



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2513096 C 2011/03/29

(11)(21) **2 513 096**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/01/14
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2004/08/19
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/03/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2005/07/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/000058
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2004/070064
(30) Priorité/Priority: 2003/01/15 (FR03/00371)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C21D 8/02* (2006.01),
C22C 38/04 (2006.01), *C22C 38/28* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
SEUX, MIREILLE, FR;
ISSARTEL, CHRISTOPHE, FR;
ROUMEGOUX, FABIENNE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
USINOR, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : ACIER LAMINE A CHAUD A TRES HAUTE RESISTANCE ET PROCEDE DE FABRICATION DE BANDES
(54) Title: ULTRAHIGH STRENGTH HOT-ROLLED STEEL AND METHOD OF PRODUCING BANDS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un acier laminé à chaud à très haute résistance, dont la composition chimique comprend, en poids $0,05\% \leq C \leq 0,1$ $0,7\% \leq Mn \leq 1,1\%$ $0,5\% \leq Cr \leq 1,0\%$ $0,05\% \leq Si \leq 0,3\%$ $0,05 \leq Ti \leq 0,1$ $Al \leq 0,07$ $S \leq 0,03\%$ $P \leq 0,05\%$ le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, ledit acier ayant une structure bainito-martensitique pouvant contenir jusqu'à 5% de ferrite, ainsi qu'un procédé de fabrication de bandes de cet acier.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
19 août 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/070064 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : C21D 8/02,
C22C 38/28, 38/04(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000058(22) Date de dépôt international :
14 janvier 2004 (14.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/00371 15 janvier 2003 (15.01.2003) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : USI-
NOR [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*) : SEUX,
Mireille [FR/FR]; avenue Lucien Cohen, 3, lotisse-
ment les Cigales, F-13430 Ayguères (FR). ISSARTEL,
Christophe [FR/FR]; 15, avenue J.Imbert, Résidence
Isabelle, F-13200 Arles (FR). ROUMEGOUX, Fabienne
[FR/FR]; 3, avenue Felix Ziem, F-13500 Martigues (FR).(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR-PI, Im-
meuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense
Cedex (FR).(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,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 16 septembre 2004*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: ULTRAHIGH STRENGTH HOT-ROLLED STEEL AND METHOD OF PRODUCING BANDS

(54) Titre : ACIER LAMINE A CHAUD A TRES HAUTE RESISTANCE ET PROCEDE DE FABRICATION DE BANDES

(57) Abstract: The invention relates to ultrahigh strength hot-rolled steel having a chemical composition consisting of, by weight: 0.05 % = C = 0.1 %, 0.7 % = Mn = 1.1 %, 0.5 % = Cr = 1 %, 0.05 % = Si = 0.3 %, 0.05 % = Ti = 0.1 %, Al = 0.07, S = 0.03 %, P = 0.05, the remainder comprising iron and impurities resulting from the production thereof. Moreover, the inventive steel has a bainitic-martensitic structure which can contain up to 5 % ferrite. The invention also relates to a method of producing bands of said steel.

(57) Abrégé : L'invention concerne un acier laminé à chaud à très haute résistance, dont la composition chimique comprend, en poids 0,05% ≤ C ≤ 0,1 0,7% ≤ Mn ≤ 1, 1% 0,5% ≤ Cr ≤ 1, 0% 0,05% ≤ Si ≤ 0,3% 0, 05 ≤ Ti < 0,1 Al ≤ 0,07 S ≤ 0,03% P ≤ 0,05% le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, ledit acier ayant une structure bainito-martensitique pouvant contenir jusqu'à 5% de ferrite, ainsi qu'un procédé de fabrication de bandes de cet acier.



WO 2004/070064 A3

ACIER LAMINE A CHAUD A TRES HAUTE RESISTANCE ET PROCEDE DE FABRICATION DE BANDES

5

La présente invention concerne un acier laminé à chaud à très haute résistance, et un procédé de fabrication de bandes de cet acier, dont la structure est bainito-martensitique et peut contenir jusqu'à 5% de ferrite.

Les aciers à très haute résistance ont été développés ces dernières années, notamment afin de répondre aux besoins spécifiques de l'industrie automobile, qui sont en particulier la réduction du poids et donc de l'épaisseur des pièces, et l'amélioration de la sécurité qui passe par l'augmentation de la résistance à la fatigue et de la tenue aux chocs des pièces. Ces améliorations ne doivent en outre pas détériorer l'aptitude à la mise en forme des tôles utilisées pour la fabrication des pièces.

Cette aptitude à la mise en forme suppose que l'acier présente un allongement A important ($> 10\%$) ainsi qu'un rapport de la limite d'élasticité E sur la résistance à la traction R_m ayant une valeur basse.

L'amélioration de la tenue aux chocs des pièces mises en forme peut être réalisée de différentes façons et, en particulier, en utilisant des aciers possédant d'une part un allongement A important et, d'autre part, un rapport E/R_m ayant une valeur basse, ce qui permet après mise en forme et grâce à la capacité de consolidation de l'acier d'augmenter sa limite d'élasticité.

La tenue en fatigue des pièces définit leur durée de vie en fonction des contraintes subies, et peut être améliorée en augmentant la résistance à la traction R_m de l'acier. Mais, l'augmentation de la résistance détériore l'aptitude à la mise en forme de l'acier, limitant ainsi les pièces réalisables, en particulier en ce qui concerne leur épaisseur.

Par acier à très haute résistance, on désigne dans le cadre de la présente invention, un acier dont la résistance à la traction R_m est supérieure à 800 MPa.

On connaît une première famille d'aciers à très haute résistance, qui sont des aciers contenant des proportions élevées de carbone (plus de 0,1%) et de manganèse (plus de 1,2%) et dont la structure est entièrement martensitique. Ils présentent une résistance de plus de 1000 MPa, obtenue
5 par un traitement thermique de trempe, mais ont un allongement A de moins de 8% ce qui interdit toute mise en forme.

Une deuxième famille d'aciers à très haute résistance est constituée d'aciers dits dual phase, à structure comprenant environ 10% de ferrite et 90% de martensite. Ces aciers présentent une très bonne formabilité, mais
10 des niveaux de résistance ne dépassant pas 800 MPa.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des aciers de l'art antérieur en proposant un acier laminé à chaud à très haute résistance, apte à la mise en forme, et présentant une tenue en fatigue et une tenue aux chocs améliorées.

15 A cet effet, l'invention a pour premier objet un acier laminé à chaud à très haute résistance, caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids :

$$0,05\% \leq C \leq 0,1\%$$

$$0,7\% \leq Mn \leq 1,1\%$$

$$20 \quad 0,5\% \leq Cr \leq 1,0\%$$

$$0,05\% \leq Si \leq 0,3\%$$

$$0,05 \leq Ti \leq 0,1\%$$

$$Al \leq 0,07$$

$$S \leq 0,03\%$$

$$P \leq 0,05\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration,
25 ledit acier ayant une structure bainito-martensitique pouvant contenir jusqu'à 5% de ferrite.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition chimique comprend en outre, en poids :

$$\begin{aligned}
 &0,08\% \leq C \leq 0,09\% \\
 &0,8\% \leq Mn \leq 1,0\% \\
 5 \quad &0,6\% \leq Cr \leq 0,9\% \\
 &0,2\% \leq Si \leq 0,3\% \\
 &0,05\% \leq Ti \leq 0,09\% \\
 &Al \leq 0,07 \\
 &S \leq 0,03\% \\
 &P \leq 0,05\%
 \end{aligned}$$

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

10 Dans un autre mode de réalisation préféré, la structure de l'acier selon l'invention est constituée de 70 à 90% de bainite, de 10 à 30% de martensite et de 0 à 5% de ferrite, et de façon plus particulièrement préférée, de 70 à 85% de bainite, de 15 à 30% de martensite et de 0 à 5% de ferrite.

L'acier selon l'invention peut également comprendre les
15 caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- une résistance à la traction R_m supérieure ou égale à 950 MPa,
- un allongement à la rupture A supérieur ou égal à 10%,
- une limite d'élasticité E supérieure ou égale à 680 MPa,
- un rapport E/R_m inférieur à 0,8.

20 L'invention a également pour deuxième objet un procédé de fabrication d'une bande d'acier laminé à chaud à très haute résistance selon l'invention, dans lequel on lamine à chaud une brame dont la composition comprend :

$$\begin{aligned}
 &0,05\% \leq C \leq 0,1\% \\
 &0,7\% \leq Mn \leq 1,1\% \\
 25 \quad &0,5\% \leq Cr \leq 1,0\% \\
 &0,05\% \leq Si \leq 0,3\% \\
 &0,05 \leq Ti \leq 0,1\% \\
 &Al \leq 0,07\% \\
 &S \leq 0,03\% \\
 &P \leq 0,05\%
 \end{aligned}$$

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

la température de laminage étant inférieure à 950°C, puis on fait refroidir la bande ainsi obtenue jusqu'à une température inférieure ou égale à 400°C, en maintenant une vitesse de refroidissement supérieure à 50°C/s entre 800 et 700°C, puis on bobine ladite bande à une température de bobinage inférieure ou égale à 250°C.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de la brame est la suivante :

$$\begin{aligned} 0,08\% &\leq C \leq 0,09\% \\ 0,8\% &\leq Mn \leq 1,0\% \\ 0,6\% &\leq Cr \leq 0,9\% \\ 0,2\% &\leq Si \leq 0,3\% \\ 0,05\% &\leq Ti \leq 0,09\% \\ Al &\leq 0,07\% \\ S &\leq 0,03\% \\ P &\leq 0,05\% \end{aligned}$$

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

Dans un autre mode de réalisation préféré, la bande d'acier laminé à chaud est revêtue de zinc ou d'un alliage de zinc, par immersion dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc fondu, à l'issue du bobinage et après avoir été débobinée, puis recuite.

Le procédé selon l'invention consiste tout d'abord à laminier à chaud une brame de composition spécifique, afin d'obtenir une structure homogène. La température de laminage est inférieure à 950°C, et de préférence inférieure à 900°C.

A l'issue du laminage, on fait refroidir la bande ainsi obtenue jusqu'à une température inférieure ou égale à 400°C, en maintenant une vitesse de refroidissement supérieure à 50°C/s entre 800 et 700°C. Ce refroidissement rapide est effectué de telle sorte que l'on forme moins de 5% de ferrite, dont on ne souhaite pas la présence, car le titane précipiterait préférentiellement dans cette phase. Cette vitesse de refroidissement est de préférence comprise entre 50°C/s et 200°C/s.

Le procédé consiste ensuite à bobiner la bande à une température de bobinage inférieure ou égale à 250°C. On limite la température de cette étape

afin d'éviter de provoquer un revenu de la martensite, qui diminuerait la résistance mécanique et ferait remonter la limite élastique, d'ou un mauvais ratio E/Rm.

La composition selon l'invention comprend du carbone à une teneur
5 comprise entre 0,05% et 0,100%. Cet élément est essentiel à l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques, mais ne doit pas être présent en trop grande quantité, car il pourrait générer des ségrégations. Une teneur en carbone inférieure à 0,100 permet notamment d'avoir une bonne soudabilité, et une amélioration des propriétés de mise en forme et de limite d'endurance.

10 Elle comprend également du manganèse à une teneur comprise entre 0,7% et 1,1%. Le manganèse améliore la limite d'élasticité de l'acier tout en réduisant fortement sa ductilité, ce pour quoi on limite sa teneur. Une teneur inférieure à 1,1% permet également d'éviter toute ségrégation lors de la coulée continue.

15 La composition comprend également du chrome à une teneur comprise entre 0,50% et 1,0%. Une teneur minimale de 0,50% permet de favoriser l'apparition de la bainite dans la microstructure. On limite cependant sa teneur à 1,0% car une teneur élevée en chrome favoriserait l'augmentation de la quantité de ferrite formée au-delà de 5%, en raison de son caractère
20 alphagène.

La composition comprend également du silicium à une teneur comprise entre 0,05% et 0,3%. Il améliore fortement la limite d'élasticité de l'acier tout en réduisant faiblement sa ductilité et en détériorant sa revêtabilité, ce qui explique pourquoi on limite sa teneur.

25 La composition comprend également du titane à une teneur comprise entre 0,05 et 0,1%. Cet élément permet d'accroître notablement les caractéristiques mécaniques par un phénomène de précipitation au cours du laminage et du refroidissement. Il n'augmente pas la dureté à chaud du fait de sa teneur modérée. On limite sa teneur à 0,1% pour éviter de dégrader les
30 propriétés de résistance au choc, la dureté à chaud, ainsi que l'aptitude au pliage.

La composition peut également comprendre du phosphore à une teneur inférieure à 0,05%, car au-delà il pourrait poser des problèmes de

ségrégation lors de la coulée continue.

La composition comprend également de l'aluminium à une teneur comprise inférieure à 0,07%, qui intervient lors du calmage de l'acier lors de son élaboration à l'aciérie.

5 Exemples

A titre d'exemple non limitatif, et afin de mieux illustrer l'invention, une nuance d'acier a été élaborée. Sa composition est donnée dans le tableau suivant :

	C	Mn	Cr	Si	Ti	S	P	Al
A	0,078	0,95	0,79	0,233	0,094	0,001	0,038	0,048

10

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

Abréviations employées

- 15 Rm : résistance à la traction en MPa,
 Rp0,2 : limite d'élasticité en MPa,
 A : allongement, mesuré en %

20 A partir de la nuance A, on a préparé trois échantillons, en les laminant à 860°C, puis en les soumettant à des chemins thermo-mécaniques différents. On a fait varier les vitesses de refroidissement entre 800 et 700°C, ainsi que la température de bobinage, afin de mettre en évidence les différences de structure obtenues.

25 On mesure ensuite les caractéristiques mécaniques des aciers obtenus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Essai	V ₈₀₀₋₇₀₀ (°C)	T bob (°C)	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	E/Rm	A%
1*	57	200	995	690	0,7	14
2	42	200	780	635	0,8	14
3	20	400	800	705	0,9	-

* selon l'invention.

La microstructure de l'essai 1, conforme à l'invention, est bainito-martensitique, tandis que la microstructure des essais 2 et 3 est ferrito-bainitique.

5 On constate qu'une vitesse de refroidissement entre 800 et 700°C inférieure à 50°C/s, induit une présence de ferrite dans une proportion supérieure à 5%. Le titane va alors précipiter dans cette ferrite, ce qui ne permet plus d'obtenir le niveau de caractéristiques mécaniques recherché, en particulier un Rm élevé.

10 Par ailleurs, une température de bobinage supérieure à 250°C, associée à une vitesse de refroidissement entre 800 et 700°C inférieure à 50°C/s, augmente la limite d'élasticité sans augmenter la résistance mécanique. Le rapport E/Rm est donc trop élevé.

Enfin, on constate qu'une vitesse de refroidissement entre 800 et
15 700°C supérieure à 50°C/s, associée à une température de bobinage inférieure à 250°C, donne d'excellentes valeurs de résistance mécanique et de limite d'élasticité. La structure essentiellement bainito-martensitique confère au produit un bon ratio E/Rm et un allongement supérieur à 10%.

En outre, l'acier selon l'invention présente une bonne aptitude au
20 revêtement par immersion dans un bain de métal fondu, tel que du zinc ou un alliage de zinc, ou que de l'aluminium ou un de ses alliages.

REVENDECATIONS

1. Acier laminé à chaud à très haute résistance, caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids :

5	$0,05\% \leq C \leq 0,1\%$ $0,7\% \leq Mn \leq 1,1\%$ $0,5\% \leq Cr \leq 1,0\%$ $0,05\% \leq Si \leq 0,3\%$ $0,05 \leq Ti \leq 0,1\%$
10	$Al \leq 0,07$ $S \leq 0,03\%$ $P \leq 0,05\%$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, ledit acier ayant une structure bainito-martensitique pouvant contenir jusqu'à 5% de ferrite.

2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition comprend en outre :

20

$0,08\% \leq C \leq 0,09\%$
 $0,8\% \leq Mn \leq 1,0\%$
 $0,6\% \leq Cr \leq 0,9\%$
 $0,2\% \leq Si \leq 0,3\%$
 $0,05\% \leq Ti \leq 0,09\%$
 $Al \leq 0,07$
 $S \leq 0,03\%$
 $P \leq 0,05\%$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, ledit acier ayant une structure bainito-martensitique pouvant contenir jusqu'à 5% de ferrite.

- 25 3. Acier selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en outre en ce que sa structure est constituée de 70 à 90% de bainite, de 10 à 30% de martensite et de 0 à 5% de ferrite.

4. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une résistance à la traction R_m supérieure ou égale à 950MPa.
5. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente un allongement à la rupture A supérieur ou égal à 10%.
6. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente une limite d'élasticité E supérieure ou égale à 680 MPa.
7. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente un rapport E/R_m inférieur à 0,8.
8. Procédé de fabrication d'une bande d'acier laminé à chaud à très haute résistance selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on lamine à chaud une brame dont la composition comprend :

$$0,05\% \leq C \leq 0,1\%$$

$$0,7\% \leq Mn \leq 1,1\%$$

$$0,5\% \leq Cr \leq 1,0\%$$

$$0,05\% \leq Si \leq 0,3\%$$

$$0,05 \leq Ti \leq 0,1\%$$

$$Al \leq 0,07$$

$$S \leq 0,03\%$$

$$P \leq 0,05\%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la température de laminage étant inférieure à 950°C, puis on fait refroidir la bande ainsi obtenue jusqu'à une température inférieure ou égale à 400°C, en maintenant une vitesse de refroidissement supérieure à 50°C/s entre 800 et 700°C, puis on bobine ladite bande à une température de bobinage inférieure ou égale à 250°C.

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en outre en ce que l'on lamine à chaud une brame dont la composition comprend :

$$0,08\% \leq C \leq 0,09\%$$

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

$$0,6\% \leq Cr \leq 0,9\%$$

$$0,2\% \leq Si \leq 0,3\%$$

$$0,05\% \leq Ti \leq 0,09\%$$

$$\text{Al} \leq 0,07$$

$$\text{S} \leq 0,03\%$$

$$\text{P} \leq 0,05\%$$

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

10. Procédé de fabrication selon l'une ou l'autre des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la bande d'acier laminé à chaud est revêtue de zinc ou d'un alliage de zinc, par immersion dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc fondu, à l'issue dudit bobinage et après avoir été débobinée, puis recuite.