feuilles sont ensuite soumises à une galvanisation au trempé dans un bain de zinc, avec un temps de séjour dans le bain dépendant de la vitesse de ligne choisie (entre 80 et 150 m/min), puis refroidies à une vitesse de 5°C/s jusqu'à température ambiante.

[0034] Pour chaque feuille, on mesure ensuite les caractéristiques mécaniques suivantes :

- R_m : résistance à la traction en MPa
- R_{el} : limite d'élasticité en MPa,
- A : allongement à la rupture en %
- A_g : allongement réparti en %.
- P : palier en %,

ainsi que la proportion de martensite des feuilles (%M).

Essai 1 : Influence de la teneur en molybdène et de la présence de bore

[0035] Cette influence a été étudiée pour les nuances A à F, pour une température de maintien de 790°C et une vitesse de ligne de 120 m/min.

	R _m	R _{el}	A	A _g	P	%M
A	480	375	28,2	18,8	2,3	1
B	540	360	28,3	17,6	-	3
C*	466	380	28,8	19,9	4,6	1
D**	526	324	29,0	18,8	0,6	4

EP 1 534 869 B1

(suite)

	Rm	Rel	A	Ag	P	%M
E**	563	282	26,6	17,9	0	7
F**	673	393	15,2	11,8	0	6
**selon l'invention						

[0036] Pour les nuances selon l'invention, on constate qu'en augmentant la teneur en molybdène, on augmente la teneur en martensite, ce qui permet d'augmenter la résistance à la traction et d'abaisser la limite d'élasticité.

[0037] Par contre, l'addition de bore n'entraîne pas d'augmentation du pourcentage de martensite, mais conduit plutôt à un affinement de la martensite et des phases carburées.

Essai 2 : Influence du traitement thermique

[0038] Cette influence a été étudiée pour la nuance D pour trois vitesses de ligne et pour trois températures de maintien (en m/min):

	T maintien	V ligne	Rm	A	%M
Nuance D	770	80	502	29,4	1
		120	528	27,6	4
		150	534	27,3	6
	790	80	500	26,2	2
		120	526	29,0	4
		150	530	28,6	6
	810	80	505	29,9	3
		120	521	25,8	4
		150	530	26,4	6

[0039] On constate que la température de maintien et la vitesse de ligne ont une faible influence sur les caractéristiques mécaniques obtenues. Ceci présente un grand intérêt pour une application industrielle qui en doit pas être sensible à ce type de variations.

[0040] Cette influence a ensuite été étudiée pour la nuance F :

	T maintien	V ligne	Rm	A	%M
Nuance F	770	80	692	18,6	6
		120	687	15,3	6
		150	715	13,7	6
	790	80	664	17,3	6
		120	673	15,2	6
		150	688	16,6	6
	810	80	634	15,9	6
		120	654	16,0	6
		150	666	17,7	6

[0041] On constate que l'ajout de bore à la nuance selon l'invention stabilise de façon remarquable la proportion de martensite formée qui ne varie absolument pas, quels que soient les paramètres du traitement thermique.

Essai 3 : Galvanisabilité

[0042] On galvanise au trempé à chaud des feuilles des nuances A, B, C et F et en réglant le point de rosée à -40°C. Les feuilles réalisées dans les nuances A et B présentent des manques dans leurs revêtements, au contraire des nuances C et F qui présentent des revêtements continus.

Revendications

1. Acier à très haute résistance mécanique, **caractérisé en ce que** sa composition chimique comprend, en % en poids :

$$0,080\% \leq C \leq 0,120\%$$

$$0,800\% \leq Mn \leq 0,950\%$$

$$Si \leq 0,300\%$$

$$Cr \leq 0,300\%$$

$$0,150\% \leq Mo \leq 0,350\%$$

$$0,020\% \leq Al \leq 0,100\%$$

$$P \leq 0,100\%$$

$$B \leq 0,010\%$$

$$Ti \leq 0,050\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, sa microstructure étant constituée de ferrite et de martensite.

2. Feuille à très haute résistance mécanique d'acier selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle est revêtue de zinc ou d'alliage de zinc.

3. Procédé de fabrication d'une feuille d'acier selon la revendication 2, **caractérisé en ce qu'**il comprend les étapes consistant à :

- élaborer une brame dont la composition est conforme à la revendication 1, laminier à chaud, puis à froid ladite brame pour obtenir une feuille,

- chauffer ladite feuille à une vitesse comprise entre 2 et 100°C/s jusqu'à atteindre une température de maintien comprise entre 700 et 900°C.

- refroidir ladite feuille à une vitesse comprise entre 2 et 100°C/s jusqu'à atteindre une température proche de celle d'un bain contenant du zinc ou un alliage de zinc fondu, puis

- revêtir ladite feuille de zinc ou d'un alliage de zinc par immersion dans ledit bain et la refroidir jusqu'à température ambiante, à une vitesse de refroidissement comprise entre 2 et 100°C/s.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la feuille est maintenue à ladite température de maintien pendant 10 à 1000 secondes.

5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce que** ledit bain contenant du zinc ou un alliage de zinc fondu est maintenu à une température comprise entre 450 et 480°C, et **en ce que** le temps d'immersion de ladite feuille est compris entre 2 et 400 secondes.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** ledit bain contient principalement du zinc.

7. Utilisation d'une feuille à très haute résistance mécanique d'acier revêtue de zinc ou d'alliage de zinc, selon la revendication 2, pour la fabrication de pièces d'automobiles.

Claims

1. Very high-strength steel, **characterized in that** its chemical composition comprises, in percent by weight:

EP 1 534 869 B1

$$0.080\% \leq C \leq 0.120\%$$

$$0.800\% \leq Mn \leq 0.950\%$$

$$Si \leq 0.300\%$$

$$Cr \leq 0.300\%$$

$$0.150\% \leq Mo \leq 0.350\%$$

$$0.020\% \leq Al \leq 0.100\%$$

$$P \leq 0.100\%$$

$$B \leq 0.010\%$$

$$Ti \leq 0.050\%$$

the balance being iron and impurities resulting from the smelting, its microstructure consisting of ferrite and martensite.

2. Very high-strength sheet of steel according to Claim 1, **characterized in that** it is coated with zinc or a zinc alloy.

3. Process for manufacturing a steel sheet according to Claim 2, **characterized in that** it comprises the steps consisting in:

- producing a slab, the composition of which is in accordance with Claim 1;
- hot rolling, and then cold rolling said slab in order to obtain a sheet;
- heating said sheet at a rate of between 2 and 100°C/s until reaching a soak temperature of between 700 and 900°C;
- cooling said sheet at a rate of between 2 and 100°C/s until reaching a temperature close to that of a bath containing molten zinc or a molten zinc alloy; and then
- coating said sheet with zinc or a zinc alloy by immersion in said bath and cooling it down to room temperature, at a cooling rate of between 2 and 100°C/s.

4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the sheet is held at said soak temperature for 10 to 1000 seconds.

5. Process according to either of Claims 3 and 4, **characterized in that** said bath containing molten zinc or a molten zinc alloy is maintained at a temperature of between 450 and 480°C and **in that** the immersion time of said sheet is between 2 and 400 seconds.

6. Process according to any one of Claims 3 to 5, **characterized in that** said bath contains mainly zinc.

7. Use of a very high-strength steel sheet coated with zinc or a zinc alloy, according to Claim 2, for the manufacture of motor vehicle parts.

Patentansprüche

1. Stahl von sehr hoher mechanischer Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine chemische Zusammensetzung, in Gewichts%, folgendes umfasst:

$$0,080 \% \leq C \leq 0,120 \%$$

$$0,800 \% \leq Mn \leq 0,950 \%$$

$$Si \leq 0,300 \%$$

$$Cr \leq 0,300. \%$$

$$0,150 \% \leq Mo \leq 0,350 \%$$

$$0,020 \% \leq Al \leq 0,100 \%$$

$$P \leq 0,100 \%$$

$$B \leq 0,010 \%$$

$$Ti \leq 0,050 \%$$

wobei Eisen und Verunreinigungen, die sich durch die Verarbeitung ergeben, den Rest ausmachen und seine Mikrostruktur aus Ferrit und Martensit besteht.

- 5 2. Folie von sehr hoher mechanischer Festigkeit aus Stahl gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit Zink oder Zinklegierung beschichtet ist.

3. Verfahren zur Herstellung einer Stahlfolie gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es diejenigen Schritte umfasst, welche darin bestehen:

- 10 - eine Bramme herzustellen, deren Zusammensetzung dem Anspruch 1 entspricht; die Bramme zunächst warm und dann kalt zu walzen, um eine Folie zu erhalten,
 - die Folie mit einer Geschwindigkeit, die zwischen 2 und 100 °C/s liegt, zu erhitzen bis eine Haltetemperatur erreicht wird, die zwischen 700 und 900 °C liegt.
15 - die Folie mit einer Geschwindigkeit, die zwischen 2 und 100 °C/s liegt, abzukühlen bis eine Temperatur erreicht wird, die derjenigen eines Bades nahekommt, welches Zink oder eine geschmolzene Zinklegierung enthält, und dann
 - die Folie durch Eintauchen in das Bad mit Zink oder mit einer Zinklegierung zu beschichten und sie bis auf Raumtemperatur abzukühlen, und zwar mit einer Abkühlgeschwindigkeit, die zwischen 2 und 100 °C/s liegt.

- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Folie für einen Zeitraum von 10 bis 1000 Sekunden bei der Haltetemperatur gehalten wird.

- 25 5. Verfahren gemäß entweder dem Anspruch 3 oder dem Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad, welches Zink oder eine geschmolzene Zinklegierung enthält, bei einer Temperatur, die zwischen 450 und 480 °C liegt, gehalten wird und dass die Eintauchzeit der Folie zwischen 2 und 400 Sekunden liegt.

6. Verfahren gemäß einem beliebigen der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad hauptsächlich Zink enthält.

- 30 7. Verwendung einer Folie von sehr hoher mechanischer Festigkeit aus Stahl, welche mit Zink oder Zinklegierung beschichtet ist und dem Anspruch 2 entspricht, zur Herstellung von Automobilteilen.