

(19)



(11)

EP 3 146 083 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

25.07.2018 Bulletin 2018/30

(51) Int Cl.:

C21D 8/04 (2006.01)**C21D 9/48** (2006.01)**C22C 38/02** (2006.01)**C22C 38/04** (2006.01)**C22C 38/12** (2006.01)(21) Numéro de dépôt: **15730241.5**

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/IB2015/000651(22) Date de dépôt: **07.05.2015**

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2015/177615 (26.11.2015 Gazette 2015/47)

(54) **TÔLE D'ACIER DOUBLEMENT RECUITE A HAUTES CARACTERISTIQUES MECANQUES DE RESISTANCE ET DE DUCTILITE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE TELLES TÔLES**

DOPPELGEGLÜHTES STAHLBLECH MIT HOHER MECHANISCHER FESTIGKEIT UND DUKTILITÄT, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNG SOLCHER BLECHE

DOUBLE-ANNEALED STEEL SHEET HAVING HIGH MECHANICAL STRENGTH AND DUCTILITY CHARACTERISTICS, METHOD OF MANUFACTURE AND USE OF SUCH SHEETS

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

• **HELL, Jean-Christophe****F-57283 Maizières-les-Metz Cedex (FR)**• **KEGEL, Frédéric****F-57283 Maizieres-les-Metz Cedex (FR)**(30) Priorité: **20.05.2014 PCT/IB2014/000785**(74) Mandataire: **Lavoix****2, place d'Estienne d'Orves****75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(43) Date de publication de la demande:

29.03.2017 Bulletin 2017/13(73) Titulaire: **ArcelorMittal****1160 Luxembourg (LU)**

(56) Documents cités:

EP-A1- 2 325 346**EP-A1- 2 524 970****WO-A1-2013/146148****WO-A1-2015/011511****JP-A- 2012 229 466****US-A1- 2012 312 433**

(72) Inventeurs:

• **ARLAZAROV, Artem****F-57283 Maizieres-les-Metz Cedex (FR)****EP 3 146 083 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention couvre la fabrication de tôles d'aciers doublement recuite à haute résistance, présentant simultanément une résistance mécanique et une capacité de déformation permettant de réaliser des opérations de mise en forme à froid. L'invention concerne plus précisément des aciers présentant une résistance mécanique supérieure ou égale à 980 MPa, présentant une limite d'élasticité supérieure ou égale à 650 MPa, un allongement uniforme supérieur ou égal à 15%, un allongement à rupture supérieur ou égal à 20%.

[0002] La forte demande de réduction d'émissions de gaz à effet de serre, associée à la croissance des exigences de sécurité automobile et les prix du carburant ont poussé les constructeurs de véhicules terrestres à moteur à utiliser de plus en plus d'aciers à résistance mécanique améliorée dans la carrosserie afin de réduire l'épaisseur des pièces et donc le poids des véhicules tout en maintenant les performances de résistance mécanique des structures. Dans cette perspective, les aciers alliant une résistance élevée à une formabilité suffisante pour la mise en forme sans apparition de fissures prennent une importance grandissante. Il a ainsi été proposé, dans le temps et de manière successive, plusieurs familles d'aciers offrant divers niveaux de résistance mécanique. Ces familles comprennent les aciers DP pour Dual Phase, les aciers TRIP pour Transformation Induced Plasticity, les aciers Multiphasés voire les aciers à basse densité (FeAl).

[0003] Afin de répondre à cette demande de véhicules de plus en plus légers, il est donc nécessaire d'avoir des aciers de plus en plus résistants pour compenser la baisse d'épaisseur. Cependant, il est connu que dans le domaine des aciers au carbone, une augmentation de la résistance mécanique s'accompagne généralement d'une perte de ductilité. En outre, les constructeurs de véhicules terrestres à moteur définissent des pièces de plus en plus complexes qui nécessitent des aciers présentant des niveaux élevés de ductilité.

[0004] On a pu prendre connaissance du brevet EP1365037A1 faisant état d'un acier contenant les composants chimiques suivants, en % en masse, C : de 0,06 à 0,25 % Si + Al : de 0,5 à 3 % Mn : de 0,5 à 3 % P : 0,15 ou moins, S : 0,02 % ou moins, et contenant en outre éventuellement au moins un des composants suivants en % en masse: Mo : 1 % ou moins, Ni : 0,5 % ou moins, Cu : 0,5 % ou moins, Cr : 1 % ou moins, Ti : 0,1 % ou moins, Nb : 0,1 % ou moins, V : 0,1 % au moins, Ca : 0,003 % ou moins, et/ou REM : 0,003 % ou moins associé à une microstructure composée principalement de martensite revenue ou de bainite revenue représentant 50 % ou plus en proportion surfacique, ou de martensite revenue ou bainite revenue qui représente 15 % ou plus en ce qui concerne un facteur d'encombrement par rapport à la structure entière et comprenant en outre de la ferrite, la martensite revenue ou la bainite revenue et une structure de seconde phase comprenant l'austénite revenue qui représente de 3 à 30 % en proportion surfacique et comprenant en outre éventuellement de la bainite et/ou de la martensite, l'austénite résiduelle ayant une concentration C (C gamma R) de 0,8 % ou plus. Cette demande de brevet ne permet pas d'atteindre des niveaux de résistance suffisamment élevés et nécessaires pour réduire considérablement les épaisseurs et donc le poids des tôles utilisées dans l'industrie automobile par exemple.

[0005] D'autre part, on a connaissance du brevet US20110198002A1 qui présente un acier à haute résistance et revêtu à chaud avec une résistance mécanique supérieure à 1200 MPa, un allongement supérieur à 13% et une expansion de trou supérieure à 50% ainsi que le procédé de fabrication de cet acier à partir de la composition chimique suivante : 0.05-0,5% de carbone, 0.01-2,5% de silicium, 0.5-3,5% de manganèse, 0,003-0,100% de phosphore, jusqu'à 0,02% de soufre, et 0,010-0.5% d'aluminium, le reste étant des impuretés. La microstructure de cet acier comprend en termes de proportions surfaciques 0-10% de ferrite, 0-10% de martensite, et 60-95% de martensite revenue et contenant, en proportions déterminées par diffraction de rayons X : 5-20% d'austénite résiduelle. Néanmoins, les ductilités atteintes par les aciers selon cette invention sont faibles et cela nuit à la mise en forme de la pièce à partir du produit obtenu à partir des enseignements de cette demande.

[0006] Enfin, on connaît aussi la publication « fatigue strength of newly developed high-strength low alloy TRIP-aided steels with good hardenability » présentant l'étude d'un acier avec la composition suivante : 0,4%C, 1,5%Si, 1,5%Mn, 0-1,0%Cr, 0-0,2%Mo, 0,05%Nb, 0-18ppm B pour application automobile. Cet acier présente un très bon comportement en fatigue, surpassant celui des aciers conventionnels. Ce comportement étant d'autant plus marqué avec des ajouts de B, Cr et Mo. La microstructure de cet acier présente un effet TRIP avec une forte teneur d'austénite résiduelle métastable qui supprime les pré-fissures et leur propagation du fait de la décontrainte plastique et de la formation de martensite lors de la transformation à partir de l'austénite. Cet article divulgue une méthode de production d'aciers présentant d'excellents compromis résistance-ductilité mais les compositions chimiques divulguées ainsi que les méthodes de production ne sont non seulement pas compatibles avec une production industrielle mais elles donneront lieu à des difficultés de revêtabilité.

[0007] Le but de la présente invention est de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus. Elle vise à mettre à disposition un acier laminé à froid présentant une résistance mécanique supérieure ou égale à 980 MPa, une limite d'élasticité supérieure ou égale à 650 MPa conjointement avec un allongement uniforme supérieur ou égal à 15%, un allongement à rupture supérieur ou égal à 20% ainsi que son procédé de fabrication. L'invention vise également à mettre à disposition un acier avec une aptitude à être produit de manière stable.

[0008] A cet effet, l'invention a pour objet une tôle d'acier dont la composition comprend, les teneurs étant exprimées en pourcentage du poids, $0,20\% \leq C \leq 0,40\%$, préférentiellement $0,22\% \leq C \leq 0,32\%$, $0,8\% \leq Mn \leq 1,4\%$, préférentiellement $1,0\% \leq Mn \leq 1,4\%$, $1,60\% \leq Si \leq 3,00\%$, préférentiellement $1,8\% \leq Si \leq 2,5\%$, $0,015 \leq Nb \leq 0,150\%$, préférentiellement $0,020\% \leq Nb \leq 0,13\%$, $Al \leq 0,1\%$, $Cr \leq 1,0\%$, préférentiellement $Cr \leq 0,5\%$, $S \leq 0,006\%$, $P \leq 0,030\%$, $Ti \leq 0,05\%$, $V \leq 0,05\%$, $Mo < 0,03\%$, $B \leq 0,003\%$, $N \leq 0,01\%$, le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, la microstructure étant constituée, en proportions surfaciques, de 10 à 30 % d'austénite résiduelle, de 30 à 60% de martensite recuite, de 5 à 30% de bainite, de 10 à 30% de martensite fraîche et de moins de 10% de ferrite.

[0009] De manière préférentielle, la tôle d'acier selon l'invention comporte un revêtement de Zinc ou d'alliage de zinc ou encore un revêtement d'Al ou d'alliage d'Al. Ces revêtement pouvant ou non être alliés au fer, on parlera de tôle galvanisée (GI/GA)

[0010] Idéalement les tôles selon l'invention présentent un comportement mécanique tel que la résistance mécanique est supérieure ou égale à 980 MPa, la limite d'élasticité est supérieure ou égale à 650 MPa, l'allongement uniforme supérieur ou égal à 15% et l'allongement à rupture supérieur ou égal à 20%.

[0011] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une tôle d'acier laminée à froid, doublement recuite et optionnellement revêtue comprenant les étapes successives suivantes :

- on approvisionne un acier de composition selon l'invention
- on coule ledit acier sous forme de demi-produit, puis
- on porte ledit demi-produit à une température T_{rech} comprise entre 1100°C et 1280°C pour obtenir un demi-produit réchauffé, puis
- on lamine à chaud ledit demi-produit réchauffé, la température de fin de laminage à chaud T_{fl} étant supérieure ou égale à 900°C pour obtenir une tôle laminée à chaud, puis,
- on bobine ladite tôle laminée à chaud à une température T_{bob} comprise entre 400 et 600°C pour obtenir une tôle laminée à chaud bobinée, puis,
- on refroidit ladite tôle laminée à chaud bobinée jusqu'à la température ambiante, puis,
- on débobine et on décape ladite tôle laminée à chaud bobinée, puis,
- on lamine à froid ladite tôle laminée à chaud avec un taux de réduction compris entre 30 et 80% de façon à obtenir une tôle laminée à froid, puis,
- on recuit une première fois ladite tôle laminée à froid en la réchauffant à une vitesse V_{C1} comprise entre 2 et 50°C/s jusqu'à une température $T_{soaking1}$ comprise entre $TS1 = 910,7 - 431,4 \cdot C - 45,6 \cdot Mn + 54,4 \cdot Si - 13,5 \cdot Cr + 52,2 \cdot Nb$, les teneurs étant exprimées en pourcentage du poids, et 950°C, pendant une durée $t_{soaking1}$ comprise entre 30 et 200 secondes, puis :
 - on refroidit ladite tôle en la soumettant à un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse supérieure ou égale à 30°C/s, puis,
 - on recuit une seconde fois ladite tôle en la réchauffant à une vitesse V_{C2} comprise entre 2 et 50°C/s jusqu'à une température $T_{soaking2}$ comprise entre $Ac1$ et $TS2 = 906,5 - 440,6 \cdot C - 44,5 \cdot Mn + 49,2 \cdot Si - 12,4 \cdot Cr + 55,9 \cdot Nb$, pendant une durée $t_{soaking2}$ comprise entre 30 et 200 secondes, puis,
 - on refroidit ladite tôle en la soumettant à un refroidissement à une vitesse supérieure ou égale à 30°C/s jusqu'à la température de fin de refroidissement T_{OA} comprise entre 420°C et 480°C, puis,
 - on maintient ladite tôle dans la plage de température allant de 420 à 480°C pendant une durée t_{OA} comprise entre 5 et 120 secondes, puis,
 - optionnellement on dépose un revêtement sur ladite tôle avant de refroidir ladite tôle jusqu'à l'ambiante.

[0012] Dans un mode préféré, on effectue un recuit dit base de ladite tôle laminée à chaud bobinée avant laminage

à froid de telle sorte que la tôle soit chauffée puis maintenue à une température comprise entre 400°C et 700°C pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures,

[0013] De manière préférentielle, on maintient la tôle à la température de fin de refroidissement T_{OA} de manière isotherme entre 420 et 480°C entre 5 et 120 secondes.

[0014] Préférentiellement, la tôle laminée à froid, doublement recuite est ensuite laminée à froid avec un taux de laminage à froid compris entre 0,1 et 3% avant dépôt d'un revêtement.

[0015] Dans un mode préféré, la tôle doublement recuite est finalement chauffée à une température de maintien T_{base} comprise entre 150°C et 190°C pendant un temps de maintien t_{base} compris entre 10h et 48h.

[0016] Préférentiellement, à l'issue du maintien à T_{OA} la tôle est revêtue au trempé dans un bain liquide d'un des éléments suivants : Al, Zn, alliage d'Al ou alliage de Zn.

[0017] La tôle selon l'invention, laminée à froid, doublement recuite et revêtue, ou fabriquée par un procédé selon l'invention sert pour la fabrication de pièces pour véhicules terrestres à moteur.

[0018] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous

[0019] Selon l'invention, la teneur en carbone, en poids, est comprise entre 0,20 et 0,40%. Si la teneur en carbone de l'invention est au-dessous de 0,20% en poids, la résistance mécanique devient insuffisante et la fraction d'austénite résiduelle est toujours insuffisante et pas assez stable pour atteindre un allongement uniforme supérieur à 15%. Au-delà de 0,40%, la soudabilité devient de plus en plus réduite car on forme des microstructures de faible ténacité dans la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) ou dans la zone fondue en cas de soudage par résistance. Selon un mode préféré, la teneur en carbone est comprise entre 0,22 et 0,32%. Au sein de cette plage, la soudabilité est satisfaisante, la stabilisation de l'austénite est optimisée et la fraction de martensite fraîche est dans la gamme visée de l'invention.

[0020] Le manganèse est, selon l'invention compris entre 0,8 et 1,4%, c'est un élément durcissant par solution solide de substitution, il stabilise l'austénite et abaisse la température de transformation Ac3. Le manganèse contribue donc à une augmentation de la résistance mécanique. Selon l'invention, une teneur minimale de 0,8% en poids est nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques désirées. Cependant, au-delà de 1,4%, son caractère gammagène conduit à un ralentissement de la cinétique de transformation bainitique ayant lieu lors du maintien à la température de fin de refroidissement T_{OA} et la fraction de bainite est toujours insuffisante pour atteindre une résistance d'élasticité supérieure à 650 MPa. A titre préférentiel on choisit un intervalle de teneur en manganèse compris entre 1,0% et 1,4%, on combine ainsi une résistance mécanique satisfaisante sans accroître le risque de diminuer la fraction de bainite et donc de diminuer la résistance élastique, ni d'augmenter la trempabilité dans les alliages soudés, ce qui nuirait à la capacité au soudage de la tôle selon l'invention.

[0021] Le silicium doit être compris entre 1,6 et 3,0%. Dans cette fourchette, la stabilisation de l'austénite résiduelle est rendue possible par l'addition de silicium qui ralentit considérablement la précipitation des carbures lors du cycle de recuit et plus particulièrement lors de la transformation bainitique. Ceci provient du fait que la solubilité du silicium dans la cémentite est très faible et que cet élément augmente l'activité du carbone dans l'austénite. Toute formation de cémentite sera donc précédée d'une étape de rejet de Si à l'interface. L'enrichissement de l'austénite en carbone mène donc à sa stabilisation à la température ambiante sur la tôle d'acier doublement recuite et revêtue. Par la suite, l'application d'une contrainte extérieure, de mise en forme par exemple, va conduire à la transformation de cette austénite en martensite. Cette transformation a pour résultat d'améliorer aussi la résistance à l'endommagement. Le silicium est également un élément fortement durcissant par solution solide et permet donc d'atteindre les résistances élastiques et mécaniques visées par l'invention. Au regard des propriétés visées par l'invention, une addition de silicium en quantité supérieure à 3,0% va promouvoir sensiblement la ferrite et la résistance mécanique visée ne serait pas atteinte, de plus on formerait des oxydes fortement adhérents qui mèneraient à des défauts de surface et à une non adhérence du revêtement en Zinc ou en alliage de Zinc. La teneur minimale doit aussi être fixée à 1,6% en poids pour obtenir l'effet stabilisant sur l'austénite. De manière préférentielle, la teneur en silicium sera comprise entre 1,8 et 2,5% afin d'optimiser les effets susmentionnés.

[0022] La teneur en chrome doit être limitée à 1,0 %, cet élément permet de contrôler la formation de ferrite proeutectoïde au refroidissement lors des recuits à partir de ladite température de maintien $T_{soaking1}$ ou $T_{soaking2}$, car cette ferrite, en quantité élevée diminue la résistance mécanique nécessaire à la tôle selon l'invention. Cet élément permet en outre de durcir et d'affiner la microstructure bainitique. Cependant, cet élément ralentit considérablement la cinétique de la transformation bainitique. Néanmoins pour des teneurs supérieures à 1,0 %, la fraction de bainite est toujours insuffisante pour atteindre une limite d'élasticité supérieure à 650 MPa.

[0023] Le nickel et le cuivre ont des effets sensiblement similaires à celui du manganèse. Ces deux éléments seront en teneurs résiduelles à savoir 0.05 % pour chaque élément mais uniquement car leurs coûts sont beaucoup plus élevés que celui du manganèse.

[0024] La teneur en aluminium est limitée à 0,1% en poids, cet élément est un puissant alphagène favorisant la formation de ferrite. Une teneur élevée en aluminium augmenterait le point Ac3 et rendrait ainsi le procédé industriel coûteux en termes d'apport énergétique au recuit. On considère, en outre, que des teneurs élevées en aluminium accroissent l'érosion des réfractaires et le risque de bouchage des busettes lors de la coulée de l'acier en amont du

laminage. De plus l'aluminium ségrège négativement et, il peut mener à des macro-ségrégations. En quantité excessive, l'aluminium diminue la ductilité à chaud et augmente le risque d'apparition de défauts en coulée continue. Sans un contrôle poussé des conditions de coulée, les défauts de type micro et macro ségrégation donnent, *in fine*, une ségrégation centrale sur la tôle d'acier recuite. Cette bande centrale sera plus dure que sa matrice circonvoisine et nuira à la formabilité du matériau.

[0025] Le soufre doit être inférieur à 0,006%, au-delà, la ductilité est réduite en raison de la présence excessive de sulfures tels que MnS, dits sulfures de manganèse, qui diminuent l'aptitude à la déformation.

[0026] Le phosphore doit être inférieur à 0,030%, c'est un élément qui durcit en solution solide mais qui diminue considérablement la soudabilité par points et la ductilité à chaud, particulièrement en raison de son aptitude à la ségrégation aux joints de grains ou à sa tendance à la co-ségrégation avec le manganèse. Pour ces raisons, sa teneur doit être limitée à 0,030% afin d'obtenir une bonne aptitude au soudage par points.

[0027] Le niobium doit être compris entre 0,015 et 0,150%, c'est un élément de micro-alliage qui a la particularité de former des précipités durcissant avec le carbone et/ou l'azote. Ces précipités, déjà présents lors de l'opération de laminage à chaud, retardent la recristallisation lors du recuit et affinent donc la microstructure, ce qui permet de contribuer au durcissement du matériau. Il permet en outre d'améliorer les propriétés d'allongement du produit, en permettant des recuits à hautes température sans abaissement des performances d'allongement par un effet d'affinement des structures. La teneur en niobium doit néanmoins être limitée à 0,150% pour éviter des efforts de laminage à chaud trop importants. En outre, au-delà de 0,150%, un effet saturant est attendu sur les effets positifs du Niobium notamment sur l'effet durcissant par affinement de la microstructure. D'autre part, la teneur en niobium doit être supérieure ou égale à 0,015% ce qui permet d'avoir un durcissement de la ferrite lorsque celle-ci est présente et un tel durcissement est recherché et également un affinement suffisamment important pour une plus grande stabilisation de l'austénite résiduelle et ainsi garantir un allongement uniforme dans la visée de l'invention, préférentiellement la teneur en Nb est comprise entre 0,020 et 0,13 pour optimiser les effets susmentionnés.

[0028] Les autres éléments de micro-alliage tels que le titane et le vanadium sont limités à une teneur maximale de 0,05% car ces éléments possèdent les mêmes avantages que le niobium mais ils ont la particularité de réduire plus fortement la ductilité du produit.

[0029] L'azote est limité à 0,01% afin d'éviter des phénomènes de vieillissement du matériau et de minimiser la précipitation de nitrures d'aluminium (AlN) lors de la solidification et donc de fragiliser le demi-produit.

[0030] Le bore et molybdène sont à des niveaux d'impuretés soit, à des teneurs inférieures individuellement inférieures à 0,003 pour le bore et 0,03 pour le Mo.

[0031] Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

[0032] Selon l'invention, la microstructure de l'acier après le premier recuit doit contenir, en proportions surfaciques, moins de 10% de ferrite polygonale, le reste de la microstructure étant composée de martensite fraîche ou revenue. Si la teneur en ferrite polygonale est supérieure à 10%, la résistance mécanique et la limite d'élasticité de l'acier après le second recuit sera inférieure à 980 MPa et 650 MPa respectivement. En outre, une teneur en ferrite polygonale supérieure à 10% à l'issue du premier recuit entraînera une teneur en ferrite polygonale à l'issue du second recuit supérieure à 10% ce qui mènerait à une limite d'élasticité et une résistance mécanique trop basses par rapport aux visées de l'invention.

[0033] La microstructure de l'acier après le second recuit doit contenir, en proportions surfaciques, de 10 à 30% d'austénite résiduelle. Si la teneur en austénite résiduelle est inférieure à 10%, l'allongement uniforme sera inférieur à 15% car l'austénite résiduelle sera trop stable et ne pourra pas se transformer en martensite lors de sollicitations mécaniques amenant un gain significatif sur l'écrouissage de l'acier retardant de fait l'apparition de la striction qui se traduit par une hausse de l'allongement uniforme. Si la teneur en austénite résiduelle est supérieure à 30%, l'austénite résiduelle sera instable car pas assez enrichie en carbone lors du second recuit et du maintien à la température de fin de refroidissement T_{OA} , et la ductilité de l'acier après le second recuit en sera réduite, ce qui mènera à un allongement uniforme inférieur à 15% et/ou un allongement total inférieur à 20%.

[0034] En outre, l'acier selon l'invention, après le second recuit doit contenir, en proportions surfaciques, de 30 à 60% de martensite recuite, qui est une martensite issue du premier recuit, recuite lors du second recuit et qui se distingue d'une martensite fraîche par une quantité de défauts cristallographiques plus faible, et qui se distingue d'une martensite revenue par l'absence de carbures au sein de ses lattes. Si la teneur en martensite recuite est inférieure à 30%, la ductilité de l'acier sera trop faible car la teneur en austénite résiduelle sera trop faible car pas assez enrichie en Carbone et la teneur en martensite fraîche sera de fait trop importante ce qui amène à un allongement uniforme inférieure à 15%. Si la teneur en martensite recuite est supérieure à 60%, la ductilité de l'acier sera trop faible car l'austénite résiduelle sera trop stable et ne pourra pas se transformer en martensite sous l'effet de sollicitations mécaniques, ce qui aura pour effet de diminuer la ductilité de l'acier selon l'invention, et mènera à un allongement uniforme inférieur à 15% et/ou un allongement total inférieur à 20%.

[0035] Toujours selon l'invention, la microstructure de l'acier après le second recuit doit contenir, en proportions surfaciques, de 5 à 30% de bainite. La présence de bainite dans la microstructure est justifiée par le rôle qu'elle tient dans l'enrichissement en carbone de l'austénite résiduelle. En effet, lors de la transformation bainitique et grâce à la

présence de Silicium en quantité importante, le carbone est redistribué de la bainite vers l'austénite ce qui a pour effet de stabiliser cette dernière à température ambiante. Si la teneur en bainite est inférieure à 5%, l'austénite résiduelle ne sera pas assez enrichie en Carbone et cette dernière ne sera pas assez stable, ce qui favorisera la présence de martensite fraîche qui entraînera une baisse significative de la ductilité. L'allongement uniforme sera alors inférieur à 15%. Si la teneur en bainite est supérieure à 30%, cela mènera à une austénite résiduelle trop stable qui ne pourra pas se transformer en martensite sous l'effet de sollicitations mécaniques, ce qui aura pour effet de mener à un allongement uniforme inférieur à 15% et/ou un allongement total inférieur à 20%.

[0036] Enfin, l'acier selon l'invention et après le second recuit doit contenir, en proportions surfaciques, de 10 à 30% de martensite fraîche. Si la teneur en martensite fraîche est inférieure à 10% la résistance mécanique de l'acier sera inférieure à 980 MPa. Si elle est supérieure à 30%, la teneur en austénite résiduelle sera trop faible et l'acier ne sera pas assez ductile, en outre, l'allongement uniforme sera inférieur à 15%.

[0037] La tôle selon l'invention pourra être fabriquée par tout procédé adapté.

[0038] On approvisionne tout d'abord un acier de composition selon l'invention. Puis, on procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier. Cette coulée peut être réalisée en lingots ou en continu sous forme de brames.

[0039] La température de réchauffage devra être entre 1100 et 1280°C. Les demi-produits coulés doivent être portés à une température T_{rech} supérieure à 1100°C pour obtenir un demi-produit réchauffé afin d'atteindre en tout point une température favorable aux déformations élevées que va subir l'acier lors du laminage. Cet intervalle de température permet également d'être dans le domaine austénitique et d'assurer la dissolution complète des précipités issus de la coulée. Cependant, si la température T_{rech} est supérieure à 1280°C, les grains austénitiques croissent de façon indésirable et mèneront à une structure finale plus grossière et les risques de défauts de surface liés à la présence d'oxyde liquide sont accrus. Il est bien sûr également possible de laminier à chaud directement après la coulée sans réchauffer la brame.

[0040] On lamine ensuite à chaud le demi-produit dans un domaine de température où la structure de l'acier est totalement austénitique : si la température de fin de laminage T_f est inférieure à 900°C, les efforts de laminage sont très importants pouvant entraîner des consommations énergétiques importantes voire des casses de laminage. Préférentiellement, on respectera une température de fin de laminage supérieure à 950°C afin de garantir le laminage dans le domaine austénitique et donc de limiter les efforts de laminage.

[0041] On bobine ensuite le produit laminé à chaud à une température T_{bob} comprise entre 400 et 600°C. Cette gamme de température permet d'obtenir des transformations ferritiques, bainitiques ou perlitiques pendant le maintien quasi-isotherme associé au bobinage suivi d'un refroidissement lent afin de minimiser la fraction de martensite après refroidissement. Une température de bobinage supérieure à 600°C conduit à la formation d'oxydes de surface non désirés. Lorsque la température de bobinage est trop basse, en dessous de 400°C, la dureté du produit après refroidissement est augmentée, ce qui augmente les efforts nécessaires lors du laminage à froid ultérieur.

[0042] On décape ensuite si nécessaire le produit laminé à chaud selon un procédé connu en lui-même.

[0043] Optionnellement, on effectue un recuit base intermédiaire de la tôle laminée à chaud bobinée entre T_{RB1} et T_{RB2} avec $T_{RB1}=400^\circ\text{C}$ et $T_{RB2}=700^\circ\text{C}$ pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures. Ce traitement thermique permet d'avoir une résistance mécanique inférieure à 1000 MPa en tout point de la tôle laminée à chaud, l'écart de dureté entre le centre de la tôle et les rives étant ainsi minimisé. Ceci facilite considérablement l'étape suivante de laminage à froid par un adoucissement de la structure formée.

[0044] On effectue ensuite un laminage à froid avec un taux de réduction compris préférentiellement entre 30 et 80%.

[0045] On effectue ensuite le premier recuit du produit laminé à froid, préférentiellement au sein d'une installation de recuit continu, avec une vitesse moyenne de chauffage V_C comprise entre 2 et 50°C par seconde. En relation avec la température de recuit $T_{soaking1}$, cette gamme de vitesse de chauffage permet d'obtenir une recristallisation et un affinement adéquat de la structure. En dessous de 2°C par seconde, on augmente considérablement les risques de décarburation de surface. Au dessus de 50°C par seconde, on ferait apparaître des traces de non recristallation et de carbures insolubles lors du maintien ce qui aurait pour effet de réduire la fraction d'austénite résiduelle et nuirait donc à la ductilité. Le chauffage est effectué jusqu'à une température de recuit $T_{soaking1}$ comprise entre la température $TS1$ et 950°C où $TS1=910,7 - 431,4 \cdot C - 45,6 \cdot Mn + 54,4 \cdot Si - 13,5 \cdot Cr + 52,2 \cdot Nb$ avec les températures en °C et les compositions chimiques en pourcent massique, Lorsque $T_{soaking1}$ est inférieure à $TS1$, on promeut la présence de ferrite polygonale au delà de 10% et donc en dehors de la visée de l'invention. Inversement, si $T_{soaking1}$ est au dessus de 950°C, les tailles de grains austénitiques augmentent considérablement ce qui est dommageable pour l'affinement de la microstructure finale et donc pour les niveaux de limite d'élasticité qui se retrouverait en dessous de 650 MPa.

[0046] Une durée de maintien $t_{soaking1}$ comprise entre 30 et 200 secondes à la température $T_{soaking1}$ permet la dissolution des carbures préalablement formés, et surtout une transformation suffisante en austénite. En dessous de 30 s la dissolution des carbures serait insuffisante. D'autre part, un temps de maintien supérieur à 200 s est difficilement compatible avec les exigences de productivité des installations de recuit continu, en particulier la vitesse de défilement de la bobine. De plus, le même risque de grossissement de grain austénitique que dans le cas de $T_{soaking1}$ au dessus de 950°C apparaît, avec le même risque d'avoir une limite d'élasticité inférieure à 650 MPa. La durée de maintien $t_{soaking1}$

est donc comprise entre 30 et 200 s.

[0047] A la fin du maintien du premier recuit, on refroidit la tôle jusqu'à température ambiante, la vitesse de refroidissement V_{ref1} étant suffisamment rapide pour éviter la formation de la ferrite. A cet effet, cette vitesse de refroidissement est supérieure à 30°C/s, ce qui permet d'obtenir une microstructure avec moins de 10% de ferrite, le reste étant de la martensite. Préférentiellement, on privilégiera une microstructure entièrement martensitique à l'issue du premier recuit.

[0048] On effectue ensuite le second recuit du produit laminé à froid et recuit une première fois, préférentiellement au sein d'une installation de recuit continu de galvanisation, avec une vitesse moyenne de chauffage V_C supérieure à 2°C par seconde pour éviter les risques de décarburation de surface. Préférentiellement, la vitesse moyenne de chauffage doit être inférieure à 50°C par seconde pour éviter la présence de carbures insolubles lors du maintien ce qui aurait pour effet de réduire la fraction d'austénite résiduelle.

Le chauffage est effectué jusqu'à une température de recuit $T_{soaking2}$ comprise entre la température $Ac1 = 728 - 23,3^\circ C - 40,5 \cdot Mn + 26,9 \cdot Si + 3,3 \cdot Cr + 13,8 \cdot Nb$

et $TS2 = 906,5 - 440,6^\circ C - 44,5 \cdot Mn + 49,2 \cdot Si - 12,4 \cdot Cr + 55,9 \cdot Nb$ avec les températures en °C et les compositions chimiques en pourcent massique. Lorsque $T_{soaking2}$ est inférieure à $Ac1$, on ne peut pas obtenir la microstructure visée par l'invention car seul le revenu de la martensite issue du premier recuit aurait lieu. Lorsque $T_{soaking2}$ est supérieure à $TS2$ la teneur en martensite recuite sera inférieure à 30% ce qui favorisera la présence d'une grande quantité de martensite fraîche dégradant de fait fortement la ductilité du produit.

[0049] Une durée de maintien $t_{soaking2}$ comprise entre 30 et 200 secondes à la température $T_{soaking2}$ permet la dissolution des carbures préalablement formés, et surtout une transformation suffisante en austénite. En dessous de 30 s la dissolution des carbures peut être insuffisante. D'autre part, un temps de maintien supérieur à 200 s est difficilement compatible avec les exigences de productivité des installations de recuit continu, en particulier la vitesse de défilement de la bobine. De plus, le même risque de grossissement de grain austénitique que dans le cas de $t_{soaking1}$ au delà de 200s apparaît, avec le même risque d'avoir une limite d'élasticité inférieure à 650 MPa. La durée de maintien $t_{soaking2}$ est donc comprise entre 30 et 200 s.

[0050] A la fin du maintien du second recuit, on refroidit la tôle jusqu'à atteindre une température de fin de refroidissement T_{OA} comprise entre $T_{OA1}=420^\circ C$ et $T_{OA2}=480^\circ C$, la vitesse de refroidissement V_{ref2} étant suffisamment rapide pour éviter la formation massive de la ferrite i.e. une teneur supérieure à 10%. A cet effet, cette vitesse de refroidissement est supérieure à 20°C par seconde.

[0051] La température de fin de refroidissement doit être comprise entre $T_{OA1}=420^\circ C$ et $T_{OA2}=480^\circ C$. En dessous de 420°C, la bainite formée sera dure et cela risque de nuire à la ductilité qui pourrait être inférieure à 15% pour l'allongement uniforme, de plus, cette température est trop basse pour le cas où l'on souhaite entrer dans un bain de Zn qui est généralement à 460°C, on refroidirait donc en continu le bain. Si la température T_{OA} est supérieure à 480°C, on risque de précipiter de la cémentite, phase carburée qui va diminuer le carbone disponible pour stabiliser l'austénite. De plus, en cas de revêtement galvanisé au trempé, on risquerait de faire évaporer du Zn liquide tout en perdant le contrôle de la réaction entre le bain et l'acier si on est trop haut en température, soit au dessus de 480°C

[0052] Le temps de maintien t_{OA} dans la gamme de température T_{OA1} (°C) à T_{OA2} (°C) doit être compris entre 5 et 120 secondes afin de permettre la transformation bainitique et ainsi la stabilisation de l'austénite par enrichissement en carbone de ladite austénite. Elle doit aussi être supérieure à 5 s de façon à garantir une teneur en bainite conforme à l'invention sans quoi la limite d'élasticité serait inférieure à 650 MPa. Elle doit aussi être inférieure à 120 s pour limiter la teneur en bainite à 30% comme visée dans l'invention sans quoi la teneur en austénite résiduelle serait inférieure à 10% et la ductilité de l'acier serait trop faible, ce qui se manifesterait par un allongement uniforme inférieur à 15% et/ou un allongement total inférieur à 20%.

[0053] A la fin de ce maintien entre T_{OA1} (°C) et T_{OA2} (°C), on revêt la tôle doublement recuite d'un dépôt de Zinc ou d'alliage de Zinc (la teneur en Zn en pourcentage massique étant majoritaire) par revêtement au trempé à chaud avant refroidissement à l'ambiante. Préférentiellement, on pourra aussi revêtir de Zinc ou d'alliage de Zinc par tout procédé électrolytique ou physico-chimique connus en eux-mêmes la tôle recuite nue. Un revêtement à base d'aluminium ou d'alliage à base d'aluminium (la teneur en Al en pourcentage massique étant majoritaire) peut aussi être déposé par trempe à chaud.

[0054] On effectue ensuite, préférentiellement, un traitement thermique de post recuit basé sur la tôle laminée à froid et doublement recuite et revêtue, à une température de maintien T_{base} comprise entre 150°C et 190°C pendant un temps de maintien t_{base} compris entre 10h et 48h afin d'améliorer la limite d'élasticité et la pliabilité. Ce traitement sera appelé : post recuit base.

[0055] La présente invention va maintenant être illustrée à partir des exemples, non limitatifs, suivants.

Exemples

[0056] On a élaboré des aciers dont la composition figure au tableau ci-dessous, exprimée en pourcentage pondéral. Le tableau 1 indique la composition chimique de l'acier ayant servi à la fabrication des tôles des exemples.

Tableau 1 : Compositions chimiques (% poids) et températures critiques Ae1, TS1 et TS2 étant en °C.

Acier	C	Mn	Si	Al	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Nb	S	P	B	Ti	N	Ae1	TS1	TS2
A	0,26	1,3	2,12	0,027	0,002	0,002	0,005	0,006	0,002	0,124	0,0027	0,019	0,0005	0,004	0,002	728	862	846
B	0,28	1,17	1,99	0,03	0,003	0,003	0,007	0,008	0,003	0,017	0,0036	0,014	0,00042	0,007	0,0014	727	844	829
C	0,29	1,17	1,98	0,029	0,003	0,003	0,007	0,008	0,003	0,068	0,0036	0,014	0,0004	0,006	0,0016	728	845	830
D	0,21	1,25	3,04	0,023	0,004	0,005	0,005	0,004	0,002	0,00	0,0033	0,018	0,0006	0,004	0,0015	754	927	907
E	0,19	1,68	1,55	0,053	0,024	0,006	0,007	0,017	0,004	0,001	0,002	0,009	0,0007	0,003	0,004	697	836	824

[0057] Les références D et E du tableau 1 désignent des aciers dont les compositions ne sont pas conformes à l'invention. Les teneurs non conformes à l'invention sont soulignées.

[0058] On note notamment que les références D et E ne sont pas conformes à l'invention car leurs compositions sont exemptes de Niobium, ce qui limitera la limite d'élasticité et la résistance mécanique de la tôle finale par l'absence de durcissement par précipitation.

[0059] On note également que les références D et E ne sont pas conformes à l'invention car leurs teneurs en Silicium sont en dehors de la fourchette visée. Au-delà de 3,00% le silicium va promouvoir une quantité de ferrite trop importante et la résistance mécanique visée ne serait pas atteinte. En deçà de 1,60% en poids, la stabilisation de l'austénite résiduelle ne sera pas assez importante pour obtenir la ductilité souhaitée.

[0060] On note encore que la référence E est non conforme à l'invention car la teneur en carbone est inférieure à la visée ce qui limitera la résistance finale et la ductilité de la tôle. De plus, la teneur en Mn est trop élevée, ce qui limitera la quantité finale de bainite dans la tôle, ce qui aura pour effet de limiter la ductilité de la tôle par une présence trop importante de martensite fraîche.

[0061] Des tôles correspondant aux compositions ci-dessus ont été produites suivant des conditions de fabrication rassemblées dans le tableau 2.

[0062] A partir de ces compositions, certains aciers ont fait l'objet de différentes conditions de recuit. Les conditions avant laminage à chaud sont identiques avec un réchauffage compris entre 1200°C et 1250°C, une température de fin de laminage comprise entre 930°C et 990°C et un bobinage compris entre 540°C et 560°C. Les produits laminés à chaud sont ensuite tous décapés puis, directement laminés à froid avec un taux de réduction compris entre 50 et 70 %.

[0063] Le tableau 2 indique aussi les conditions de fabrication des tôles recuites après laminage à froid avec les dénominations suivantes :

- température de réchauffage : T_{rech}
- température de fin de laminage : T_{fl}
- température de bobinage : T_{BOB}
- taux de réduction au laminage à froid
- vitesse de chauffe au premier recuit : V_{C1}
- température de maintien au premier recuit : $T_{soaking1}$
- temps de maintien au premier recuit à $T_{soaking1}$: $t_{soaking1}$
- vitesse de refroidissement au premier recuit : V_{ref1}
- vitesse de chauffe au deuxième recuit : V_{C2}
- température de maintien au deuxième recuit : $T_{soaking2}$
- temps de maintien au deuxième recuit à $T_{soaking2}$: $t_{soaking2}$
- vitesse de refroidissement au deuxième recuit : V_{ref2}
- température de fin de refroidissement T_{OA}
- temps de maintien à la température T_{OA} : t_{OA}
- les températures calculées $Ac1$, $TS1$ et $TS2$ (en °C)

Tableau 2 : Condition de recuit des exemples et références

Acier	ID	T _{rech} (°C)	T _{rl} (°C)	T _{BOB} (°C)	Taux de ré- duction (%)	V _{C1} (°C/s)	T _{Soaking 1} (°C)	t _{Soaking1} (s)	V _{ref1} (°C/s)	V _{C2} (°C/s)	T _{Soaking 2} (°C)	t _{Soaking2} (s)	V _{ref2} (°C/s)	T _{OA} (°C)	t _{OA} (s)	Ac1	TS1	TS2
A	A_1	1240	963	551	62	15	900	120	800	15	770	120	95	460	15	728	862	847
A	A_2	1240	963	551	62	15	900	120	800	15	770	120	95	460	20	728	862	847
A	A_3	1240	963	551	62	15	900	120	800	15	770	120	95	450	25	728	862	847
A	A_4	1240	963	551	62	15	900	120	300	15	770	120	95	450	30	723	862	847
A	A_5	1240	963	551	62	15	800	120	800	15	770	120	95	460	15	728	862	847
A	A_6	1240	963	551	62	15	800	120	800	15	770	120	95	460	20	728	862	847
B	B_1	1245	951	546	59	15	900	120	800	15	750	120	95	400	15	728	845	829
B	B_2	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	750	120	95	450	30	728	845	829
B	B_3	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	770	120	95	450	30	728	845	829
B	B_4	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	790	120	95	450	30	728	845	829
c	C_1	1245	951	546	59	15	900	120	800	15	750	120	95	450	15	728	846	830
C	C_2	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	750	120	95	450	30	728	846	830
C	C_3	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	770	120	95	450	30	728	846	830
C	C_4	1245	951	546	59	15	840	120	800	15	790	120	95	450	30	726	846	830
C	C_5	1245	951	546	59	-	-	-	-	15	770	120	95	450	30	728	846	830
D	D_1	1243	965	553	61.5	15	850	120	800	15	800	120	95	460	30	754	927	907
D	D_2	1243	965	553	61.5	15	850	120	800	15	800	120	95	460	30	754	927	907
E	E_1	1210	952	541	52	15	870	120	800	5	820	87	36	450	25	697	837	825
E	E_2	1210	952	541	52	15	870	120	800	5	840	87	36	450	25	697	837	825
E	E_3	1210	952	541	52	15	870	120	800	5	850	87	36	450	25	697	837	825
E	E_4	1210	952	541	52	15	870	120	800	5	860	87	36	450	25	697	837	825
E	E_5	1210	952	541	52	15	870	120	800	3	800	110	23	450	38	697	837	825
E	E_6	1210	952	541	52	15	870	120	800	3	820	110	24	450	38	697	837	825

[0064] Les références A5 à A6, B1 à B4, C2 à C5, D1 et D2, E1 à E6 du tableau 2 désignent les tôles d'acier fabriquées selon des conditions non conformes à l'invention à partir d'aciers dont les compositions sont données dans le tableau 1. Les paramètres non conformes à l'invention sont soulignés.

[0065] On note que les références A5, A6, B2 à B4, C2 à C4, D1 et D2 sont non conformes à l'invention car la température de maintien au premier recuit T_{soaking1} est inférieure à la température calculée TS1, ce qui favoriserait une grande quantité de ferrite au premier recuit limitant ainsi la résistance mécanique de la tôle après le second recuit.

[0066] On note également que les références E2, E3 et E4 sont non conformes à l'invention de par leur composition chimique et par le fait que la température de maintien au second recuit T_{soaking2} est supérieure à la température calculée TS2, ce qui aura pour effet de diminuer la quantité de martensite recuite après le second recuit, limitant la ductilité finale de la tôle en raison d'une quantité de martensite fraîche trop importante.

[0067] On note encore que la référence B1 est non conforme à l'invention car la température T_{OA} est en dehors de la gamme 420°C - 480°C, ce qui limitera la quantité d'austénite résiduelle après le second recuit et limitera donc la ductilité de la tôle.

[0068] On note également que la référence C5 est non conforme à l'invention car seul un unique recuit, conforme à l'invention et aux revendications du second recuit, a été appliqué à la tôle. L'absence du premier recuit conduit à l'absence de martensite recuite dans la microstructure ce qui limite fortement la limite d'élasticité et la résistance mécanique finales de la tôle.

[0069] On note enfin que les deux références E5 et E6 sont non conformes à l'invention la vitesse de refroidissement au second recuit V_{Ref2} est inférieure à 30°C/s ce qui favorise la formation de la ferrite au refroidissement, ce qui aura pour effet de réduire la limite d'élasticité et la résistance mécanique de la tôle.

[0070] Les exemples A1 à A4, C1 sont ceux selon l'invention.

[0071] On mesure ensuite les propriétés mécaniques en utilisant une éprouvette de type ISO 12,5x50 et les teneurs de chacune des phases présentes dans les microstructures élaborées par coupe transversale du matériau à partir des compositions chimiques données dans le tableau 1 en suivant les procédés décrits dans le tableau 2. Les tractions uniaxiales permettant d'obtenir ces propriétés mécaniques sont faites dans le sens parallèle à celui du laminage à froid.

[0072] Les teneurs de chacune des phases après chaque recuit et les propriétés mécaniques de traction obtenues ont été portées au tableau 3 ci-dessous avec les abréviations suivantes :

- %M1 : fraction surfacique de martensite après le premier recuit
- %F1 : fraction surfacique de ferrite après le premier recuit
- %M2 : fraction surfacique de martensite après le deuxième recuit
- %F2 : fraction surfacique de ferrite après le deuxième recuit
- %RA : fraction surfacique d'austénite résiduelle après le deuxième recuit
- %AM : fraction surfacique de martensite recuite après le deuxième recuit
- %B : fraction surfacique de bainite après le deuxième recuit
- la limite d'élasticité : Re
- la résistance mécanique : Rm
- l'allongement uniforme : Al. Unif.
- Allongement total : Al. Total.

Tableau 3 : Fractions surfaciques de chacune des phases des microstructures et des propriétés mécaniques des références et de l'invention

Acier	ID	%M1	%F1	%M2	%F2	%RA	%AM	%B	Re (MPa)	Rm (MPa)	Al. Unif. (%)	Al. Total. (%)	Re/Rm
A	A_1	97	3	22	3	17	48	10	667	1000	20,6	24,1	0,67
A	A_2	96	4	21	4	18	45	12	723	992	17,3	24,3	0,73
A	A_3	97	3	17	3	19	46	15	671	984	22,3	28,3	0,68
A	A_4	98	2	15	2	21	45	17	684	986	21,5	26,7	0,69
A	A_5	59	41	22	41	17	11	9	496	1018	20,1	21,7	0,49
A	A_6	60	40	20	40	19	10	11	511	1007	21,5	23,3	0,51
B	B_1	98	2	6	2	14	56	22	634	881	16,8	20,5	0,72
B	B_2	86	14	8	14	16	48	14	682	925	24,7	30,7	0,74
B	B_3	85	15	13	15	19	41	12	662	926	23,8	29,4	0,71
B	B_4	84	16	18	16	19	36	11	679	917	25,8	31,3	0,74
C	C_1	97	3	14	3	18	53	12	694	981	23,2	29,0	0,71
C	C_2	83	17	6	17	17	45	15	714	905	13,7	16,6	0,79
C	C_3	81	19	10	19	19	38	14	703	928	24,0	29,4	0,76
C	C_4	81	19	19	19	16	33	13	692	916	21,4	26,5	0,76
C	C_5	-	-	25	48	15	-	12	469	850	17,4	22,2	0,55
D	D_1	64	36	17	36	15	26	6	488	999	16,6	22,0	0,49
D	D_2	63	37	18	37	14	22	9	500	1039	17,3	19,9	0,48
E	E_1	98	2	8	14	21	31	26	600	893	16	20,6	0,67
E	E_2	97	3	17	16	18	15	34	550	899	18,8	23,5	0,61
E	E_3	98	2	19	17	16	8	40	551	904	18,9	23,6	0,61
E	E_4	96	4	15	19	15	3	48	483	872	19,7	25	0,55
E	E_5	98	2	13	21	14	43	9	472	925	16,9	20,5	0,51
E	E_6	99	1	19	19	16	32	14	545	897	16,3	20,1	0,61

[0073] Les références A5 et A6, B1 à B4, C2 à C5, D1 et D2, E1 à E6 du tableau 3 désignent les tôles d'acier fabriquées selon des conditions décrites au tableau 2 à partir d'aciers dont les compositions sont données au tableau 1. Les propriétés mécaniques et les fractions de phases non conformes à l'invention sont soulignées.

[0074] Les exemples A1 à A4 et C1 sont ceux selon l'invention.

[0075] On note que les références A5, A6, D1 et D2 sont non conformes à l'invention car la limite d'élasticité est inférieure à 650 MPa, ce qui s'explique par une forte quantité de ferrite à l'issue du premier recuit et une faible fraction de martensite recuite à l'issue du second recuit, ce qui est du à une température de maintien T_{soaking1} inférieure à la température calculée TS1.

[0076] On note encore que les références B2 à B4 et C2 à C4 sont non conformes à l'invention car la résistance mécanique est inférieure à 980 MPa, ce qui s'explique par une quantité de ferrite supérieure à 10% après le premier recuit, ce qui limitera la fraction de martensite fraîche à l'issue du second recuit, ce qui est du à une température de maintien T_{soaking1} inférieure à la température calculée TS1.

[0077] On note également que la référence B1 est non conforme à l'invention car la limite d'élasticité est inférieure à 650 MPa et la résistance mécanique est inférieure à 980 MPa, ce qui s'explique par une quantité de martensite fraîche trop faible à l'issue du second recuit, ce qui est du à une température de fin de refroidissement T_{OA} inférieure à 420°C.

[0078] On note également que les références E1 à E6 sont non conformes à l'invention car la limite d'élasticité est inférieure à 650 MPa et la résistance mécanique est inférieure à 980 MPa. La non-conformité de ces exemples traduit une composition chimique inadaptée, notamment des teneurs en éléments durcissant trop faible (carbone, silicium) et le manque de durcissement par précipitation du à l'absence de Niobium. Cet effet est d'autant plus marqué pour les références E2 à E6, car le procédé au regard de l'invention n'a pas été respecté et les quantités de phases obtenus sont en dehors des fourchettes visées.

[0079] On note enfin que la référence C5 n'est pas conforme à l'invention car seul un unique recuit, correspondant au procédé du second recuit au regard de l'invention, a été appliqué, ce qui traduit l'absence de martensite recuite nécessaire pour obtenir la limite d'élasticité et la résistance mécanique visée dans l'invention.

[0080] L'invention permet aussi de mettre à disposition une tôle d'acier apte au dépôt d'un revêtement de Zinc ou d'alliage de Zn, en particulier par un procédé de trempe à chaud dans un bain de Zn liquide suivi ou pas d'un traitement thermique d'alliation.

[0081] Elle permet enfin de mettre à disposition un acier présentant une bonne aptitude au soudage au moyen des procédés d'assemblage usuels tels que, par exemple et à titre non limitatif, le soudage par résistance par points.

[0082] Les tôles d'aciers selon l'invention seront utilisées avec profit pour la fabrication de pièces de structures, éléments de renforts, de sécurité, anti abrasives ou de disques de transmissions pour applications dans les véhicules terrestres à moteur.

Revendications

1. Tôle d'acier dont la composition comprend, les teneurs étant exprimées en pourcentage du poids,

$$0,20\% \leq C \leq 0,40\%$$

$$0,8\% \leq Mn \leq 1,4\%$$

$$1,60\% \leq Si \leq 3,00\%$$

$$0,015 \leq Nb \leq 0,150\%$$

$$Al \leq 0,1 \%$$

$$Cr \leq 1,0 \%$$

$$S \leq 0,006\%$$

EP 3 146 083 B1

$$P \leq 0,030\%$$

5

$$Ti \leq 0,05\%$$

$$V \leq 0,05\%$$

10

$$Mo < 0,03\%$$

$$B \leq 0,003\%$$

15

$$N \leq 0,01\%$$

20

le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, la microstructure étant constituée, en proportions surfaciques, de 10 à 30 % d'austénite résiduelle, de 30 à 60% de martensite recuite, de 5 à 30% de bainite, de 10 à 30% de martensite fraîche et de moins de 10% de ferrite.

2. Tôle d'acier selon la revendication 1 dont la composition comprend, la teneur étant exprimée en poids

25

$$0,22\% \leq C \leq 0,32\%$$

3. Tôle d'acier selon la revendication 1 ou 2 dont la composition comprend, la teneur étant exprimée en poids

30

$$1,0\% \leq Mn \leq 1,4\%$$

4. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dont la composition comprend, la teneur étant exprimée en poids

35

$$1,8\% \leq Si \leq 2,5\%$$

5. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dont la composition comprend, la teneur étant exprimée en poids :

40

$$Cr \leq 0,5\%$$

45

6. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dont la composition comprend, la teneur étant exprimée en poids :

$$0,020\% \leq Nb \leq 0,13\%$$

50

7. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comportant un revêtement de Zinc ou d'alliage de zinc.

8. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comportant un revêtement d'aluminium ou d'alliage d'aluminium.

55

9. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dont la résistance mécanique est supérieure ou égale à 980 MPa, la limite d'élasticité est supérieure ou égale à 650 MPa, l'allongement uniforme supérieur ou égal à 15% et l'allongement à rupture supérieur ou égal à 20%.

10. Procédé de fabrication d'une tôle d'acier laminée à froid, doublement recuite comprenant les étapes successives suivantes :

- on approvisionne un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, puis
- on coule ledit acier sous forme de demi-produit, puis
- on porte ledit demi-produit à une température T_{rech} comprise entre 1100°C et 1280°C pour obtenir un demi-produit réchauffé, puis
- on lamine à chaud ledit demi-produit réchauffé, la température de fin de laminage à chaud T_f étant supérieure ou égale à 900°C pour obtenir une tôle laminée à chaud, puis,
- on bobine ladite tôle laminée à chaud à une température T_{bob} comprise entre 400 et 600°C pour obtenir une tôle laminée à chaud bobinée, puis,
- on refroidit ladite tôle laminée à chaud bobinée jusqu'à la température ambiante, puis,
- on débobine et on décape ladite tôle laminée à chaud bobinée, puis,
- on lamine à froid ladite tôle laminée à chaud avec un taux de réduction compris entre 30 et 80% de façon à obtenir une tôle laminée à froid, puis,
- on recuit une première fois ladite tôle laminée à froid en la réchauffant à une vitesse V_{C1} comprise entre 2 et 50°C/s jusqu'à une température $T_{soaking1}$ comprise entre $TS1 = 910,7 - 431,4 \cdot C - 45,6 \cdot Mn + 54,4 \cdot Si - 13,5 \cdot Cr + 52,2 \cdot Nb$ et 950°C, les teneurs étant exprimées en pourcentage du poids, pendant une durée $t_{soaking1}$ comprise entre 30 et 200 secondes, puis :
- on refroidit ladite tôle en la soumettant à un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse supérieure ou égale à 30°C/s, puis,
- on recuit une seconde fois ladite tôle en la réchauffant à une vitesse V_{C2} comprise entre 2 et 50°C/s jusqu'à une température $T_{soaking2}$ comprise entre $Ac1$ et $TS2 = 906,5 - 440,6 \cdot C - 44,5 \cdot Mn + 49,2 \cdot Si - 12,4 \cdot Cr + 55,9 \cdot Nb$, les teneurs étant exprimées en pourcentage du poids, pendant une durée $t_{soaking2}$ comprise entre 30 et 200 secondes, puis,
- on refroidit ladite tôle en la soumettant à un refroidissement à une vitesse supérieure ou égale à 30°C/s jusqu'à la température de fin de refroidissement T_{OA} comprise entre 420°C et 480°C, puis,
- on maintient ladite tôle dans la plage de température allant de 420 à 480°C pendant une durée t_{OA} comprise entre 5 et 120 secondes, puis,
- optionnellement on dépose un revêtement sur la tôle laminée à froid et recuite
- On refroidit ladite tôle jusqu'à l'ambiante.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10 dans lequel on effectue en outre un recuit dit base de ladite tôle laminée à chaud bobinée avant laminage à froid de telle sorte que la tôle soit chauffée puis maintenue à une température comprise entre 400°C et 700°C pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures,

12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 dans lequel on maintient ladite tôle à la température de fin de refroidissement T_{OA} de manière isotherme entre 420 et 480°C entre 5 et 120 secondes.

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lequel la tôle laminée à froid, doublement recuite est ensuite laminée à froid avec un taux de laminage à froid compris entre 0,1 et 3% avant dépôt d'un revêtement.

14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel la tôle est finalement chauffée à une température de maintien T_{base} comprise entre 150°C et 190°C pendant un temps de maintien t_{base} compris entre 10h et 48h.

15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel, à l'issue du maintien à T_{OA} la tôle est revêtue au trempé dans un bain liquide d'un des éléments suivants : aluminium, zinc, alliage d'aluminium ou alliage de zinc.

16. Utilisation d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou d'une tôle fabriquée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 pour la fabrication de pièces pour véhicules.

Patentansprüche

1. Stahlblech, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei die Gehalte in Gewichtsprozent ausgedrückt sind,

EP 3 146 083 B1

$$0,20\% \leq C \leq 0,40\%$$

5

$$0,8\% \leq Mn \leq 1,4\%$$

$$1,60\% \leq Si \leq 3,00\%$$

10

$$0,015 \leq Nb \leq 0,150\%$$

15

$$Al \leq 0,1\%$$

$$Cr \leq 1\%$$

20

$$S \leq 1,0\%$$

$$S \leq 0,006\%$$

25

$$P \leq 0,030\%$$

$$Ti \leq 0,05\%$$

30

$$Vi \leq 0,05\%$$

35

$$Mo < 0,03\%$$

$$B \leq 0,003\%$$

40

$$N \leq 0,01\%$$

45

wobei der Rest der Zusammensetzung gebildet ist aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen, die aus der Bearbeitung stammen, wobei die Mikrostruktur gebildet ist, in Oberflächenverhältnissen, aus 10 bis 30% Restaustenit, aus 30 bis 60% geglühtem Martensit, aus 5 bis 30% Bainit, aus 10 bis 30% frischem Martensit und aus wenigstens 10% Ferrit.

2. Stahlblech gemäß Anspruch 1, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei der Gehalt in Gewicht ausgedrückt ist,

50

$$0,22\% \leq C \leq 0,32\%$$

3. Stahlblech gemäß Anspruch 1 oder 2, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei der Gehalt in Gewicht ausgedrückt ist,

55

$$1,0\% \leq Mn \leq 1,4\%$$

EP 3 146 083 B1

4. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei der Gehalt in Gewicht ausgedrückt ist,

$$1,8\% \leq \text{Si} \leq 2,5\%$$

5. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei der Gehalt in Gewicht ausgedrückt ist,

$$\text{Cr} \leq 0,5\%$$

6. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dessen Zusammensetzung aufweist, wobei der Gehalt in Gewicht ausgedrückt ist:

$$0,020\% \leq \text{Nb} \leq 0,13\%$$

7. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, aufweisend eine Beschichtung aus Zink oder aus einer Zinklegierung.

8. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, aufweisend eine Beschichtung aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung.

9. Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, von dem der mechanische Widerstand größer oder gleich 980 MPa ist, die Streckgrenze größer oder gleich 650 MPa ist, die gleichförmige Dehnung größer oder gleich 15% ist und die Bruchdehnung größer oder gleich 20% ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines kaltgewalzten, doppelt geglühten Stahlblechs, aufweisend die nachfolgenden sukzessiven Schritte:

- Bereitstellen eines Stahls der Zusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dann
- Gießen des besagten Stahls in Form eines Halbzeugs, dann
- Bringen des besagten Halbzeugs auf eine Temperatur T_{rech} , liegend zwischen 1100°C und 1280°C, zum Erzielen eines erwärmten Halbzeugs, dann
- Warmwalzen des besagten erwärmten Halbzeugs, wobei die Warmwalz-Endtemperatur T_{fi} größer oder gleich 900°C ist, zum Erzielen eines warmgewalzten Blechs, dann
- Aufwickeln des besagten warmgewalzten Blechs bei einer Temperatur T_{bob} , liegend zwischen 400 und 600°C, zum Erzielen eines aufgewickelten warmgewalzten Blechs, dann
- Abkühlen des besagten aufgewickelten warmgewalzten Blechs bis auf die Umgebungstemperatur, dann
- Abwickeln und Entzundern des besagten aufgewickelten warmgewalzten Blechs, dann
- Kaltwalzen des besagten warmgewalzten Blechs mit einer Reduzierrate, liegend zwischen 30 und 80%, um ein kaltgewalztes Blech zu erzielen, dann
- ein erstes Mal Glühen des besagten kaltgewalzten Blechs indem man es erwärmt mit einer Geschwindigkeit V_{C1} , liegend zwischen 2 und 50°C/s, bis auf eine Temperatur T_{soaking1} , liegend zwischen $TS1 = 910,7 - 431,4^\circ\text{C} - 45,6 \cdot \text{Mn} + 54,4 \cdot \text{Si} - 13,5 \cdot \text{Cr} + 52,2 \cdot \text{Nb}$ und 950°C, wobei die Gehalte in Gewichtsprozent ausgedrückt sind, während einer Dauer t_{soaking1} , liegend zwischen 30 und 200 Sekunden, dann:
- Abkühlen des besagten Blechs, indem man es einer Abkühlung bis auf die Umgebungstemperatur unterzieht mit einer Geschwindigkeit größer oder gleich 30°C/s, dann
- ein zweites Mal Glühen des besagten Blechs, indem man es erwärmt mit einer Geschwindigkeit V_{C2} , liegend zwischen 2 und 50°C/s, bis auf eine Temperatur T_{soaking2} , liegend zwischen $Ac1$ und $TS2 = 906,5 - 440,6^\circ\text{C} - 44,5 \cdot \text{Mn} + 49,2 \cdot \text{Si} - 12,4 \cdot \text{Cr} + 55,9 \cdot \text{Nb}$, wobei die Gehalte in Gewichtsprozent ausgedrückt sind, während einer Dauer t_{soaking2} , liegend zwischen 30 und 200 Sekunden, dann
- Abkühlen des besagten Blechs, indem man es einer Abkühlung mit einer Geschwindigkeit größer oder gleich 30°C/s unterzieht bis auf die End-Abkühltemperatur von T_{OA} , liegend zwischen 420°C und 480°C, dann
- Halten des besagten Blechs im Temperaturbereich reichend von 420 bis 480°C während einer Dauer t_{OA} von zwischen 5 und 120 Sekunden, dann
- optionales Aufbringen einer Beschichtung auf dem kaltgewalzten und geglühten Blech,

- Abkühlen des besagten Blechs auf Umgebungstemperatur.

11. Verfahren zur Herstellung gemäß Anspruch 10, wobei man ferner ein Glühen sogenannter Basis des besagten aufgewickelten warmgewalzten Blechs vor dem Kaltwalzen durchführt, um das erwärmte Blech dann auf einer Temperatur, liegend zwischen 400°C und 700°C, zu halten während einer Dauer von zwischen 5 und 24 Stunden.
12. Verfahren zur Herstellung gemäß irgendeinem der Ansprüche 10 oder 11, wobei man das besagte Blech auf isotherme Weise auf der End-Abkühltemperatur T_{OA} zwischen 420 und 480°C zwischen 5 und 120 Sekunden hält.
13. Verfahren zur Herstellung gemäß irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12, wobei das doppelt geglühte kaltgewalzte Blech anschließend kaltgewalzt wird mit einer Kaltwalzrate, liegend zwischen 0,1 und 3%, vor dem Aufbringen einer Beschichtung.
14. Verfahren zur Herstellung gemäß irgendeinem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Blech schließlich auf eine Haltetemperatur T_{base} , liegend zwischen 150°C und 190°C, erwärmt wird während einer Haltezeit t_{base} von zwischen 10h und 48h.
15. Verfahren zur Herstellung gemäß irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12, wobei am Ende des Haltens bei T_{OA} das Blech nassbeschichtet wird in einem Flüssigbad aus einem der nachfolgenden Elemente: Aluminium, Zink, Aluminiumlegierung oder Zinklegierung.
16. Verwendung eines Blechs gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, oder eines Blechs, das durch ein Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 10 bis 15 hergestellt wurde, für die Herstellung von Fahrzeugbauteilen.

Claims

1. Steel sheet, the composition of which comprises, the contents being expressed in percentage by weight,

$$0.20\% \leq C \leq 0.40\%$$

$$0.8\% \leq Mn \leq 1.4\%$$

$$1.60\% \leq Si \leq 3.00\%$$

$$0.015 \leq Nb \leq 0.150\%$$

$$Al \leq 0.1\%$$

$$Cr \leq 1.0\%$$

$$S \leq 0.006\%$$

$$P \leq 0.030\%$$

$$Ti \leq 0.05\%$$

$$V \leq 0.05\%$$

$$Mo < 0.03\%$$

5

$$B \leq 0.003\%$$

$$N \leq 0.01\%$$

10 the remainder of the composition being formed from iron and inevitable impurities resulting from manufacture, the microstructure being formed, in surface proportions, from 10 to 30% of residual austenite, from 30 to 60% of annealed martensite, from 5 to 30% of bainite, from 10 to 30% of fresh martensite and from less than 10% of ferrite.

15 2. Steel sheet according to claim 1, the composition of which comprises, the content being expressed in weight

$$0.22\% \leq C \leq 0.32\%$$

20 3. Steel sheet according to claim 1 or 2, the composition of which comprises, the content being expressed in weight

$$1.0\% \leq Mn \leq 1.4\%$$

25 4. Steel sheet according to any of the claims 1 to 3, the composition of which comprises, the content being expressed in weight

$$1.80\% \leq Si \leq 2.5\%$$

30 5. Steel sheet according to any of the claims 1 to 4, the composition of which comprises, the content being expressed in weight

$$Cr \leq 0.5\%$$

35 6. Steel sheet according to any of the claims 1 to 5, the composition of which comprises, the content being expressed in weight

40
$$0.020\% \leq Nb \leq 0.13\%$$

7. Steel sheet according to any of the claims 1 to 6, comprising a coating of zinc or of zinc alloy.

45 8. Steel sheet according to any of the claims 1 to 6, comprising a coating of aluminium or of aluminium alloy.

9. Steel sheet according to any of the claims 1 to 8, the mechanical strength of which is greater than or equal to 980 MPa, the limit of elasticity is greater than or equal to 650 MPa, the uniform elongation greater than or equal to 15% and the breaking elongation greater than or equal to 20%.

50 10. Method for manufacture of a twice-annealed, cold-rolled steel sheet, comprising the following successive steps:

- making available a steel of composition according to any of the claims 1 to 6, then
 - casting said steel in the form of a semifinished product, then
 - bringing said semifinished product to a temperature T_{rech} between 1,100°C and 1,280°C in order to obtain a reheated semifinished product, then
 - hot-rolling said reheated semifinished product, the temperature at the end of the hot-rolling T_f being greater than or equal to 900°C in order to obtain a hot-rolled metal sheet, then
 - coiling said hot-rolled sheet at a temperature T_{bob} between 400 and 600°C in order to obtain a coiled hot-
- 55

rolled metal sheet, then

- cooling said coiled hot-rolled metal sheet to ambient temperature, then

- uncoiling and pickling said coiled hot-rolled metal sheet, then

- cold-rolling said hot-rolled metal sheet with a reduction ratio between 30 and 80% in order to obtain a cold-rolled metal sheet, then

- annealing, for a first time, said cold-rolled metal sheet by reheating it at a speed V_{ci} between 2 and 50°C/s up to a temperature $T_{soaking1}$ between $TS1 = 910.7 - 431.4 \cdot C - 45.6 \cdot Mn + 54.4 \cdot Si - 13.5 \cdot Cr + 52.2 \cdot Nb$ and 950°C, the contents being expressed in percentage by weight, for a duration $t_{soaking1}$ between 30 and 200 seconds, then:

- cooling said metal sheet by subjecting it to cooling to ambient temperature at a speed greater than or equal to 30°C/s, then

- annealing, for a second time, said metal sheet by reheating it at a speed V_{C2} between 2 and 50°C/s up to a temperature $T_{soaking2}$ between $Ac1$ and $TS2 = 906.5 - 440.6 \cdot C - 44.5 \cdot Mn + 49.2 \cdot Si - 12.4 \cdot Cr + 55.9 \cdot Nb$, the contents being expressed in percentage by weight, for a duration $t_{soaking2}$ between 30 and 200 seconds, then

- cooling said metal sheet by subjecting it to cooling at a speed greater than or equal to 30°C/s to the end cooling temperature T_{OA} between 420°C and 480°C, then

- soaking said metal sheet within the temperature range from 420 to 480°C for a duration t_{OA} between 5 and 120 seconds, then

- optionally depositing a coating on the cold-rolled and annealed metal sheet

- cooling said metal sheet to ambient temperature.

11. Method for manufacture according to claim 10, in which furthermore, annealing, termed basic, of said coiled hot-rolled metal sheet is effected before cold-rolling such that the metal sheet is heated then soaked at a temperature between 400°C and 700°C for a duration between 5 and 24 hours.

12. Method for manufacture according to any of the claims 10 or 11, in which said metal sheet is soaked isothermally at the end cooling temperature T_{OA} between 420 and 480°C between 5 and 120 seconds.

13. Method for manufacture according to any of the claims 10 to 12, in which the twice-annealed, cold-rolled metal sheet is then cold-rolled with a cold-rolling ratio between 0.1 and 3% before deposition of a coating.

14. Method for manufacture according to any of the claims 10 to 13, in which the metal sheet is finally heated to a soaking temperature T_{base} between 150°C and 190°C for a soaking time t_{base} between 10 h and 48 h.

15. Method for manufacture according to any of the claims 10 to 12, in which, at the end of the soaking at T_{OA} , the metal sheet is dip-coated in a liquid bath of one of the following elements: aluminium, zinc, alloy of aluminium or alloy of zinc.

16. Use of a metal sheet according to any of the claims 1 to 9, or a metal sheet manufactured by a method according to any of the claims 10 to 15 for manufacture of parts for vehicles.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 1365037 A1 [0004]
- US 20110198002 A1 [0005]