

(19)



(11)

EP 1 739 200 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

03.01.2007 Bulletin 2007/01

(51) Int Cl.:

C22C 38/44 (2006.01) **C22C 38/42** (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01) **C22C 38/58** (2006.01)
C21D 8/04 (2006.01) **C21D 9/48** (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01) **C25F 1/06** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05291384.5**

(22) Date de dépôt: **28.06.2005**

(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 MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA HR LV MK YU

• **Proudhon, Christian**

71420 Marly sur Arroux (FR)

• **Borgna, Patrick**

71130 Gueugnon (FR)

(71) Demandeur: **UGINE & ALZ FRANCE**

92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie**

Usinor DIR-PI,

Immeuble "La Pacific" - TSA 10001

92070 La Défense Cédex (FR)

(72) Inventeurs:

• **Conrad, François**
62400 Bethune (FR)

(54) **Bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface brillant et d'excellentes caractéristiques mécaniques**

(57) L'invention a pour objet une bande en acier inoxydable austénitique, présentant une limite élastique $R_{p0.2}$ supérieure ou égale à 600 MPa, une charge à la rupture R_m supérieure ou égale à 800 MPa, un allongement A_{80} supérieur ou égal à 40 %, et un aspect de sur-

face brillant, de type recuit-brillant. L'invention a également pour objet un procédé de fabrication en continu de cette bande en acier inoxydable austénitique.

EP 1 739 200 A1

Description

[0001] La présente invention concerne une bande en acier inoxydable austénitique, présentant une limite élastique $R_{p0.2}$ supérieure ou égale à 600 MPa, une charge à la rupture supérieure R_m supérieure ou égale à 800 MPa, un allongement A_{80} supérieur ou égal à 40 %, et un aspect de surface brillant, de type recuit-brillant. L'invention concerne également un procédé de fabrication en continu de cette bande en acier inoxydable austénitique.

[0002] Du fait de leur très bonne capacité de conformation à froid caractérisée par une résistance mécanique et une ductilité élevées, leur bonne soudabilité et leur excellente résistance à la corrosion, les aciers inoxydables austénitiques sont utilisés dans une large gamme d'applications finales telles que par exemple la fabrication de pièces mécaniques, les ustensiles de cuisson, et les tubes.

[0003] Selon l'application à laquelle on destine la bande en acier inoxydable austénitique, on lui fait subir un traitement thermique et un décapage final qui, selon les conditions de mise en oeuvre, lui confère soit un aspect de surface présentant une brillance élevée, intéressant par exemple pour la platerie, soit un aspect de surface mat intéressant pour la fabrication de façades de bâtiment. Dans le cadre de la présente invention, on entend par aspect de surface brillant, une surface présentant une brillance supérieure à 50, et par aspect de surface mat, une surface présentant une brillance inférieure à 20. Selon l'invention, la brillance correspond à la mesure de la réflectivité de la surface et est mesurée selon un angle de 60°.

[0004] Conventionnellement, pour obtenir un aspect de surface brillant, la bande en acier inoxydable austénitique est préalablement laminée à froid avec des cylindres qui confèrent un aspect de surface brillant à la bande. La bande laminée à froid est ensuite dégraissée et rincée, puis subit un traitement thermique dans un four vertical dit de « recuit brillant » dans lequel règne une atmosphère réductrice. A cet effet, la bande défile dans le four constitué d'une enceinte complètement isolée de l'atmosphère extérieure, comprenant trois zones dans lesquelles circule un gaz neutre ou réducteur. Ce gaz est choisi par exemple parmi l'hydrogène, l'azote ou un mélange d'hydrogène et d'azote (gaz HNX), et présente un point de rosée compris entre -60 et -45°C. La bande est d'abord chauffée dans la première zone du four à une température comprise entre 1050 et 1150°C, et à une vitesse de chauffage de 30 à 60°C/s. Puis, elle est maintenue à cette température dans la deuxième zone du four pendant une durée suffisante pour permettre la recristallisation de l'acier et la restauration des propriétés mécaniques. Enfin, elle est refroidie dans la troisième zone du four jusqu'à une température de l'ordre de 150°C pour éviter toute ré-oxydation de la surface de la bande avec l'oxygène de l'air, lorsque la bande quitte l'enceinte du four.

[0005] A la sortie du four, l'aspect de surface brillant conféré à la bande lors du laminage à froid est maintenu, car le film d'oxyde qui s'est formé lors du recuit est très mince, d'une épaisseur de l'ordre de 10 angstrom.

[0006] Cependant, notamment en raison de l'utilisation de gaz tel que l'hydrogène et/ou l'azote, et la nécessité de maintenir dans l'enceinte du four une atmosphère contrôlée avec un point de rosée constant, l'utilisation de ce type de four est complexe et onéreuse.

[0007] En outre, dans le cas d'un traitement de recuit brillant de la bande en acier inoxydable austénitique sous atmosphère gazeuse comprenant de l'hydrogène, les propriétés mécaniques de l'acier sont dégradées car l'hydrogène favorise l'apparition de fissures dans certaines zones des pièces obtenues par emboutissage de la bande. Cette fragilisation à l'hydrogène est d'autant plus sévère que la température de recuit est élevée et la teneur en hydrogène du mélange HNX est grande.

[0008] Un autre moyen de fabrication d'une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface brillant, consiste à faire subir à la bande un traitement final de type recuit-décapage, qui lui confère un aspect de surface recuit-décapé, c'est à dire un aspect de surface mat, puis à procéder à une opération soit de polissage de la surface de la bande, soit de skin-pass de la bande.

[0009] Pour obtenir une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface de type recuit-décapé, on procède comme suit. La bande préalablement laminée à froid subit un recuit continu à une température de l'ordre de 1100°C, pendant environ 1 min, dans un four où l'énergie thermique est générée par combustion d'hydrocarbures dont on règle l'arrivée d'air au brûleur de manière à obtenir une atmosphère oxydante. En effet, il est exclu de soumettre la bande à une atmosphère réductrice, c'est à dire une atmosphère contenant un excès d'hydrocarbures, pour éviter la dégradation de la tenue à la corrosion de la bande par re-carburation de l'acier par les hydrocarbures. La bande recuite subit ensuite un refroidissement à l'air et/ou un refroidissement forcé par aspersion d'eau en dehors du four. Enfin, elle est soumise à un décapage apte à éliminer la couche d'oxyde épaisse, de l'ordre de 0,1 à 0,3 μm , qui s'est formée à la surface de la bande lors du recuit dans le four. Le décapage est généralement réalisé dans plusieurs bacs de décapage contenant des solutions acides capables d'éliminer cette couche d'oxyde, comme par exemple un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

[0010] Enfin, on soumet la bande soit à une opération de skin-pass, soit à une opération de polissage jusqu'à l'obtention de l'aspect de surface brillant souhaité. Le skin-pass est réalisé avec des cylindres de travail dit poli-miroir, c'est à dire des cylindres présentant une rugosité moyenne arithmétique R_a comprise entre 0,05 et 0,08 μm qui confèrent à la bande en acier un aspect de surface brillant.

[0011] Cependant, les bandes en acier inoxydable austénitique obtenues selon ces deux procédés présentent des caractéristiques mécaniques insuffisantes, puisque leur limite élastique $R_{p0,2}$ est comprise entre 250 et 350 MPa, et leur charge à la rupture R_m est comprise entre 600 et 700 MPa, pour un allongement A_{80} compris entre 50 et 60 %. Enfin, l'opération de skin-pass ou de polissage constitue une étape supplémentaire. En outre, l'opération de polissage est une opération longue et délicate.

[0012] La présente invention a donc pour but d'éviter les inconvénients des procédés de l'art antérieur, et de mettre à disposition un procédé permettant de conférer à une bande en acier inoxydable austénitique traitée dans un four à combustion d'hydrocarbures, un aspect de surface brillant, une limite élastique $R_{p0,2}$ de 600 MPa et une charge à la rupture R_m de 800 MPa associées à un allongement A_{80} supérieur ou égal à 40 %.

[0013] A cet effet, l'invention a pour objet une bande en acier inoxydable austénitique, présentant une limite élastique $R_{p0,2}$ supérieure ou égale à 600 MPa, une charge à la rupture R_m supérieure ou égale à 800 MPa, un allongement A_{80} supérieur ou égal à 40 %, dont la composition comprend en % en poids :

$0,025 \leq C \leq 0,15 \%$

$0,20 \leq Si \leq 1,0 \%$

$0,50 \leq Mn \leq 2,0 \%$

$6,0 \leq Ni \leq 12,0 \%$

$16,0 \leq Cr \leq 20,0 \%$

$Mo \leq 3,0\%$

$0,030 \leq N \leq 0,160 \%$

$Cu \leq 0,50 \%$

$P \leq 0,50 \%$

$S \leq 0,015 \%$

Eventuellement $0,10 \leq V \leq 0,50 \%$, et $0,03 \leq Nb \leq 0,50\%$ avec $0,10 \leq Nb + V \leq 0,50\%$

le complément étant du fer et d'éventuelles impuretés résultant de l'élaboration, dont la taille moyenne des grains d'austénite est inférieure ou égale à $4 \mu m$, et la surface présente une brillance supérieure à 50.

[0014] La bande en acier selon l'invention bande présente en outre avantageusement une surface dont la rugosité moyenne arithmétique est inférieure ou égale à $0,08 \mu m$, ce qui confère à la bande une surface lisse et donc un aspect de surface encore plus brillant.

[0015] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication en continu de cette bande en acier inoxydable austénitique.

[0016] Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux au cours de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif.

[0017] Pour obtenir une bande d'acier inoxydable austénitique selon l'invention, il faut d'abord élaborer, puis couler sous forme d'une brame un acier inoxydable austénitique qui comprend les éléments suivants :

- du carbone à une teneur comprise entre 0,025 et 0,15 % en poids. Le carbone favorise la formation d'austénite, et contrôle la quantité et la dureté de la martensite de déformation. En outre, sa mise en solution solide durcit l'acier et augmente sa résistance mécanique. Si la teneur en carbone est inférieure à 0,025 %, l'acier devient instable et il se forme beaucoup de martensite, avec comme conséquence un allongement A_{80} insuffisant. En revanche, si la teneur en carbone est supérieure à 0,15 %, l'acier devient stable, la formation de martensite de déformation est insuffisante et l'acier ne possède plus assez d'énergie pour recristalliser. Par conséquent, la température de recuit minimum pour déclencher la recristallisation est élevée et la taille des grains d'austénite devient trop importante pour atteindre des caractéristiques mécaniques élevées. De plus, des teneurs en carbone encore supérieures favorisent la formation de carbures de chrome aux joints de grain lors des traitements thermiques ultérieurs et augmentent ainsi les risques de corrosion inter-granulaire.
- du silicium à une teneur comprise entre 0,20 et 1,0 % en poids. Le silicium est utilisé à titre de désoxydant de l'acier liquide, et il participe au durcissement en solution solide. On limite sa teneur à 1,0 % en poids, car il a tendance à perturber le procédé de fabrication de la bande d'acier en posant des problèmes de ségrégation pendant la coulée en brame de l'acier.
- du manganèse à une teneur comprise entre 0,50 et 2,0 % en poids. Le manganèse favorise la formation d'austénite. Si la teneur en manganèse est supérieure à 2,0 %, l'austénite étant trop stable, la formation de martensite de déformation est insuffisante et cela ne permet pas d'atteindre les niveaux de limite d'élasticité requis. Cependant, si la teneur en manganèse est inférieure à 0,50 %, la désoxydation de l'acier est insuffisante.
- du chrome à une teneur comprise entre 16,0 et 20,0 %. Le chrome favorise la formation de martensite de déformation, et est un élément essentiel pour conférer à l'acier une bonne résistance à la corrosion. Si la teneur en chrome est supérieure à 20,0 %, on génère trop de martensite de déformation, ce qui oblige à augmenter la teneur des éléments

favorisant la formation d'austénite comme le carbone, l'azote, le nickel et le manganèse. Si la teneur en chrome est inférieure à 16,0 %, la résistance à la corrosion de l'acier est insuffisante.

- du nickel à une teneur comprise entre 6,0 et 12,0 %. Le nickel stabilise l'austénite et favorise la re-passivation. Si la teneur en nickel est inférieure à 6,0 %, la résistance à la corrosion de l'acier est insuffisante. Si la teneur en nickel est supérieure à 12,0 %, l'austénite se sur-stabilise, on ne forme plus suffisamment de martensite de déformation, et les caractéristiques mécaniques de l'acier sont insuffisantes.
- du molybdène à une teneur inférieure ou égale à 3,0 %. Le molybdène favorise la formation de martensite de déformation et, augmente la résistance à la corrosion, surtout s'il est combiné avec l'azote. Au-delà d'une teneur de 3,0 %, la résistance à la corrosion de l'acier ne sera pas améliorée.
- de l'azote à une teneur comprise entre 0,030 et 0,160 %. L'azote favorise la formation de l'austénite, retarde la précipitation des carbures, stabilise l'austénite, et améliore la formabilité. En outre, il joue un rôle dans l'ajustement de la taille des grains dans la structure. Cependant, s'il est ajouté à une teneur supérieure à 0,160 %, il risque de détériorer la ductilité à chaud de l'acier.
- du cuivre à une teneur inférieure ou égale à 0,50 %. Le cuivre favorise la formation d'austénite et contribue à la résistance contre la corrosion. Cependant, au-delà d'une teneur de 0,50 %, la proportion de cuivre qui n'est pas en solution solide dans l'austénite augmente et la formabilité à chaud de l'acier est dégradée.
- du phosphore à une teneur inférieure ou égale à 0,50 %. Le phosphore est un élément ségrégeant. Il favorise le durcissement en solution solide de l'acier, cependant sa teneur doit être limitée à 0,50 % car il augmente la fragilité de l'acier et son aptitude au soudage.
- du soufre à une teneur inférieure ou égale à 0,015 %. Le soufre est également un élément ségrégeant dont la teneur doit être limitée afin d'éviter les fissures lors du laminage à chaud.

En outre, la composition peut éventuellement comprendre:

- du vanadium à une teneur comprise entre 0,10 et 0,50 %. Le vanadium favorise la soudabilité de l'acier, et freine la croissance des grains d'austénite dans la zone affectée par la chaleur. Au-delà de 0,50 %, le vanadium ne contribue pas à l'amélioration de la soudabilité, et en dessous de 0,10 %, la soudabilité de l'acier est insuffisante.
- du niobium à une teneur comprise entre 0,03 et 0,50 %. Le niobium favorise la soudabilité de l'acier, cependant au-delà de 0,50 %, il dégrade la formabilité à chaud de la bande d'acier.
- avec une teneur totale en niobium et vanadium comprise entre 0,10 et 0,50 % pour garantir la soudabilité de l'acier sans effet néfaste sur la ductilité à chaud.

[0018] Le reste de la composition est constitué de fer et d'autres éléments que l'on s'attend habituellement à trouver en tant qu'impuretés résultant de l'élaboration de l'acier inoxydable, dans des proportions qui n'influent pas sur les propriétés recherchées.

[0019] Après avoir été coulée, la brame est laminée à chaud dans un train à bandes pour former une bande laminée à chaud qui est recuite et, éventuellement décapée.

[0020] La bande laminée à chaud subit ensuite divers traitements, de manière à obtenir une bande présentant à la fois d'excellentes caractéristiques mécaniques et un aspect de surface brillant, et cela sans avoir recours ni à un recuit dans un four de recuit-brillant, ni à un polissage final de la surface de la bande ou à une opération de skin-pass finale.

[0021] L'installation utilisée pour fabriquer la bande selon l'invention comprend un dispositif de laminage à froid de bandes, constituée d'un train à bandes comprenant des cylindres de travail entre lesquels défile la bande en acier inoxydable austénitique de composition selon l'invention. Les cylindres de travail présente une rugosité moyenne arithmétique R_a inférieure ou égale à 0,15 μm , et de préférence inférieure ou égale à 0,10 μm . Le diamètre des cylindres de travail du train à bandes est compris entre 50 et 100 mm, pour minimiser les efforts de laminage pour les taux de réduction élevés, c'est à dire à partir de 75% de réduction. Le train à bandes permet non seulement de réduire l'épaisseur de la bande, mais également de favoriser l'écrasement des aspérités issues de la bande préalablement laminée à chaud.

[0022] Successivement au dispositif de laminage à froid, l'installation comprend un four à combustion d'hydrocarbure comportant une enceinte ouverte au travers de laquelle la bande défile, et des moyens d'introduction d'un mélange gazeux d'hydrocarbure et d'air. L'enceinte ouverte comporte, dans le sens de défilement de la bande représenté, deux zones successives, une première zone de chauffage et une deuxième de maintien en température.

[0023] La première zone de chauffage est équipée de moyens de chauffage puissants (non représentés) aptes à chauffer rapidement la bande à une vitesse de chauffage V_1 , jusqu'à une température de maintien T_1 . La bande est maintenue à cette température T_1 dans la deuxième zone, pendant un temps de maintien M , puis est refroidie à une vitesse V_2 dans une zone de refroidissement située juste après la sortie du four.

[0024] Enfin, après la zone de refroidissement, l'installation comprend un dispositif de décapage qui comporte au moins un bac de décapage résistant aux acides, et contenant une solution de décapage.

[0025] Selon l'invention, la bande en acier austénitique préalablement laminée à chaud est laminée à froid, à tempé-

rature ambiante, avec un taux de réduction compris entre 55 et 85 %. On obtient ainsi une bande laminée à froid présentant une épaisseur comprise entre 0,6 et 2 mm.

[0026] Lors de l'opération de laminage à froid à un taux de réduction compris entre 55 et 85 %, il se forme entre 50 et 90 % en volume de martensite de déformation α' . La martensite de déformation α' est observée par micrographie et sa fraction volumique peut être mesurée par diffraction des rayons X ou mesure d'induction magnétique (phase ferromagnétique).

[0027] Lorsque le taux de réduction est inférieur à 55%, les taux de martensite de déformation α' et de dislocation sont insuffisants pour conférer à l'acier inoxydable selon l'invention les caractéristiques mécaniques requises. En effet, pour des taux de réduction trop bas, l'énergie de déformation stockée en volume ne permet pas une recristallisation homogène de l'acier pour obtenir des grains austénitiques ayant une taille moyenne inférieure ou égale à 4 μm .

[0028] Pour obtenir une limite élastique $R_{p0,2}$ élevée, il convient de réaliser un recuit de recristallisation permettant d'obtenir des grains d'austénite dont la taille moyenne n'excède pas 4 μm . En effet, il est connu que selon la loi de Hall-Petch, la limite élastique $R_{p0,2}$ est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille de grain. En outre, une structure à grains fins, c'est à dire une structure dans laquelle la taille moyenne des grains d'austénite n'excède pas 4 μm , résiste de manière significative, comme on le verra ultérieurement, au phénomène de matification (perte de brillance) lors des opérations de mise en forme à froid, par exemple par emboutissage.

[0029] En outre, d'un point de vue brillance de surface après laminage à froid, des taux de réduction inférieurs à 55% ne permettent pas de réparer l'aspect de surface de la bande préalablement laminée à chaud, et il persiste en conséquence des cratères de grenaillage ou des restes d'attaques inter-granulaires issus des opérations de décalaminage mécanique et chimique préalables au laminage à froid et postérieures au laminage à chaud. Un taux de réduction supérieur à 55% permet de diminuer la densité de micro-défauts de type cratères de grenaillage et/ou joints de grain et ainsi d'obtenir un aspect surface présentant une brillance homogène et élevée après laminage à froid.

[0030] Cependant, lorsque le taux de laminage à froid est supérieur à 85 %, on inflige des contraintes trop importantes sur les cylindres de travail, et il n'est plus possible de laminar la bande. De plus, le risque d'apparition de micro-défauts de type « griffes de chaleur » dus à des contraintes de cisaillement à l'interface cylindre/bande laminée à froid trop élevées, devient trop important.

[0031] De préférence, le taux de réduction est compris entre 70 et 85 %, de manière à obtenir une bande présentant une topographie de surface lisse, c'est à dire une rugosité moyenne arithmétique R_a comprise entre 0,07 et 0,12 μm , exempte de micro-défauts de type cratères de grenaillage et/ou joints de grain attaqués chimiquement. Cela permet en outre de stocker une énergie de déformation plastique suffisante pour favoriser une recristallisation plus rapide à basse température.

[0032] Les demandeurs tiennent à souligner que l'obtention d'un aspect de surface brillant non pas par un procédé de recuit brillant classique, mais par un procédé de recuit oxydant suivi d'un décapage était contraire aux attentes initiales des inventeurs, qui prévoyaient, selon leur théorie, d'obtenir une bande présentant un aspect de surface mat à faible brillance caractéristique des aciers recuits dans un four à combustion d'hydrocarbure. En effet, les inventeurs pensaient, que selon leur théorie, la limitation de la croissance de la taille de grain en volume, obtenue par recristallisation contrôlée d'un acier inoxydable austénitique, tout en augmentant la densité surfacique des joints de grains attaqués chimiquement, favoriserait la réflexion diffuse de la lumière à la surface et donc l'obtention d'une surface mate et non brillante.

[0033] Or, les inventeurs ont mis en évidence, que lorsque la bande est laminée à froid avec un taux de réduction suffisamment élevé, et avec des cylindres de travail présentant une rugosité moyenne arithmétique R_a inférieure ou égale à 0,15 μm , puis est soumise à un recuit de recristallisation partiel à une température de l'ordre de 800°C, dans un four à combustion d'hydrocarbure, pour former une couche d'oxyde suffisamment mince pour être facilement éliminée par un décapage acide, sans que les joints de grains soient attaqués, alors la bande présente à la fois d'excellentes caractéristiques mécaniques et un aspect de surface brillant, de type recuit-brillant.

[0034] Dans les conditions de l'invention, c'est à dire en l'absence de l'attaque des joints de grain de l'acier, la rugosité moyenne arithmétique R_a transférée à la bande par les cylindres de travail lors de l'opération de laminage à froid est très peu dégradée. Ainsi, pour obtenir une bande ayant une brillance supérieure à 50, il est essentiel que les cylindres de travail présentent une rugosité moyenne arithmétique inférieure ou égale à 0,15 μm , et de préférence inférieure à 0,10 μm . La brillance mesurée dans le cadre de la présente invention, correspond à la mesure de la réflectivité de la surface et est mesurée selon un angle de 60°.

[0035] Selon l'invention, on fait ensuite défiler la bande laminée à froid dans l'enceinte ouverte du four à combustion d'hydrocarbure, à l'intérieur de laquelle règne une atmosphère oxydante vis à vis du fer, pour lui faire subir un traitement thermique consistant en un recuit de recristallisation partiel de l'acier, suivi par un refroidissement forcé.

[0036] L'atmosphère régnant dans le four est composée d'un mélange gazeux d'air et d'au moins un hydrocarbure dans un rapport volumique air/hydrocarbure compris entre 1,1 et 1,5, le mélange gazeux comprenant en outre 3 à 8% en volume d'oxygène. L'atmosphère du four est préférentiellement un mélange gazeux d'air et d'hydrocarbure dans un rapport volumique air/hydrocarbure compris entre 1,1 et 1,5, le mélange gazeux comprenant en outre 3 à 8% en volume

d'oxygène.

[0037] L'au moins un hydrocarbure est choisi parmi le gaz naturel, le butane et le méthane. Le gaz naturel est préférentiellement choisi en raison de son faible coût, et de sa facilité de transport.

[0038] Si le rapport volumique air/hydrocarbure est supérieur à 1,5, l'atmosphère régnant dans le four de recuit est trop oxydante et la couche d'oxyde formée est tellement épaisse que pour l'éliminer, il faudra utiliser des solutions de décapage agressives qui vont attaquer les joints de grain. L'aspect de surface de la bande sera alors mat.

[0039] Cependant, si le rapport volumique air/hydrocarbure est inférieur à 1,1, l'atmosphère régnant dans le four de recuit est trop réductrice. Par conséquent, la re-carburation de l'acier par les hydrocarbures ne pourra pas être évitée, et la tenue à la corrosion de l'acier sera dégradée.

[0040] Pour obtenir une bande dont la surface présente un aspect brillant, on doit veiller à régler les conditions du traitement thermique de manière à obtenir une bande couverte par une couche d'oxyde, dont l'épaisseur est inférieure à 0,10 μm . En effet, si l'épaisseur d'oxyde est supérieure ou égale à 0,10 μm , il faudra, pour retirer cette couche d'oxyde épaisse, mettre en oeuvre des acides de décapage agressifs qui vont attaquer les joints de grain, et cela conférera un aspect de surface mat à la bande.

[0041] Pour obtenir les caractéristiques mécaniques requises, on ajuste le traitement thermique de manière à obtenir une bande en acier dont la fraction volumique recristallisée est comprise entre 60 et 75 %. En effet, si la fraction volumique non recristallisée (mesurée par observation micrographique et analyse d'image) est supérieure à 40 %, la microstructure de l'acier induit des propriétés mécaniques trop élevées, et l'allongement A_{80} de la bande est inférieur à 40 %. En revanche, si la fraction volumique non recristallisée est inférieure à 25 %, les caractéristiques mécaniques comme la limite élastique $R_{p0,2}$, seront insuffisantes.

[0042] De préférence, le recuit de recristallisation partiel est réalisé à une vitesse $V1$ comprise entre 10 et 80°C/s, une température T comprise entre 800 et 950°C et un temps de maintien M compris entre 10 et 100 secondes, avantageusement entre 60 et 80 secondes.

[0043] Le recuit de la bande à une température T comprise entre 800 et 950°C permet de limiter la diffusion du chrome aux joints de grain, et par conséquent limite l'attaque des joints de grains lors du décapage chimique ultérieur de la bande, ce qui favorise l'obtention d'un aspect de surface brillant.

[0044] Lorsque la température T est inférieure à 800°C, l'acier ne recristallise pas suffisamment pour obtenir les propriétés mécaniques recherchées. En effet, l'acier présente une limite élastique $R_{p0,2}$ supérieure à 600 Mpa mais un allongement A_{80} inférieur à 40% médiocre, ce qui limite fortement ses capacités de déformation à froid.

[0045] Lorsque la température T est supérieure à 950°C, non seulement la limite élastique $R_{p0,2}$ de la bande est insuffisante en raison du grossissement des grains d'austénite au profit de la martensite qui disparaît complètement, mais aussi, la brillance de la surface de la bande diminue car la couche d'oxyde devient importante.

[0046] Lorsque la vitesse de chauffage $V1$ de la bande est inférieure à 10°C/s, l'acier inoxydable ne peut recristalliser que pendant un temps de maintien M très long qui n'est pas compatible avec les exigences industrielles. D'autre part, les grains d'austénite grossissent au profit de la martensite, et la limite élastique $R_{p0,2}$ est insuffisante pour conférer à l'acier inoxydable de bonnes propriétés mécaniques.

[0047] En dessous d'un temps de maintien M à la température T inférieure à 10 secondes, la fraction volumique recristallisée de la bande sera inférieure à 60 %, et l'allongement A_{80} de la bande est insuffisant. En revanche, au-delà de 100 secondes, les grains austénitiques grossissent au profit de la martensite, et les caractéristiques mécaniques, telle que la limite élastique $R_{p0,2}$, deviennent insuffisantes.

[0048] La bande d'acier partiellement recristallisé subit ensuite un refroidissement forcé à une vitesse $V2$ comprise entre 10 et 80°C/s, par exemple par insufflation d'air ou par insufflation d'air sous pression et pulvérisation d'eau. Lorsque la vitesse de refroidissement $V2$ est supérieure à 10 °C/s, la limite élastique $R_{p0,2}$ et la charge à la rupture R_m augmentent.

[0049] Lorsque la bande est refroidie, elle subit un décapage à l'aide d'une solution de décapage acide capable d'éliminer complètement ladite couche d'oxyde en fonction de son épaisseur et de sa nature, sans attaquer les joints de grains de l'acier.

[0050] Par exemple, la bande subit un premier décapage électrolytique dans un bain contenant du sulfate de sodium dont la concentration est comprise entre 150 et 200 g/l, de pH inférieur à 3, et avec un ampérage compris entre 5 et 12 kA.

[0051] Elle subit ensuite un second décapage électrochimique dans un bain contenant de l'acide nitrique dont la concentration est comprise entre 80 et 120 g/l, le pH inférieur à 3, et avec un ampérage compris entre 5 et 12 kA.

[0052] La bande selon l'invention présente en outre les avantages suivants:

- Une meilleure résistance de la brillance après déformation que les bandes en acier inoxydable austénitique ayant subi un recuit dans un four de recuit-brillant (standard 2RB). En effet, la perte de la brillance de la bande selon l'invention n'est que de 30 % après emboutissage, alors qu'elle est de 80 % pour la bande recuit-brillant standard.
- Une meilleure résistance contre la corrosion inter-granulaire que les bandes en acier inoxydable austénitique ayant subi un traitement de type recuit-décapé standard (standard 2D).
- Une meilleure résistance contre les rayures que les bandes en acier inoxydable austénitique recuit-brillant standard

(standard 2RB).

- Une dureté Vickers HV₅, mesurée par indentation, supérieure à celle des bandes en acier inoxydable austénitique ayant subi un traitement de type recuit-décapé standard (standard 2D), et à celle des bandes en acier inoxydable austénitique recuit-brillant standard (standard 2RB).

[0053] Par ailleurs, les bandes en acier inoxydables austénitiques selon l'invention présentent une aptitude au soudage comparable aux bandes en acier inoxydable austénitique recuit-brillant standard ou recuit-décapé standard.

[0054] L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif.

[0055] Dans un premier temps, on va comparer les caractéristiques mécaniques et la brillance d'une bande en acier inoxydable austénitique selon l'invention avec d'une part une bande en acier inoxydable austénitique de type recuit-décapé standard (standard 2D), et d'autre part une bande en acier inoxydable austénitique de type recuit-brillant standard (standard 2RB).

[0056] Puis, on comparera l'aptitude à l'emboutissage de ces trois types de bande, leur perte de brillance après emboutissage, leur résistance à la rayure, et enfin leur résistance à la corrosion inter-granulaire.

[0057] Pour cela, on va d'abord fabriquer à partir d'une même nuance d'acier inoxydable austénitique AS33, dont la composition chimique est donnée dans le tableau 1 ci-dessous, une bande en acier selon l'invention, une bande standard 2D et une bande standard 2RB.

[0058] Tableau 1 : composition chimique de l'acier inoxydable selon l'invention, exprimée en % en poids, le complément étant du fer et des impuretés inévitables.

TABLEAU 1

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Cu	P	S	V	Nb
0,055	0,51	1,25	8,03	18,1	0,15	0,045	0,41	0,03	0,002	0,11	0,03

1- Fabrication de la bande selon l'invention

[0059] L'acier AS33 est coulé pour former une brame qui est laminée à chaud jusqu'à atteindre une épaisseur de 4,5 mm. Cette brame est ensuite laminée à froid avec des cylindres de travail présentant une rugosité moyenne arithmétique Ra de 0,1 µm, avec un taux de réduction de 82 % de manière à obtenir en un passage une bande de 0,8 mm d'épaisseur.

[0060] Cette bande laminée à froid est soumise à un recuit de recristallisation partiel de l'acier dans un four à combustion, en la chauffant avec une vitesse de chauffage de 50°C/s, jusqu'à une température de maintien de 820°C et pendant un temps de maintien de 50 secondes. L'atmosphère régnant dans le four est un mélange d'air et de gaz naturel comprenant un taux d'oxygène de 4% en volume. Le rapport volumique air/gaz naturel est de 1,3.

[0061] La bande est ensuite refroidie à une vitesse de refroidissement de 70°C/s jusqu'à la température ambiante.

[0062] Après refroidissement, une couche d'oxyde de 0,08 µm d'épaisseur s'est formée à la surface de la bande.

[0063] Enfin, la bande subit un premier décapage électrolytique dans un bain contenant du sulfate de sodium dont la concentration est de 175 g/l, de pH 2, avec un ampérage de 9 kA, et pendant une durée de 15 s, puis un second décapage électrochimique dans un bain contenant de l'acide nitrique dont la concentration est de 100 g/l, de pH 2, avec un ampérage de 9 kA, et pendant une durée de 15 s.

[0064] La bande obtenue ne subit aucun autre traitement ultérieur, ni polissage de la surface, ni skin-pass.

2- Fabrication de la bande standard 2D d'aspect de surface mat

[0065] L'acier AS33 est coulé pour former une brame qui est laminée à chaud jusqu'à atteindre une épaisseur de 4,5 mm. Cette brame est ensuite laminée à froid avec un taux de réduction de 82 % de manière à obtenir en un passage une bande de 0,8 mm d'épaisseur.

[0066] Cette bande laminée à froid est soumise à un recuit de recristallisation complet de l'acier, dans un four à combustion, à une température de 1120 °C, pendant un temps de 50 secondes. L'atmosphère régnant dans le four est un mélange d'air et de gaz naturel comprenant un taux d'oxygène de 4% en volume. Le rapport volumique air/gaz naturel est de 1,3.

[0067] La bande est ensuite refroidie à une vitesse de refroidissement de 80 °C/s, jusqu'à la température ambiante.

[0068] Enfin, la bande subit un décapage pour éliminer complètement la couche d'oxyde formée d'épaisseur de 0,2 µm, dans des bains de sulfate de sodium et d'acide sulfurique.

[0069] La bande obtenue ne subit aucun autre traitement ultérieur, ni polissage de la surface, ni skin-pass.

3- Fabrication de la bande standard 2RB

[0070] L'acier AS33 est coulé pour former une brame qui est laminée à chaud jusqu'à atteindre une épaisseur de 4,5 mm. Cette brame est ensuite laminée à froid avec des cylindres de travail qui confèrent un aspect de surface brillant à la bande, avec un taux de réduction de 82 % de manière à obtenir en un passage une bande de 0,8 mm d'épaisseur.

[0071] Cette bande laminée à froid est soumise à un recuit de recristallisation complet de l'acier, dans un four de recuit-brillant à l'intérieur duquel règne une atmosphère composée d'un mélange gazeux comprenant 10% en volume d'azote et 90% en volume d'hydrogène et présentant un point de rosée de - 50 °C, en la chauffant avec une vitesse de chauffage de 50°C/s, jusqu'à une température de maintien de 1100°C.

[0072] Enfin, la bande est refroidie à une vitesse de refroidissement de 60°C/s jusqu'à la température ambiante.

[0073] La bande obtenue ne subit aucun autre traitement ultérieur, ni polissage de la surface, ni skin-pass.

[0074] On a regroupé dans le tableau 2, les caractéristiques mécaniques et d'aspect de ces trois types de bande.

TABLEAU 2

Caractéristiques mécaniques	Bande standard 2D	Bande standard 2RB	Bande selon l'invention
Limite élastique, Rp 0,2 (MPa)	312	308	596
Charge à la rupture, Rm (MPa)	656	677	796
Allongement, A80 (%)	59	59	42
Taille des grains (μm)	12 à 25	15 à 20	1 à 4
Caractéristiques d'aspect	Bande standard 2D	Bande standard 2RB	Bande selon l'invention
Brillance (60°, sens long)	21	55	50
Rugosité moy. arithm., Ra (μm)	0,12	0,12	0,07
Dureté superficielle (HV ₅)	169	172	286

[0075] La bande selon l'invention présente par rapport aux bandes standard 2D et standard 2RB, à la fois un aspect de surface brillant, et de bonnes caractéristiques mécaniques. Elle présente en outre, une dureté superficielle supérieure aux deux bandes de l'art antérieur.

4- Aptitude à l'emboutissage, et conséquences sur la brillance

[0076] Des flans sont découpés dans la bande en acier selon l'invention, dans la bande standard 2RB et dans la bande standard 2D. Ces flans sont ensuite emboutis dans une presse d'emboutissage comprenant classiquement un poinçon, une matrice et un serre-flan, pour former des godets.

[0077] Après opération de mise en forme par emboutissage, la brillance de la surface est mesurée à la fois dans le fond du godet et sur la jupe du godet, ce qui permet d'estimer une valeur moyenne de brillance de la pièce emboutie.

[0078] Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

	Bande standard 2D	Bande standard 2RB	Bande selon l'invention
Brillance de la bande	21	55	50
Brillance dans le fond du godet	7	7	34
Brillance sur la jupe du godet	10	13	35
Brillance moyenne du godet	8,5	10	34,5
Perte relative de brillance après emboutissage (%)	52	81	30

[0079] Par rapport à la valeur de la brillance du produit à plat, on observe classiquement une perte de brillance des pièces mises en forme à froid. Les essais réalisés sur les différents types de bandes étudiés montrent que la bande en acier inoxydable austénitique selon l'invention résiste mieux à la matification de surface par déformation que les bandes standard 2D et standard 2RB.

[0080] Après emboutissage de la bande en acier selon l'invention, la perte de brillance est faible, et largement inférieure à ce qu'on observe pour les bandes standard 2B et standard 2RB.

5- Résistance à la rayure

[0081] Les tests de résistance à la rayure sont réalisés sur la bande en acier selon l'invention, et la bande standard 2RB selon la norme ISO 1518 en utilisant une machine Clemen dont la pointe hémisphérique en acier trempé a une dureté de 1500 Hv, et un diamètre de 1 mm. Les tests consistent à appliquer, avec des charges variables de 50 g, 200 g et 400 g, la pointe hémisphérique à la surface de la bande de manière à créer une rayure. Les résultats des tests sont regroupés dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Charge (g)	Profondeur de la rayure (μm) pour la bande standard 2RB	Profondeur de la rayure (μm) pour la bande selon l'invention	Différence relative (%)
50	1,08	0,73	32
200	3	1,35	55
400	3,35	2,33	30

[0082] Les résultats des tests montrent que la bande en acier selon l'invention résiste mieux à la rayure que les bandes standard 2RB, d'un ordre de grandeur de 40 % en moyenne, correspondant à la différence de dureté superficielle relative de la bande.

6- Résistance à la corrosion inter-granulaire

[0083] Le test de résistance à la corrosion inter-granulaire est réalisé sur des échantillons prélevés dans la bande en acier selon l'invention et dans la bande standard 2D.

[0084] Ce test est réalisé selon la norme NFA 05-159. Il consiste à immerger l'échantillon dans une solution bouillante d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre pendant une durée de 20 heures. L'échantillon est ensuite plié à 90° et l'observation de la face convexe de ce dernier, en comparaison avec un échantillon de référence n'ayant pas été immergé dans ladite solution, permet de déterminer le degré de fissuration en extrême peau. Une faible résistance à la corrosion inter-granulaire se caractérise par la présence de nombreuses fissures sur la face convexe de l'échantillon plié. Les tests de résistance à la corrosion inter-granulaire montrent que la bande en acier inoxydable austénitique selon l'invention résiste mieux à la corrosion inter-granulaire que la bande standard 2D.

Revendications

1. Bande en acier inoxydable austénitique, présentant une limite élastique $R_{p0,2}$ supérieure ou égale à 600 MPa, une charge à la rupture R_m supérieure ou égale à 800 MPa, un allongement A_{80} supérieur ou égal à 40 %, dont la composition comprend en % en poids:

$0,025 \leq C \leq 0,15 \%$

$0,20 \leq Si \leq 1,0 \%$

$0,50 \leq Mn \leq 2,0 \%$

$6,0 \leq Ni \leq 12,0 \%$

$16,0 \leq Cr \leq 20,0 \%$

$Mo \leq 3,0\%$

$0,030 \leq N \leq 0,16 \%$

$Cu \leq 0,50 \%$

$P \leq 0,50 \%$

$S \leq 0,015 \%$

éventuellement $0,10 \leq V \leq 0,50 \%$, et $0,03 \leq Nb \leq 0,50\%$,

avec $0,10 \leq Nb + V \leq 0,50 \%$

le complément étant du fer et d'éventuelles impuretés résultant de l'élaboration, dont la taille moyenne des grains

d'austénite est inférieure ou égale à 4 μm , et la surface présente une brillance supérieure à 50.

2. Bande en acier inoxydable austénitique selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente une surface dont la rugosité moyenne arithmétique R_a est inférieure ou égale à 0,08 μm .

3. Procédé de fabrication en continu d'une bande en acier inoxydable austénitique selon l'une des revendications 1 ou 2 comprenant les étapes consistant à :

- laminier à froid une bande en acier inoxydable austénitique comprenant, en % en poids :

$0,025 \leq C \leq 0,15 \%$

$0,20 \leq Si \leq 1,0 \%$

$0,50 \leq Mn \leq 2,0 \%$

$6,0 \leq Ni \leq 12,0 \%$

$16,0 \leq Cr \leq 20,0 \%$

$Mo \leq 3,0\%$

$0,030 \leq N \leq 0,16\%$

$Cu \leq 0.50\%$

$P \leq 0,50 \%$

$S \leq 0,015\%$

éventuellement $0,10 \leq V \leq 0,50 \%$, et $0,03 \leq Nb \leq 0,50\%$, avec $0,10 \leq Nb + V \leq 0,50 \%$

le complément étant du fer et d'éventuelles impuretés résultant de l'élaboration, le laminage à froid étant réalisé avec des cylindres de travail présentant une rugosité moyenne arithmétique R_a inférieure ou égale à 0,15 μm ,

- faire subir un traitement thermique à la bande laminée à froid, dans un four de recuit à l'intérieur duquel règne une atmosphère oxydante vis à vis du fer, pour obtenir une bande couverte d'une couche d'oxyde, ledit traitement thermique étant ajusté de manière à effectuer une recristallisation partielle de l'acier pour obtenir une bande dont la fraction volumique recristallisée est comprise entre 60 et 75 % et,

- à décaper la bande ayant subi le traitement thermique, à l'aide d'au moins une solution de décapage acide capable d'éliminer complètement ladite couche d'oxyde en fonction de son épaisseur et de sa nature, sans attaquer les joints de grains de l'acier.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la rugosité moyenne arithmétique R_a des cylindres de travail est inférieure ou égale à 0,10 μm .

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce que** la bande est laminée à froid avec un taux de réduction compris entre 55 et 85%.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le taux de réduction est compris entre 70 et 85 %.

7. Procédé selon l'une quelconques des revendications 2 à 6, **caractérisé en ce que** l'atmosphère du four est un mélange gazeux d'air et d'au moins un hydrocarbure dans un rapport volumique air/hydrocarbure compris entre 1,1 et 1,5, ledit mélange gazeux comprenant en outre 3 à 8 % en volume d'oxygène.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le rapport volume air/hydrocarbure est compris entre 1,1 et 1,3.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** l'au moins un hydrocarbure est choisi parmi le gaz naturel, le butane et le méthane.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, **caractérisé en ce que** le traitement thermique comprend une phase de chauffage à une vitesse de chauffage V_1 , une phase de maintien à une température T et pendant un temps de maintien M , suivi d'une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement V_2 .

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la température T est comprise entre 800 et 950°C.

12. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la vitesse V_1 est comprise entre 10 et 80°C/s.

EP 1 739 200 A1

13. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le temps de maintien M est compris entre 10 s et 100 s.

14. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la vitesse V2 est comprise entre 10 et 80°C/s.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 14, **caractérisé en ce que** la bande partiellement recuite subit un premier décapage électrolytique dans un bain contenant du sulfate de sodium dont la concentration est comprise entre 150 et 200 g/l, de pH inférieur à 3, et avec un ampérage compris entre 5 et 12 kA, suivi d'un second décapage électrochimique dans un bain contenant de l'acide nitrique dont la concentration est comprise entre 80 et 120 g/l, le pH inférieur à 3, et avec un ampérage compris entre 5 et 12 kA.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 05 29 1384

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 5 830 291 A (MCGUIRE ET AL) 3 novembre 1998 (1998-11-03) * abrégé; figures 3,4 * * revendication 1 * * colonne 3, ligne 45 - ligne 65 * * colonne 4, ligne 63 - ligne 64 * -----	1-4	C22C38/44 C22C38/42 C22C38/46 C22C38/58 C21D8/04 C21D9/48 C23G1/08 C25F1/06
A	"ASM Handbook Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys" 1990, ASM INTERNATIONAL, USA, XP002351204 * page 843 * * page 854 * -----	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) -& JP 2004 137538 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 13 mai 2004 (2004-05-13) * abrégé; tableau 4 * -----	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 juin 1999 (1999-06-30) & JP 11 080906 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 26 mars 1999 (1999-03-26) * abrégé * -----	1-4	C22C C21D C23G C25F
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 309 (C-1070), 14 juin 1993 (1993-06-14) & JP 05 025548 A (NIPPON STEEL CORP), 2 février 1993 (1993-02-02) * abrégé * -----	1-4	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 27 octobre 2005	Examineur von Zitzewitz, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

 4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 05 29 1384

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.

27-10-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5830291	A	03-11-1998	AUCUN	
JP 2004137538	A	13-05-2004	AUCUN	
JP 11080906	A	26-03-1999	AUCUN	
JP 05025548	A	02-02-1993	JP 2512650 B2	03-07-1996

EPO FORM P0460

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