

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale  
27 juillet 2006 (27.07.2006)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/077301 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
*C22C 38/04* (2006.01)

(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; ARCELOR France, Arcelor Research Intellectual Property, 5, rue Luigi Cherubini, F-93212 La Plaine Saint Denis Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2006/000043

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
10 janvier 2006 (10.01.2006)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français  
(26) Langue de publication : français  
(30) Données relatives à la priorité :  
05 00637 21 janvier 2005 (21.01.2005) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : USINOR [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7, 11/13 Cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCOTT, Colin [FR/FR]; 2, rue du Génie, F-57950 Montigny-les-Metz (FR). CUGY, Philippe [FR/FR]; 26, Boucle des Roseaux, F-57100 Thionville (FR). ROSCINI, Maurita [FR/FR]; 9 rue des Acacias, F-57855- Saint Privat La Montagne (FR). DEZ, Anne [FR/FR]; 48 rue de la Croix D'Orée, F-57050 Plappeville (FR). CORNETTE, Dominique [FR/FR]; 29 Résidence Bellevue, F-57940 Volstroff (FR).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AUSTENITIC IRON-CARBON-MANGANESE METAL SHEETS, AND SHEETS PRODUCED THEREBY

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE TOLES D'ACIER AUSTENITIQUE FER-CARBONE-MANGANESE ET TOLES AINSI PRODUITES

(57) Abstract: The invention relates to an austenitic iron-carbon-manganese metal sheet whose chemical composition comprises the following contents expressed in weight: 0.45 % = C = 0.75 %, 15 % = Mn = 26 %, Si = 3 %, Al = 0.050 %, S = 0.030 %, P= 0.080 %, N = 0.1 %, at least one metallic element selected from the group consisting of vanadium, titanium, niobium, chromium, molybdenum 0.050 % = V = 0.50 %, 0.040 % = Ti = 0.50 %, 0.070 % = Nb = 0.50 %, 0.070 % = Cr = 2 %, 0.14 % = Mo = 2 % and, optionally, one or more elements selected among 0.0005 % = B = 0.003 %, Ni = 1 %, Cu = 5 %, the remainder of the composition consisting of iron and of unavoidable impurities resulting from the processing, the quantity of said at least one metallic element in the form of precipitated carbides, nitrides or carbonitrides being: 0.030 % = V<sub>p</sub> = 0.150 %, 0.030 % = Ti<sub>p</sub> = 0.130 %, 0.040 % = Nb<sub>p</sub> = 0.220 %, 0.070 % = Cr<sub>p</sub> = 0.6 %, 0.14 % = Mo<sub>p</sub> = 0.44 %.

(57) Abrégé : Tôle en acier austénitique fer-carbone-manganèse, dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids : 0,45% < C < 0,75%, 15% ≤ Mn < 26%, Si < 3%, Al < 0,050%, S < 0,030%, P < 0,080%, N < 0,1%, au moins un élément métallique choisi parmi le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène 0,050% < V < 0,50%, 0,040% ≤ Ti < 0,50%, 0,070% < Nb < 0,50%, 0,070% ≤ Cr < 2 %, 0,14% ≤ Mo < 2%, et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi 0,0005% ≤ B < 0,003%, Ni < 1%, Cu < 5%, le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, la quantité dudit au moins un élément métallique sous forme de carbures, nitrides ou de carbonitrides précipités étant : 0,030% < V<sub>p</sub> < 0,150%, 0,030% < Ti<sub>p</sub> < 0,130%, 0,040% ≤ Nb<sub>p</sub> < 0,220%, 0,070% ≤ Cr<sub>p</sub> < 0,6%, 0,14% ≤ Mo<sub>p</sub> < 0,44%.

**WO 2006/077301 A1**

## PROCEDE DE FABRICATION DE TOLES D'ACIER AUSTENITIQUE FER-CARBONE-MANGANESE ET TOLES AINSI PRODUITES

5

L'invention concerne la fabrication de tôles laminées à chaud et à froid d'acières austénitiques fer-carbone-manganèse présentant de très hautes caractéristiques mécaniques, et notamment une résistance mécanique élevée combinée à une excellente résistance à la fissuration différée.

On sait que certaines applications, notamment dans le domaine automobile, requièrent un allègement et une résistance accrue des structures métalliques en cas de choc ainsi qu'une bonne aptitude à l'emboutissage : Ceci nécessite l'emploi de matériaux structuraux combinant une résistance élevée à la rupture et une grande aptitude à la déformation. Pour répondre à ces besoins, le brevet FR 2 829 775 divulgué par exemple des alliages austénitiques ayant pour éléments principaux : fer-carbone (jusqu'à 2%) manganèse (entre 10 et 40%) susceptibles d'être laminés à chaud ou à froid, présentant une résistance susceptible d'excéder 1200MPa. Le mode de déformation de ces aciers ne dépend que de l'énergie de défaut d'empilement : pour une énergie de défaut d'empilement suffisamment élevée, on observe un mode de déformation mécanique par maclage, ce qui permet d'obtenir une grande capacité d'écrouissage. En faisant obstacle à la propagation des dislocations, les macles participent à l'augmentation de la limite d'écoulement. Cependant, lorsque l'énergie de défaut d'empilement excède un certain seuil, le glissement des dislocations parfaites devient le mécanisme de déformation dominant et la capacité d'écrouissage est moindre. Le brevet précité divulgue donc des nuances d'acier Fe-C-Mn dont l'énergie de défaut d'empilement est telle qu'un écrouissage important est observé, allié à une résistance mécanique très élevée.

Or on sait que la sensibilité à la fissuration différée augmente avec la résistance mécanique, en particulier après certaines opérations de mise en forme à froid puisque des contraintes résiduelles importantes sont susceptibles de subsister après déformation. En combinaison avec de

l'hydrogène atomique éventuellement présent dans le métal, ces contraintes sont susceptibles de conduire à une fissuration différée, c'est-à-dire intervenant un certain temps après la déformation elle-même. L'hydrogène peut s'accumuler progressivement par diffusion dans les défauts du réseau cristallin comme les interfaces matrice/inclusion, les joints de macle et les joints de grains. C'est dans ces derniers que l'hydrogène peut devenir nocif lorsqu'il atteint une concentration critique après un certain temps. Ce délai résulte du champ de répartition des contraintes résiduelles et de la cinétique de diffusion de l'hydrogène, le coefficient de diffusion de l'hydrogène à température ambiante étant faible, plus particulièrement dans les alliages à structure austénitique où le parcours moyen par seconde de cet élément est de l'ordre de 0,03 micromètres. De plus, l'hydrogène localisé aux joints de grains affaiblit leur cohésion et favorise l'apparition de fissures intergranulaires différées.

Il existe donc un besoin de disposer d'acières laminés à chaud ou à froid présentant simultanément une résistance élevée et une grande ductilité, alliées à une très haute résistance à la rupture différée.

Il existe également un besoin de disposer de tels aciers dans des conditions économiques, c'est-à-dire avec des conditions de fabrication compatibles avec les impératifs de productivité des lignes industrielles existantes, ainsi qu'avec des coûts acceptables pour ce type de produits. On sait en particulier qu'il est possible de réduire significativement la teneur en hydrogène par des traitements thermiques spécifiques de dégazage. Outre leur coût additionnel, les conditions thermiques de ces traitements conduisent éventuellement à un grossissement du grain ou à une précipitation de cémentite dans ces aciers, parfois incompatible avec les exigences en termes de propriétés mécaniques.

Le but de l'invention est donc de disposer d'une tôle ou d'un produit d'acier laminé à chaud ou à froid de fabrication économique, présentant une résistance supérieure à 900 MPa, un allongement à rupture supérieur à 50%, particulièrement apte à la mise en forme à froid et présentant une très haute résistance à la fissuration différée, sans nécessité particulière de traitement thermique spécifique de dégazage.

A cet effet, l'invention a pour objet une tôle en acier austénitique fer-carbone-manganèse, dont la composition chimique comprend, les teneurs étant

exprimées en poids :  $0,45\% \leq C \leq 0,75\%$ ,  $15\% \leq Mn \leq 26\%$ ,  $Si \leq 3\%$ ,  $Al \leq 0,050\%$ ,  $S \leq 0,030\%$ ,  $P \leq 0,080\%$ ,  $N \leq 0,1\%$ , au moins un élément métallique choisi parmi le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène :  $0,050\% \leq V \leq 0,50\%$ ,  $0,040\% \leq Ti \leq 0,50\%$ ,  $0,070\% \leq Nb \leq 0,50\%$ ,  $0,070\% \leq Cr \leq 2\%$ ,  $0,14\% \leq Mo \leq 2\%$  et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi  $0,0005\% \leq B \leq 0,003\%$ ,  $Ni \leq 1\%$ ,  $Cu \leq 5\%$ , le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, la quantité d'éléments métalliques sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités étant :  $0,030\% \leq V_p \leq 0,150\%$ ,  $0,030\% \leq Ti_p \leq 0,130\%$ ,  $0,040\% \leq Nb_p \leq 0,220\%$ ,  $0,070\% \leq Cr_p \leq 0,6\%$ ,  $0,14\% \leq Mo_p \leq 0,44\%$ .

Préférentiellement, la composition de l'acier comprend :  $0,50\% \leq C \leq 0,70\%$

Selon un mode préféré, la composition de l'acier comprend :  $17\% \leq Mn \leq 24\%$

Selon un mode préféré, la composition de l'acier comprend  $0,070\% \leq V \leq 0,40\%$ , la quantité de vanadium sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités étant  $0,070\% \leq V_p \leq 0,140\%$

A titre préférentiel, la composition de l'acier comprend  $0,060\% \leq Ti \leq 0,40\%$ , la quantité de titane sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités étant :  $0,060\% \leq Ti_p \leq 0,110\%$

La composition de l'acier comprend avantageusement  $0,090\% \leq Nb \leq 0,40\%$ , la quantité de niobium sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités étant :  $0,090\% \leq Nb_p \leq 0,200\%$

De préférence, la composition de l'acier comprend  $0,20\% \leq Cr \leq 1,8\%$ , la quantité en chrome sous forme de carbures précipités étant  $0,20\% \leq Cr_p \leq 0,5\%$

Préférentiellement, la composition de l'acier comprend  $0,20\% \leq Mo \leq 1,8\%$ , la quantité en molybdène sous forme de carbures précipités étant  $0,20\% \leq Mo_p \leq 0,35\%$

Selon un mode préféré, la taille moyenne des précipités est comprise entre 5 et 25 nanomètres, et plus préférentiellement entre 7 et 20 nanomètres

Avantageusement, au moins 75% de la population desdits précipités se trouve située en position intragranulaire

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle

laminée à froid en acier austénitique fer-carbone-manganèse selon lequel on approvisionne un acier dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :

0,45% ≤ C ≤ 0,75%, 15% ≤ Mn ≤ 26%, Si ≤ 3%, Al ≤ 0,050%, S ≤ 0,030%, P ≤ 5% ≤ 0,080%, N ≤ 0,1%, au moins un élément métallique choisi parmi le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène : 0,050% ≤ V ≤ 0,50%, 0,040% ≤ Ti ≤ 0,50%, 0,070% ≤ Nb ≤ 0,50%, 0,070% ≤ Cr ≤ 2 %, 0,14% ≤ Mo ≤ 2%, et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi 0,0005% ≤ B ≤ 10% 0,003%, Ni ≤ 1%, Cu ≤ 5%, le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, on procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier, on porte ce demi-produit à une température comprise entre 1100 et 1300°C, on lamine à chaud ce demi-produit jusqu'à une température de fin de laminage supérieure ou égale à 890°C, on bobine 15% la tôle obtenue à une température inférieure à 580°C, on lamine à froid la tôle et on effectue un traitement thermique de recuit comprenant une phase de chauffage avec une vitesse de chauffage Vc, une phase de maintien à une température Tm pendant un temps de maintien tm, suivie d'une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement Vr, suivie optionnellement 20% d'une phase de maintien à une température Tu pendant un temps de maintien t<sub>u</sub>, les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, t<sub>u</sub> étant ajustés pour obtenir la quantité d'éléments métalliques précipités mentionnée ci-dessus.

Selon un mode préféré, les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, t<sub>u</sub> sont ajustés de telle sorte que la taille moyenne des précipités de carbures, nitrures ou de carbonitrides après le recuit soit comprise entre 5 et 25 nanomètres, et 25% préférentiellement entre 7 et 20 nanomètres.

Les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, t<sub>u</sub> sont ajustés avantageusement de telle sorte qu'au moins 75% de la population des précipités après le recuit se trouve située en position intragranulaire.

Selon un mode préféré, on approvisionne un acier dont la composition chimique comprend 0,050% ≤ V ≤ 0,50%, on lamine à chaud le demi-produit jusqu'à une température de fin de laminage supérieure ou égale à 950°C, on bobine la tôle à une température inférieure à 500°C, on lamine à froid la tôle avec un taux de réduction supérieur à 30%, on effectue un traitement thermique de recuit avec une vitesse de chauffage Vc comprise entre 2 et 30%

10°C/s, à une température Tm comprise entre 700 et 870°C pendant un temps compris entre 30 et 180 s, et on refroidit la tôle à une vitesse comprise entre 10 et 50°C/s.

La vitesse de chauffage Vc est préférentiellement comprise entre 3 et 7°C/s.

5 Selon un mode préféré, la température de maintien Tm est comprise entre 720 et 850°C.

La coulée du demi-produit est avantageusement effectuée sous forme de coulée de brames ou de bandes minces entre cylindres d'acier contra-rotatifs.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une tôle d'acier austénitique

10 décrite ci-dessus ou fabriquée par un procédé décrit ci-dessus, pour la fabrication de pièces de structure, d'éléments de renfort ou encore de pièces extérieures, dans le domaine automobile.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous, donnée à titre d'exemple. Après de nombreux

15 essais, les inventeurs ont montré que les différentes exigences rapportées ci-dessus peuvent être satisfaites en observant les conditions suivantes :

En ce qui concerne la composition chimique de l'acier, le carbone joue un rôle très important sur la formation de la microstructure et les propriétés mécaniques: il augmente l'énergie de défaut d'empilement et favorise la

20 stabilité de la phase austénitique. En combinaison avec une teneur en manganèse allant de 15 à 26% en poids, cette stabilité est obtenue pour une teneur en carbone supérieure ou égale à 0,45%. Cependant, pour une teneur en carbone supérieure à 0,75%, il devient difficile d'éviter une précipitation excessive de carbures au cours de certains cycles thermiques lors de la

25 fabrication industrielle, précipitation qui dégrade la ductilité.

Préférentiellement, la teneur en carbone est comprise entre 0,50 et 0,70% en poids de façon à obtenir une résistance suffisante alliée à une précipitation optimale de carbures ou de carbonitrides.

30 Le manganèse est également un élément indispensable pour accroître la résistance, augmenter l'énergie de défaut d'empilement et stabiliser la phase austénitique. Si sa teneur est inférieure à 15%, il existe un risque de formation de phases martensitiques qui diminuent très notablement l'aptitude à la déformation. Par ailleurs, lorsque la teneur en manganèse est supérieure à 26%, la ductilité à température ambiante est dégradée. De plus, pour des

questions de coût, il n'est pas souhaitable que la teneur en manganèse soit élevée.

Préférentiellement, la teneur en manganèse est comprise entre 17 et 24% de façon à optimiser l'énergie de défaut d'empilement et à éviter la formation de

5 martensite sous l'effet d'une déformation. Par ailleurs, lorsque la teneur en manganèse est supérieure à 24%, le mode de déformation par maclage est moins favorisé par rapport au mode de glissement de dislocations parfaites.

L'aluminium est un élément très efficace pour la désoxydation de l'acier.

Comme le carbone, il augmente l'énergie de défaut d'empilement.

10 Cependant, sa présence excessive dans des aciers à forte teneur en manganèse présente un inconvénient : en effet, le manganèse augmente la solubilité de l'azote dans le fer liquide. Si une quantité d'aluminium trop importante est présente dans l'acier, l'azote se combinant avec l'aluminium précipite sous forme de nitrures d'aluminium gênant la migration des joints de 15 grain lors de la transformation à chaud et augmente très notablement le risque d'apparitions de fissures en coulée continue. De plus, comme il sera expliqué plus loin, une quantité suffisante d'azote doit être disponible pour former de fins précipités de carbo-nitrures pour l'essentiel. Une teneur en Al inférieure ou égale à 0,050 % permet d'éviter une précipitation d'AIN et de 20 garder une teneur suffisante en azote pour la précipitation des éléments mentionnés ci-dessous.

Corrélativement, la teneur en azote doit être inférieure ou égale à 0,1% afin

d'éviter cette précipitation et la formation de défauts volumiques (soufflures) lors de la solidification. De plus, en présence d'éléments 'susceptibles de 25 précipiter sous forme de nitrures, tels que le vanadium, le niobium, le titane,

la teneur en azote ne doit pas excéder 0,1% sous peine d'obtenir une précipitation grossière inefficace vis-à-vis du piégeage de l'hydrogène.

Le silicium est également un élément efficace pour désoxyder l'acier ainsi

que pour durcir en phase solide. Cependant, au-delà d'une teneur de 3%, il

30 diminue l'allongement, tend à former des oxydes indésirables lors de certains procédés d'assemblage et doit donc être tenu inférieur à cette limite.

Le soufre et le phosphore sont des impuretés fragilisant les joints de grains.

Leur teneur respective doit être inférieure ou égale à 0,030 et 0,080% afin de maintenir une ductilité à chaud suffisante.

A titre optionnel, le bore peut être ajouté en quantité comprise entre 0,0005 et 0,003%. Cet élément ségrège aux joints de grains austénitiques et renforce leur cohésion. Au-dessous de 0,0005%, cet effet n'est pas obtenu. Au delà de 0,003%, le bore précipite sous forme de borocarbures, et l'effet est saturé.

- 5 Le nickel peut être utilisé à titre optionnel pour augmenter la résistance de l'acier par durcissement en solution solide. Le nickel contribue à obtenir un allongement à rupture important et augmente en particulier la ténacité. Cependant, il est également souhaitable pour des questions de coûts, de limiter la teneur en nickel à une teneur maximale inférieure ou égale à 1%.
- 10 De même, à titre optionnel, une addition de cuivre jusqu'à une teneur inférieure ou égale à 5% est un moyen de durcir l'acier par précipitation de cuivre métallique. Cependant, au-delà de cette teneur, le cuivre est responsable de l'apparition de défauts de surface en tôle à chaud.
- 15 Les éléments métalliques susceptibles de former des précipités, tels que le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène, jouent un rôle important dans le cadre de l'invention.

En effet, on sait que la fissuration différée est provoquée par une concentration locale excessive en hydrogène, en particulier aux joints de grains austénitiques. Les inventeurs ont mis en évidence que certains types 20 de précipités, dont la nature, la quantité, la taille et la répartition sont définies de manière précise selon l'invention, réduisaient très notablement la sensibilité à la fissuration différée, et ceci sans diminuer les propriétés de ductilité et de ténacité.

Les inventeurs ont tout d'abord mis en évidence que des carbures, nitrures 25 ou des carbonitrures précipités de vanadium, de titane ou de niobium, étaient très efficaces pour servir de pièges à hydrogène. Des carbures de chrome ou de molybdène peuvent également jouer ce rôle. A température ambiante, l'hydrogène est alors piégé de façon irréversible à l'interface entre ces précipités et la matrice. Il est cependant nécessaire, pour assurer le piégeage 30 de l'hydrogène résiduel qui pourrait être rencontré dans certaines conditions industrielles, que la quantité d'éléments métalliques sous forme de précipités soit supérieure ou égale à une teneur critique, dépendant de la nature des précipités. La quantité d'éléments métalliques sous forme de précipités de carbures, de nitrures, ou de carbonitrures, est désignée par  $V_p$ ,  $Ti_p$ ,  $Nb_p$ ,

respectivement pour le vanadium, le titane et le niobium, et par  $\text{Cr}_p$ ,  $\text{Mo}_p$  pour le chrome et le molybdène sous forme de carbures.

A ce titre, l'acier comprend un ou plusieurs éléments métalliques choisis parmi :

- 5 - le vanadium, en quantité comprise entre 0,050 et 0,50% en poids, et dont la quantité  $\text{V}_p$  sous forme de précipités est comprise entre 0,030% et 0,150% en poids. Préférentiellement, la teneur en vanadium est comprise entre 0,070% et 0,40%, la quantité  $\text{V}_p$  étant comprise entre 0,070% et 0,140% en poids.
- 10 - le titane, en quantité  $\text{Ti}$  comprise entre 0,040 et 0,50% en poids, la quantité  $\text{Ti}_p$  sous forme de précipités étant comprise entre 0,030% et 0,130%. Préférentiellement, la teneur en titane est comprise entre 0,060% et 0,40 %, la quantité  $\text{Ti}_p$  étant comprise entre 0,060% et 0,110% en poids.
- 15 - le niobium, en quantité comprise entre 0,070 et 0,50% en poids, la quantité  $\text{Nb}_p$  sous forme de précipités étant comprise entre 0,040 et 0,220%. Préférentiellement, la teneur en niobium est comprise entre 0,090% et 0,40 %, la quantité  $\text{Nb}_p$  étant comprise entre 0,090% et 0,200% en poids
- 20 - le chrome, en quantité comprise entre 0,070% et 2% en poids, la quantité  $\text{Cr}_p$  sous forme de précipités étant comprise entre 0,070% et 0,6%. Préférentiellement, la teneur en chrome est comprise entre 0,20% et 1,8%, la quantité  $\text{Cr}_p$  étant comprise entre 0,20 et 0,5%
- 25 - Le molybdène, en quantité comprise entre 0,14 et 2% en poids, la quantité  $\text{Mo}_p$  sous forme de précipités est comprise entre 0,14 et 0,44%. Préférentiellement, la teneur en molybdène est comprise entre 0,20 et 1,8%, la quantité  $\text{Mo}_p$  étant comprise entre 0,20 et 0,35%.

La valeur minimale exprimée pour ces différents éléments (par exemple 0,050% pour le vanadium) correspond à une quantité d'addition nécessaire pour former des précipités compte tenu des cycles thermiques de fabrication. Une teneur minimale préférentielle (par exemple de 0,070% pour le vanadium) est recommandée, de façon à obtenir une quantité de précipités plus importante.

La valeur maximale exprimée pour ces différents éléments (par exemple 0,50% pour le vanadium) correspond à une précipitation excessive, ou sous une forme non appropriée, détériorant les propriétés mécaniques, ou à une mise en œuvre non économique de l'invention. Une teneur maximale préférentielle (par exemple de 0,40% pour le vanadium) est recommandée, de façon à optimiser l'addition de l'élément.

La valeur minimale d'éléments métalliques sous forme de précipités (par exemple 0,030% dans le cas du vanadium) correspond à une quantité de précipités pour réduire de façon très efficace la sensibilité à la fissuration différée. Une quantité minimale préférentielle (par exemple 0,070% dans le cas du vanadium) est recommandée, de façon à obtenir une résistance particulièrement élevée à la fissuration différée.

La valeur maximale d'éléments métalliques sous forme de précipités (par exemple 0,150% pour le vanadium) marque une détérioration de la ductilité ou de la ténacité, la rupture s'amorçant sur les précipités. Par ailleurs, au-delà de cette valeur maximale, une précipitation intense intervient, qui peut empêcher une recristallisation totale lors de traitements thermiques de recuit continu après laminage à froid.

Une teneur maximale préférentielle sous forme de précipités (par exemple 0,140% pour le vanadium) est recommandée, de façon à ce que la ductilité soit conservée le plus possible et à ce que la précipitation obtenue soit compatible avec la recristallisation lors des conditions usuelles de recuit de recristallisation.

En outre, les inventeurs ont mis en évidence qu'une taille moyenne de précipités trop importante réduisait l'efficacité du piégeage. On entend ici par taille moyenne de précipités la taille qui peut être mesurée par exemple à partir de répliques avec extraction, suivies d'observations par microscopie électronique en transmission : on mesure le diamètre (dans le cas de précipités sphériques ou quasi-sphériques) ou la plus grande longueur (dans le cas de précipités de forme irrégulière) de chaque précipité, puis on établit un histogramme de distribution de la taille de ces précipités dont on calcule la moyenne à partir du comptage d'un nombre statistiquement représentatif de particules. Au-delà d'une taille moyenne de 25 nanomètres, l'efficacité du piégeage de l'hydrogène décroît en raison de la diminution de l'interface entre

les précipités et la matrice. A quantité précipitée donnée, une taille moyenne de précipités excédant 25 nanomètres diminue également la densité de précipités présents, accroissant ainsi excessivement la distance inter-sites de piégeage. La surface interfaciale de piégeage pour l'hydrogène est 5 également réduite. Préférentiellement, la taille moyenne de précipités est inférieure à 20 nanomètres afin de piéger la quantité d'hydrogène la plus grande possible.

Cependant, lorsque la taille moyenne de particules est inférieure à 5 nanomètres, les précipités auront tendance à se former de manière 10 cohérente avec la matrice, réduisant ainsi la faculté de piégeage. La difficulté de contrôle de ces précipités très fins est également accrue. On évite de façon optimale ces difficultés lorsque la taille moyenne de précipités est supérieure à 7 nanomètres. Cette valeur moyenne peut intégrer la présence de nombreux précipités très fins, dont la taille est de l'ordre du nanomètre.

15 Les inventeurs ont également mis en évidence que les précipités sont avantageusement situés en position intragranulaire pour réduire la sensibilité à la fissuration différée : en effet, lorsque au moins 75% de la population des précipités est située en position intragranulaire, la répartition de l'hydrogène éventuellement présent se fait de façon plus homogène, sans accumulation 20 aux joints de grains austénitiques qui sont des sites potentiels de fragilisation.

L'addition d'un des éléments précités, en particulier le chrome, permet d'obtenir une précipitation de carbures variés tels que MC, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>3</sub>C où M désigne non seulement l'élément métallique mais aussi le Fe ou le Mn, éléments présents dans la matrice. La présence du fer et du manganèse au 25 sein des précipités permet d'accroître à moindre coût la quantité de précipités, renforçant ainsi l'efficacité de la précipitation.

Les inventeurs ont également mis en évidence que des additions de vanadium, celui-ci étant précipité sous forme de carbures de vanadium VC, nitrides de vanadium VN, carbonitrides plus ou moins complexes V(CN), 30 étaient particulièrement avantageuses dans le cadre de l'invention.

En effet, l'invention a pour objet de disposer simultanément d'acières à très hautes caractéristiques mécaniques et peu sensibles à la rupture différée. Comme on l'a évoqué ci-dessus dans le cadre de la fabrication d'une tôle laminée à froid et recuite, il convient que l'acier soit totalement recristallisé

après le cycle de recuit. Une précipitation trop précoce, intervenant par exemple au stade de la coulée, du laminage à chaud ou du bobinage, sera un frein éventuel à la recristallisation et risque de durcir le métal et d'augmenter les efforts de laminage à chaud ou à froid. Elle sera également d'une moindre efficacité car elle interviendra de façon significative sur les joints de grains austénitiques. La taille de ces précipités formés à haute température sera plus importante, souvent supérieure à 25 nanomètres.

Les inventeurs ont mis en évidence que des additions de vanadium étaient particulièrement désirables dans la mesure où la précipitation de cet élément n'intervient pratiquement pas durant le laminage à chaud ou le bobinage. De la sorte, les réglages préexistants d'efforts de laminage à chaud et à froid ne sont pas à modifier et tout le vanadium est disponible pour une précipitation très fine et homogène lors du cycle de recuit ultérieur après laminage à froid. La précipitation intervient sous forme de VC et sous forme de VN ou V(CN) nanométrique répartie de façon homogène, la grande majorité des précipités étant située en position intragranulaire, c'est à dire sous la forme la plus souhaitable pour le piégeage de l'hydrogène. De plus, cette fine précipitation limite la croissance du grain, une taille de grain austénitique plus fine peut ainsi être obtenue après recuit.

La mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention est la suivante : On élabore un acier dont la composition comprend :  $0,45\% \leq C \leq 0,75\%$   $15\% \leq Mn \leq 26\%$ ,  $Si \leq 3\%$ ,  $Al \leq 0,050\%$ ,  $S \leq 0,030$ ,  $P \leq 0,080\%$ ,  $N \leq 0,1\%$ , un ou plusieurs éléments choisis parmi  $0,050\% \leq V \leq 0,50\%$ ,  $0,040\% \leq Ti \leq 0,50\%$ ,  $0,070\% \leq Nb \leq 0,50\%$ ,  $0,070\% \leq Cr \leq 2\%$ ,  $0,14\% \leq Mo \leq 2\%$ , et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi  $0,0005\% \leq B \leq 0,003\%$ ,  $Ni \leq 1\%$ ,  $Cu \leq 5\%$ , le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables provenant de l'élaboration.

Cette élaboration peut être suivie d'une coulée en lingots, ou en continu sous forme de brames d'épaisseur de l'ordre de 200mm. On peut également effectuer avec profit la coulée sous forme de brames minces, de quelques dizaines de millimètres d'épaisseur, ou de bandes minces de quelques millimètres. Lorsque certains éléments d'addition selon l'invention tels que le titane ou le niobium sont présents, la coulée sous forme de produits minces conduira plus particulièrement à une précipitation de nitrures ou de

carbonitrides très fins et stables thermiquement, dont la présence réduit la sensibilité à la fissuration différée.

- Ces demi-produits coulés sont tout d'abord portés à une température comprise entre 1100 et 1300°C. Ceci a pour but d'atteindre en tout point les 5 domaines de température favorables aux déformations élevées que va subir l'acier lors du laminage. Cependant, la température de réchauffage ne doit pas être supérieure à 1300°C sous peine d'être trop proche de la température de solidus qui pourrait être atteinte dans d'éventuelles zones enrichies localement en manganèse et/ou en carbone et de provoquer un passage 10 local par un état liquide qui serait néfaste pour la mise en forme à chaud. Naturellement, dans le cas d'une coulée directe de brames minces, l'étape de laminage à chaud de ces demi-produits débutant entre 1300 et 1000°C peut se faire directement après coulée sans passer par l'étape de réchauffage intermédiaire.
- 15 On lamine à chaud le demi-produit, par exemple pour arriver à une épaisseur de bande laminée à chaud de 2 à 5 millimètres d'épaisseur, voire 1 à 5 mm dans le cas de demi-produit provenant d'une coulée en brames minces, ou 0,5 à 3 mm dans le cas d'une coulée de bandes minces. La faible teneur en aluminium de l'acier selon l'invention permet d'éviter une précipitation excessive d'AlN qui nuirait à la déformabilité à chaud lors du laminage. Afin 20 d'éviter tout problème de fissuration par manque de ductilité, la température de fin de laminage doit être supérieure ou égale à 890°C.
- Après laminage, la bande doit être bobinée à une température telle qu'une 25 précipitation de carbures, essentiellement de la cémentite  $(Fe,Mn)_3C$  intergranulaire, n'intervienne pas significativement, ce qui conduirait à une diminution de certaines propriétés mécaniques. Ceci est obtenu lorsque la température de bobinage est inférieure à 580°C. On choisira également les conditions d'élaboration de telle sorte que le produit obtenu soit complètement recristallisé.
- 30 On peut alors procéder à un laminage à froid ultérieur suivi d'un recuit. Cette étape supplémentaire permet d'obtenir une taille de grain inférieure à celle obtenue sur bande à chaud et donc à des propriétés de résistance plus élevées. Elle doit naturellement être mise en œuvre si l'on cherche à obtenir des produits d'épaisseur plus fine, allant par exemple de 0,2 mm à quelques

mm d'épaisseur.

Partant d'un produit laminé à chaud obtenu par le procédé décrit ci-dessus, on effectue un laminage à froid après avoir éventuellement réalisé un décapage préalable de façon usuelle. Après cette étape de laminage, le grain

5 est très écroui, et il convient d'effectuer un recuit de recristallisation : ce traitement a pour effet de restaurer la ductilité et d'obtenir une précipitation selon l'invention. Ce recuit effectué de préférence en continu comporte les étapes successives suivantes :

- Une phase de chauffage caractérisée par une vitesse de chauffage  $V_c$ ,
- 10 - une phase de maintien à une température  $T_m$  pendant un temps de maintien  $t_m$ ,
- Une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement  $V_r$ ,
- Optionnellement une phase de maintien à une température  $T_u$  pendant un temps de maintien  $t_u$

15 Avant la phase optionnelle de maintien à la température  $T_u$ , le produit peut être éventuellement refroidi jusqu'à la température ambiante. Cette phase de maintien à la température  $T_u$  peut être éventuellement réalisée au sein d'un dispositif distinct, par exemple un four permettant le recuit statique de bobines d'acier.

20 Le choix précis des paramètres  $V_c$ ,  $T_m$ ,  $t_m$ ,  $V_r$ ,  $T_u$ ,  $t_u$  est usuellement effectué de telle sorte que les propriétés mécaniques recherchées soient obtenues, en particulier grâce à une recristallisation complète. En outre, dans le cadre de l'invention l'homme du métier ajustera en fonction notamment du taux de laminage à froid, ceux-ci de telle sorte que la quantité d'éléments

25 métalliques (V, Ti, Nb, Cr, Mo) présents sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités après le recuit soit comprise au sein des teneurs mentionnées ci-dessus ( $(V_p, Ti_p, Nb_p, Cr_p, Mo_p)$ )

L'homme du métier ajustera également ces paramètres de recuit de telle sorte que la taille moyenne de ces précipités soit comprise entre 5 et 25

30 nanomètres, et préférentiellement entre 7 et 20 nanomètres.

On pourra également ajuster ces paramètres de telle sorte qu'une grande majorité de la précipitation intervienne de façon homogène dans la matrice, c'est-à-dire que les précipités soient situés à au moins 75% en position intragranulaire.

En particulier, on mettra avantageusement en œuvre l'invention grâce à des additions de vanadium. Pour cela, on élaborera un acier de composition : 0,45% ≤ C ≤ 0,75%, 15% ≤ Mn ≤ 26%, Si ≤ 3%, Al ≤ 0,050%, S ≤ 0,030%, P ≤ 0,080%, N ≤ 0,1%, 0,050% ≤ V ≤ 0,50%, et à titre optionnel un ou plusieurs 5 éléments choisis parmi 0,0005% ≤ B ≤ 0,003%, Ni ≤ 1%, Cu ≤ 5%. On fabrique de façon optimale une tôle d'acier selon l'invention en coulant un demi-produit, en portant celui-ci à une température comprise entre 1100 et 1300°C, en laminant à chaud ce demi-produit jusqu'à une température de fin de laminage supérieure ou égale à 950°C, puis en effectuant un bobinage à 10 une température inférieure à 500°C.

On lamine à froid la tôle avec un taux de réduction supérieur à 30% (le taux 15 de réduction étant défini par : (épaisseur de la tôle avant laminage à froid - épaisseur de la tôle après laminage à froid)/(épaisseur de la tôle avant laminage à froid)) Le taux de 30% correspond à une déformation minimale de façon à obtenir une recristallisation. On effectue ensuite un traitement thermique de recuit avec une vitesse de chauffage  $V_c$  comprise entre 2 et 10°C/s (préférentiellement entre 3 et 7°C/s), à une température  $T_m$  comprise entre 700 et 870°C (préférentiellement entre 720 et 850°C) pendant un temps compris entre 30 et 180s et on refroidira la tôle à une vitesse comprise entre 20 10 et 50°C/s

On obtient de la sorte un acier dont la résistance est supérieure à 1000MPa, dont l'allongement à rupture est supérieur à 50%, offrant une excellente résistance à la fissuration différée en raison de la précipitation très fine et homogène de carbonitrides de vanadium.

25 Dans le cas d'additions de Cr ou de Mo selon l'invention, on effectuera avec profit un traitement de maintien en température ultérieur au recuit de recristallisation de telle sorte que la précipitation de carbures nanométriques de chrome ou de molybdène n'interagisse pas avec la recristallisation. Ceci pourra être effectué sur des installations de recuit continu au sein d'une zone 30 de survieillissement suivant immédiatement la phase de refroidissement évoquée ci-dessus. L'homme du métier ajustera donc les paramètres de cette phase de maintien (température  $T_u$ , temps de maintien  $t_u$ ) de façon à obtenir la précipitation de carbures de chrome et de molybdène selon l'invention. Il est également possible de réaliser cette précipitation grâce à un recuit

ultérieur en bobines.

A titre d'exemple non limitatif, les résultats suivants vont montrer les caractéristiques avantageuses conférées par l'invention.

Exemple :

- 5 On a élaboré des aciers dont la composition figure au tableau ci-dessous (compositions exprimées en pourcentage pondéral. Outre les aciers I1 et I2, selon l'invention, on a indiqué à titre de comparaison la composition d'aciers de référence : L'acier R1 a une très faible teneur en vanadium. Une tôle d'acier laminée à froid de l'acier R2, dans les conditions détaillées ci-dessous, comporte une quantité trop importante de précipités (voir tableau 2).  
10 L'acier R3 a une teneur excessive en vanadium.

Acier	C	Mn	Si	S	P	Al	Cu	Ni	N	B	V
I1	0,635	21,79	0,01	0,003	0,007	0,005	<0,002	<0,01	0,003	<0,0005	0,160
I2	0,595	21,80	0,200	0,006	0,007	0,004	<0,002	<0,01	0,003	0,0023	0,225
R1	0,600	21,84	0,198	0,007	0,006	0,005	<0,002	<0,01	0,003	<0,0005	0,013
R2	0,625	21,65	0,01	0,003	0,007	0,005	<0,002	<0,01	0,003	<0,0005	0,405
R3	0,625	21,64	0,01	0,003	0,007	0,005	<0,002	<0,01	0,003	<0,0005	0,865

Tableau 1 : Composition des aciers

15

I1-2 : selon l'invention. R1-3 : Référence

Des demi-produits de ces aciers ont été réchauffés à 1180°C, laminés à chaud jusqu'à une température de 950°C pour les amener à une épaisseur 20 de 3mm puis bobinés à la température de 500°C.

Les tôles d'acier ainsi obtenues ont été ensuite laminées à froid avec un taux de réduction de 50% jusqu'à une épaisseur de 1,5mm, puis recuites dans les conditions présentées au tableau 2.

On a déterminé la quantité d'éléments métalliques précipités sous forme de

carbures, nitrures ou de carbonitrures, dans ces différentes tôles par extraction chimique et dosage sélectif. Compte tenu des compositions et des conditions de fabrication, ces précipités éventuels sont ici à base de vanadium, majoritairement des carbonitrures de vanadium. La quantité de 5 vanadium  $V_p$  sous forme de précipités a été reportée au tableau 2 ainsi que la taille moyenne des précipités mesurée à partir de répliques avec extraction observées par microscopie électronique en transmission.

Acier	$V_c$ (°C/s)	$T_m$ (°C)	$t_m$ (s)	$V_r$ (°C/ s)	Teneur en vandium V (%)	$V_p$ sous forme de précipités (%)	Taille moyenne des précipités (nm)
I1	3°C/s	825	180	25°C/s	0,160	0,053	17
I2	3°C/s	800	180	25°C/s	0,225	0,115	17
R1	3°C/s	825	180	25°C/s	0,013	0 (*)	-
R2	3°C/s	850	180	25°C/s	0,405	0,219 (*)	15
R3	3°C/s	740	120	25°C/s	0,865(*)	nd	nd

Tableau 2 : Conditions de recuit après laminage à froid

10

Etat de précipitation après recuit

(\*) : Hors invention

Le tableau 3 présente les caractéristiques mécaniques de traction : 15 résistance et allongement à rupture, obtenues dans ces conditions. Par ailleurs, on a découpé des flans circulaires de 55mm de diamètre dans les tôles laminées à froid et recuites. Ces flans ont été ensuite emboutis par avalement sous forme de godets à fond plat (essais de rétreint Swift) en utilisant un poinçon de 33mm de diamètre. De la sorte, le facteur  $\beta$  20 caractérisant la sévérité de l'essai (rapport entre le diamètre de flan initial et le diamètre du poinçon) est de 1,66. On a ensuite relevé la présence éventuelle de micro-fissures soit immédiatement après mise en forme, soit

après une période d'attente de 3 mois, caractérisant ainsi une éventuelle sensibilité à la fissuration différée. Les résultats de ces observations ont été également reportés au tableau 3.

Acier	Résistance(MPa)	Allongement à rupture (%)	Fissures observées après emboutissage	Fissures observées après un temps d'attente de 3 mois
I1	1071	55	Non	Non
I2	1090	58	Non	Non
R1	1074	63	Non	Oui
R2	1168	35	Non	Non
R3	1417	28	n.d.	n.d.

5

Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques de traction obtenues sur tôles laminées à froid et recuites, et caractéristiques d'emboutissabilité et de sensibilité à la fissuration différée

n.d : non déterminé

10

Dans le cas de l'acier de référence R3, la teneur totale en vanadium (0,865%) est excessive, et il est impossible d'obtenir une recristallisation même après un recuit à 850°C. Les propriétés d'allongement sont alors très insuffisantes.

15 Dans le cas de l'acier R2, même si la taille des précipités est adéquate, la précipitation de vanadium se produit en quantité excessive (0,219% de vanadium précipité) ce qui provoque une détérioration de l'allongement à rupture et des caractéristiques insuffisantes.

Dans le cas de l'acier R1, la précipitation souhaitée n'est pas présente et l'on 20 relève une sensibilité à la rupture différée.

Les aciers I1 et I2 selon l'invention comportent des précipités de nature et de taille convenable. Ceux-ci sont localisés à plus de 75% en position intragranulaire. Ces aciers combinent à la fois d'excellentes caractéristiques mécaniques (résistance supérieure à 1000MPa, allongement supérieur à

55% et une haute résistance à la rupture différée. Cette dernière propriété est obtenue, même sans traitement thermique spécifique de dégazage.

Les tôles laminées à chaud ou à froid selon l'invention sont utilisées avec profit dans l'industrie automobile sous forme de pièces de structure,

- 5 d'éléments de renfort ou encore de pièces extérieures qui, en raison de leur très haute résistance et de leur grande ductilité, contribuent à une réduction très efficace du poids des véhicules tout en accroissant la sécurité en cas de choc.

## REVENDICATIONS

1 - Tôle en acier austénitique fer-carbone-manganèse, dont la composition

5 chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :

$0,45\% \leq C \leq 0,75\%$

$15\% \leq Mn \leq 26\%$

$Si \leq 3\%$

$Al \leq 0,050\%$

10  $S \leq 0,030\%$

$P \leq 0,080\%$

$N \leq 0,1\%,$

au moins un élément métallique choisi parmi le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène

15  $0,050\% \leq V \leq 0,50\%,$

$0,040\% \leq Ti \leq 0,50\%$

$0,070\% \leq Nb \leq 0,50\%$

$0,070\% \leq Cr \leq 2\%$

$0,14\% \leq Mo \leq 2\%$

20 et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi

$0,0005\% \leq B \leq 0,003\%$

$Ni \leq 1\%$

$Cu \leq 5\%,$

25 le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, la quantité dudit au moins un élément métallique sous forme de carbures, nitrures ou de carbonitrides précipités étant :

$0,030\% \leq V_p \leq 0,150\%,$

$0,030\% \leq Ti_p \leq 0,130\%$

$0,040\% \leq Nb_p \leq 0,220\%$

30  $0,070\% \leq Cr_p \leq 0,6\%$

$0,14\% \leq Mo_p \leq 0,44\%,$

2 - Tôle en acier selon la revendication 1, caractérisée en ce que la

20

composition dudit acier comprend, la teneur étant exprimée en poids

$$0,50\% \leq C \leq 0,70\%$$

3 - Tôle en acier selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce  
5 que la composition dudit acier comprend, la teneur étant exprimée en poids

$$17\% \leq Mn \leq 24\%$$

4 - Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
caractérisée en ce que la composition dudit acier comprend  $0,070\% \leq V \leq$   
10  $0,40\%$ , la quantité de vanadium sous forme de carbures, nitrures ou de  
carbonitrides précipités étant

$$0,070\% \leq V_p \leq 0,140\%$$

5 - Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
15 caractérisée en ce que la composition dudit acier comprend  $0,060\% \leq Ti \leq$   
 $0,40\%$ , la quantité de titane sous forme de carbures, nitrures ou de  
carbonitrides précipités étant

$$0,060\% \leq Ti_p \leq 0,110\%$$

20 6 - Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
caractérisée en ce que la composition dudit acier comprend,  $0,090\% \leq Nb \leq$   
0,40%, la quantité de niobium sous forme de carbures, nitrures ou de  
carbonitrides précipités étant

$$0,090\% \leq Nb_p \leq 0,200\%$$

25

7 - Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,  
caractérisée en ce que la composition dudit acier comprend  $0,20\% \leq Cr \leq$   
 $1,8\%$ , la quantité en chrome sous forme de carbures précipités étant

$$0,20\% \leq Cr_p \leq 0,5\%$$

30

8 - Tôle en acier selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que  
la composition dudit acier comprend  $0,20\% \leq Mo \leq 1,8\%$ , la quantité en  
molybdène sous forme de carbures précipités étant

$$0,20\% \leq Mo_p \leq 0,35\%$$

9 – Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la taille moyenne desdits précipités est comprise entre 5 et 25 nanomètres

5

10 – Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que la taille moyenne desdits précipités est comprise entre 7 et 20 nanomètres

10 11 - Tôle en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'au moins 75% de la population desdits précipités se trouve située en position intragranulaire

12 - Procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid en acier austénitique fer-carbone-manganèse selon lequel on approvisionne un acier dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :

0,45% ≤ C ≤ 0,75%

15 15% ≤ Mn ≤ 26%

Si ≤ 3%

20 Al ≤ 0,050%

S ≤ 0,030%

P ≤ 0,080%

N ≤ 0,1%,

25 au moins un élément métallique choisi parmi le vanadium, le titane, le niobium, le chrome, le molybdène

0,050% ≤ V ≤ 0,50%,

0,040% ≤ Ti ≤ 0,50%

0,070% ≤ Nb ≤ 0,50%

0,070% ≤ Cr ≤ 2 %

30

0,14% ≤ Mo ≤ 2%,

et à titre optionnel un ou plusieurs éléments choisis parmi  
0,0005% ≤ B ≤ 0,003%

Ni ≤ 1%

Cu ≤ 5%,

le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration,

- on procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier
- 5 - on porte ledit demi-produit à une température comprise entre 1100 et 1300°C,
- on lamine à chaud ledit demi-produit jusqu'à une température de fin de laminage supérieure ou égale à 890°C,
- on bobine ladite tôle à une température inférieure à 580°C
- 10 - on lamine à froid ladite tôle
- on fait subir à ladite tôle un traitement thermique de recuit, ledit traitement thermique comprenant une phase de chauffage avec une vitesse de chauffage Vc, une phase de maintien à une température Tm pendant un temps de maintien tm, suivie d'une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement Vr, suivie optionnellement d'une phase de maintien à une température Tu pendant un temps de maintien tu, les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, tu étant ajustés pour obtenir la quantité dudit au moins un élément métallique précipité selon l'une quelconque des revendications 1 à 8
- 20 13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, tu sont ajustés de telle sorte que la taille moyenne desdits précipités de carbures, nitrures ou de carbonitrides après ledit recuit soit comprise entre 5 et 25 nanomètres
- 25 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, tu sont ajustés de telle sorte que la taille moyenne desdits précipités après ledit recuit soit comprise entre 7 et 20 nanomètres
- 30 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que les paramètres Vc, Tm, tm, Vr, Tu, tu sont ajustés de telle sorte qu'au moins 75% de la population desdits précipités après ledit recuit se trouve située en position intragranulaire

- 16 - Procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid en acier fer-carbone-manganèse selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on approvisionne un acier dont la composition chimique comprend  $0,050\% \leq V \leq 0,50\%$ , qu'on lamine à chaud ledit demi-produit jusqu'à une température de fin de laminage supérieure ou égale à  $950^{\circ}\text{C}$ , qu'on bobine ladite tôle à une température inférieure à  $500^{\circ}\text{C}$ , qu'on lamine à froid ladite tôle avec un taux de réduction supérieur à 30%, qu'on effectue un traitement thermique de recuit avec une vitesse de chauffage  $V_c$  comprise entre 2 et  $10^{\circ}\text{C/s}$ , à une température  $T_m$  comprise entre 700 et  $870^{\circ}\text{C}$  pendant un temps compris entre 30 et 180 s, et qu'on refroidit ladite tôle à une vitesse comprise entre 10 et  $50^{\circ}\text{C/s}$
- 17 – Procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid selon la revendication 16, caractérisé en ce que la vitesse de chauffage  $V_c$  est comprise entre 3 et  $7^{\circ}\text{C/s}$
- 18 - Procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que la température de maintien  $T_m$  est comprise entre 720 et  $850^{\circ}\text{C}$
- 19 - Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que la coulée dudit demi-produit est effectuée sous forme de coulée de brames ou de bandes minces entre cylindres d'acier contra-rotatifs
- 20 Utilisation d'une tôle d'acier austénitique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, ou fabriquée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, pour la fabrication de pièces de structure, d'éléments de renfort ou encore de pièces extérieures, dans le domaine automobile.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2006/000043

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C22C38/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 857 980 A (USINOR) 28 January 2005 (2005-01-28) page 2; claim 1; table 1 -----	1-20
X	FR 2 829 775 A (USINOR) 21 March 2003 (2003-03-21) cited in the application page 4; claim 5; table 1 -----	1-20
A	EP 1 067 203 A (USINOR) 10 January 2001 (2001-01-10) page 2; claim 2 page 10 page 17 -----	1-20 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

10 April 2006

20/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lombois, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2006/000043
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DANIELOU A. ET AL.: "Fatigue mechanisms in an interstitial free steel: analysis through the behaviour of UHP [alpha]-iron doped with C and Mn"</p> <p>MATERIALS SCIENCE &amp; ENGINEERING A, vol. A319-321, 27 August 2000 (2000-08-27), pages 550-554, XP002327724</p> <p>ELSEVIER, SWITZERLAND</p> <p>page 1 - page 2</p> <p>paragraph [03.3]</p> <p>-----</p>	1-20
A	<p>DE COOMAN B C: "Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite"</p> <p>CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 8, no. 3-4, June 2004 (2004-06), pages 285-303, XP004742054</p> <p>ISSN: 1359-0286</p> <p>page 1 - page 2</p> <p>-----</p>	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No	
PCT/FR2006/000043	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2857980	A	28-01-2005	CA WO	2533023 A1 2005019483 A1		03-03-2005 03-03-2005
FR 2829775	A	21-03-2003	AT DE EP WO	310835 T 60207591 D1 1427866 A1 03025240 A1		15-12-2005 29-12-2005 16-06-2004 27-03-2003
EP 1067203	A	10-01-2001	AT BR CA DE DE ES FR JP US	260992 T 0002544 A 2314624 A1 60008641 D1 60008641 T2 2215008 T3 2796083 A1 2001049348 A 6358338 B1		15-03-2004 13-03-2001 07-01-2001 08-04-2004 03-02-2005 01-10-2004 12-01-2001 20-02-2001 19-03-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/FR2006/000043

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. C22C38/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	FR 2 857 980 A (USINOR) 28 janvier 2005 (2005-01-28) page 2; revendication 1; tableau 1	1-20
X	FR 2 829 775 A (USINOR) 21 mars 2003 (2003-03-21) cité dans la demande page 4; revendication 5; tableau 1	1-20
A	EP 1 067 203 A (USINOR) 10 janvier 2001 (2001-01-10) page 2; revendication 2 page 10 page 17	1-20
	----- -----	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 avril 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lombois, T

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande Internationale n° PCT/FR2006/000043	
--	--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DANIELOU A. ET AL.: "Fatigue mechanisms in an interstitial free steel: analysis through the behaviour of UHP [alpha]-iron doped with C and Mn"  MATERIALS SCIENCE &amp; ENGINEERING A,  vol. A319-321, 27 août 2000 (2000-08-27),  pages 550-554, XP002327724  ELSEVIER, SWITZERLAND  page 1 - page 2  alinéa [03.3]</p> <p>-----</p>	1-20
A	<p>DE COOMAN B C: "Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite"  CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE,  OXFORD, GB,  vol. 8, no. 3-4, juin 2004 (2004-06),  pages 285-303, XP004742054  ISSN: 1359-0286  page 1 - page 2</p> <p>-----</p>	1-20

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000043

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2857980	A	28-01-2005	CA	2533023 A1	03-03-2005
			WO	2005019483 A1	03-03-2005
FR 2829775	A	21-03-2003	AT	310835 T	15-12-2005
			DE	60207591 D1	29-12-2005
			EP	1427866 A1	16-06-2004
			WO	03025240 A1	27-03-2003
EP 1067203	A	10-01-2001	AT	260992 T	15-03-2004
			BR	0002544 A	13-03-2001
			CA	2314624 A1	07-01-2001
			DE	60008641 D1	08-04-2004
			DE	60008641 T2	03-02-2005
			ES	2215008 T3	01-10-2004
			FR	2796083 A1	12-01-2001
			JP	2001049348 A	20-02-2001
			US	6358338 B1	19-03-2002