

(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  
4 février 2016 (04.02.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2016/016707 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/18 (2006.01)  
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/38 (2006.01)  
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/40 (2006.01)  
C22C 38/06 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)  
C22C 38/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2015/001273
- (22) Date de dépôt international :  
29 juillet 2015 (29.07.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
PCT/IB2014/001428  
30 juillet 2014 (30.07.2014) IB
- (71) Déposant : ARCELORMITTAL [LU/LU]; 24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 Luxembourg (LU).
- (72) Inventeurs : COBO, Sébastien; 27, rue des Quarres, F-57130 Ancy-Sur-Moselle (FR). PUERTA VELASQUEZ, Juan David; 21, rue des Huliers, F-57000 Metz (FR). BEAUVAIS, Martin; 4, rue Lois Majorelle, F-57535 Marange Silvange (FR). VINCI, Catherine; 40 rue Principale, F-57245 Jury (FR).
- (74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; ArcelorMittal France, Research & Development Intellectual Property, 6 rue Campra - Immeuble Le Cézanne, F-93200 Saint-Denis (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING STEEL SHEETS FOR PRESS HARDENING, AND PARTS OBTAINED BY MEANS OF THIS PROCESS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE TÔLES D'ACIER POUR DURCISSEMENT SOUS PRESSE, ET PIÈCES OBTENUES PAR CE PROCÉDÉ

$$2.6C + \frac{Mn}{5.3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\% \quad (I)$$

$$\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6 \quad (II)$$

$$\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01 \quad (III)$$

(57) Abstract : The invention relates to a rolled steel sheet, for press hardening, the chemical composition of which comprises, the contents being expressed by weight:  $0.24\% \leq C \leq 0.38\%$ ,  $0.40\% \leq Mn \leq 3\%$ ,  $0.10\% \leq Si \leq 0.70\%$ ,  $0.015\% \leq Al \leq 0.070\%$ ,  $0\% \leq Cr \leq 2\%$ ,  $0.25\% \leq Ni \leq 2\%$ ,  $0.015\% \leq Ti \leq 0.10\%$ ,  $0\% \leq Nb \leq 0.060\%$ ,  $0.0005\% \leq B \leq 0.0040\%$ ,  $0.003\% \leq N \leq 0.010\%$ ,  $0.0001\% \leq S \leq 0.005\%$ ,  $0.0001\% \leq P \leq 0.025\%$ , it being understood that the titanium and nitrogen contents satisfy:  $Ti/N > 3.42$ , and that the carbon, manganese, chromium and silicon contents satisfy: formula (I), the chemical composition optionally comprising one or more of the following elements:  $0.05\% \leq Mo \leq 0.65\%$ ,  $0.001\% \leq W \leq 0.30\%$ ,  $0.0005\% \leq Ca \leq 0.005\%$ , the remainder consisting of iron and of unavoidable impurities originating from the production, the sheet containing a nickel content  $Ni_{surf}$  at any point of the steel in the region of the surface of said sheet over a depth  $\Delta$ , such that:  $Ni_{surf} > Ni_{nom}$ ,  $Ni_{nom}$  denoting the nominal nickel content of the steel, and such that,  $Ni_{max}$  denoting the maximum nickel content within  $\Delta$ : formula (II) and such that: formula (III) the depth  $\Delta$  being expressed in micrometres, the  $Ni_{max}$  and  $Ni_{nom}$  contents being expressed as weight percentages.

(57) Abrégé : L'invention concerne une tôle d'acier laminée, pour durcissement sous presse, dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :  $0,24\% \leq C \leq 0,38\%$ ,  $0,40\% \leq Mn \leq 3\%$ ,  $0,10\% \leq Si \leq 0,70\%$ ,  $0,015\% \leq Al \leq 0,070\%$ ,  $0\% \leq Cr$

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/016707 A1



---

$\leq 2\%$ ,  $0,25\% \leq \text{Ni} \leq 2\%$ ,  $0,015\% \leq \text{Ti} \leq 0,10\%$ ,  $0\% \leq \text{Nb} \leq 0,060\%$ ,  $0,0005\% \leq \text{B} \leq 0,0040\%$ ,  $0,003\% \leq \text{N} \leq 0,010\%$ ,  $0,0001\% \leq \text{S} \leq 0,005\%$ ,  $0,0001\% \leq \text{P} \leq 0,025\%$ , étant entendu que les teneurs en titane et en azote satisfont à : formule (I), la composition chimique comprenant optionnellement un ou plusieurs des éléments suivants:  $0,05\% \leq \text{Mo} \leq 0,65\%$ ,  $0,001\% \leq \text{W} \leq 0,30\%$ ,  $0,0005\% \leq \text{Ca} \leq 0,005\%$ , le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables provenant de l'élaboration, la tôle contenant une teneur en nickel  $\text{Ni}_{\text{surf}}$  en tout point de l'acier au voisinage de la surface de ladite tôle sur une profondeur  $\Delta$ , telle que :  $\text{Ni}_{\text{surf}} > \text{Ni}_{\text{nom}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{nom}}$  désignant la teneur nominale en nickel de l'acier, et telle que,  $\text{Ni}_{\text{max}}$  désignant la teneur maximale en nickel au sein de  $\Delta$  : formule (II) et telle que : formule (III) profondeur  $\Delta$  étant exprimée en micromètres, les teneurs  $\text{Ni}_{\text{max}}$  et  $\text{Ni}_{\text{nom}}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

**PROCEDE DE FABRICATION DE TÔLES D'ACIER  
POUR DURCISSEMENT SOUS PRESSE,  
ET PIÈCES OBTENUES PAR CE PROCEDE**

5

L'invention concerne un procédé de fabrication de tôles d'acier destinées à obtenir des pièces à très haute résistance mécanique après durcissement sous presse. On sait que le durcissement par trempe sous presse (ou « press hardening ») consiste à chauffer des flans d'acier à une température suffisante pour obtenir une transformation austénitique, puis à emboutir à 10 chaud les flans en les maintenant au sein de l'outillage de la presse de façon à obtenir des microstructures de trempe. Selon une variante du procédé, un pré-emboutissage à froid peut être effectué préalablement sur les flans avant 15 chauffage et durcissement sous presse. Ces flans peuvent être pré-revêtus, par exemple d'alliage d'aluminium ou de zinc. Dans ce cas, lors du chauffage en four, le pré-revêtement s'allie par diffusion avec le substrat d'acier pour former un composé assurant une protection de la surface de la pièce contre la décarburation et la formation de calamine. Ce composé est apte à la mise 20 en forme à chaud.

Les pièces ainsi obtenues sont notamment utilisées comme éléments de structure dans les véhicules automobiles pour assurer des fonctions d'anti-intrusion ou d'absorption d'énergie. On citera ainsi par exemple à titre d'application les traverses de pare-choc, renforts de portière ou de pied milieu 25 ou les longerons. De telles pièces durcies sous presse peuvent être aussi utilisées par exemple pour la fabrication d'outils ou de pièces de machines agricoles.

Selon la composition de l'acier et la vitesse de refroidissement obtenue dans la presse, la résistance mécanique peut atteindre un niveau plus ou moins 30 élevé. Ainsi, la publication EP2 137 327 divulgue une composition d'acier contenant :  $0,040\% < C < 0,100\%$ ,  $0,80\% < Mn < 2,00\%$ ,  $Si < 0,30\%$ ,  $S < 0,005\%$ ,  $P < 0,030\%$ ,  $0,010\% \leq Al \leq 0,070\%$ ,  $0,015\% < Nb < 0,100\%$ ,  $0,030\% \leq Ti \leq 0,080\%$ ,  $N < 0,009\%$ , Cu, Ni, Mo  $< 0,100\%$ , Ca  $< 0,006\%$ , qui permet d'obtenir une

résistance mécanique en traction  $R_m$  après durcissement sous presse supérieure à 500 MPa.

L'obtention de niveaux de résistance plus élevés est divulguée par la publication FR2780984 : une tôle d'acier contenant 0,15%<C<0,5%, 0,5%  
5 <Mn<3%, 0,1%< Si<0,5%, 0,01%<Cr<1%, Ti<0,2%, Al et P<0,1%, S<0,05%,  
0,0005%<B<0,08%, permet d'obtenir une résistance  $R_m$  supérieure à 1000,  
voire 1500 MPa.

De tels niveaux de résistance sont satisfaisants pour de nombreuses applications. Cependant, les exigences de réduction de la consommation  
10 d'énergie des véhicules automobiles poussent à rechercher un allègement des véhicules encore accru grâce à l'utilisation de pièces dont le niveau de résistance mécanique serait encore plus élevé, c'est-à-dire dont la résistance  $R_m$  serait supérieure à 1800 MPa. Comme certaines pièces sont peintes et subissent un cycle de cuisson de la peinture, cette valeur devrait être atteinte  
15 avec ou sans traitement thermique de cuisson.

Or un tel niveau de résistance est généralement associé à une microstructure totalement ou très majoritairement martensitique. Il est connu que ce type de microstructure présente une moindre résistance à la fissuration différée : après durcissement à la presse, les pièces fabriquées peuvent être en effet  
20 susceptibles de fissurer ou de rompre après un certain délai, sous la conjonction de trois facteurs :

- une microstructure majoritairement martensitique
- une quantité d'hydrogène diffusible suffisante. Celui-ci peut être introduit lors du chauffage des flans en four avant l'étape d'emboutissage à chaud  
25 et de durcissement sous presse : en effet, la vapeur d'eau présente dans le four peut se décomposer et être adsorbée à la surface du flan.
- la présence de contraintes, appliquées ou résiduelles, d'un niveau suffisant.

Afin de résoudre le problème de la fissuration différée, il a été proposé de  
30 contrôler de manière rigoureuse l'atmosphère des fours de réchauffage et les conditions de découpe des flans de façon à minimiser le niveau de contraintes. Il a également été proposé d'effectuer des post-traitements thermiques sur les pièces embouties à chaud, de façon à réaliser un

dégazage de l'hydrogène. Ces opérations sont cependant contraignantes pour l'industrie qui souhaite disposer d'un matériau lui permettant d'éviter ce risque et de s'affranchir de ces contraintes et de ces coûts supplémentaires.

Il a également été proposé de déposer à la surface de la tôle d'acier des revêtements spécifiques permettant de diminuer l'adsorption l'hydrogène. On  
5 recherche cependant un procédé plus simple permettant d'offrir une résistance à la fissuration différée équivalente.

On recherche donc un procédé de fabrication de pièces qui permettrait d'obtenir simultanément une très haute résistance mécanique  $R_m$ , et une  
10 résistance élevée à la fissuration différée après durcissement sous presse, objectifs a priori difficiles à concilier.

D'autre part, on sait que des compositions d'acier plus riches en éléments trempants et/ou durcissants (C, Mn, Cr, Mo...) conduisent à l'obtention de tôles laminées à chaud avec une dureté plus élevée. Or cette augmentation  
15 de dureté est un frein à l'obtention de tôles laminées à froid dans une large gamme d'épaisseur, compte tenu de la puissance limitée de certains laminoirs à froid. Un niveau trop élevé de résistance au stade de la tôle laminée à chaud ne permet donc pas d'obtenir des tôles laminées à froid de très fine épaisseur. On recherche donc un procédé permettant de disposer  
20 d'une large gamme d'épaisseur en tôle laminée à froid.

Par ailleurs, la présence d'éléments trempants et/ou durcissants en plus grande quantité, peut avoir des conséquences lors du traitement thermomécanique de fabrication puisqu'une variation éventuelle de certains paramètres (température de fin de laminage, température de bobinage,  
25 variation de vitesse de refroidissement dans le sens de la largeur de la bande laminée) peut conduire à une variation des propriétés mécaniques au sein de la tôle. On recherche donc une composition d'acier peu sensible à une variation de certains paramètres de fabrication, de façon à fabriquer une tôle présentant une bonne homogénéité de propriétés mécaniques.

30 On recherche également une composition d'acier pouvant être revêtue aisément, notamment au trempé, de façon à ce que la tôle puisse être disponible sous différentes formes : non revêtue, ou revêtue d'alliage d'aluminium ou d'alliage de zinc, selon le souhait de l'utilisateur final.

On recherche également un procédé permettant de disposer d'une tôle qui présenterait une bonne aptitude à la découpe mécanique lors de l'étape permettant d'obtenir des flans destinés au durcissement sous presse, c'est-à-dire dont la résistance mécanique ne serait pas trop élevée à ce stade, afin d'éviter une dégradation des outils de découpes ou de poinçonnage.

La présente invention a pour but de résoudre l'ensemble des problèmes évoqués ci-dessus au moyen d'un procédé de fabrication économique.

De façon surprenante, les inventeurs ont mis en évidence que ces problèmes étaient résolus en approvisionnant une tôle de la composition détaillée ci-dessous, cette tôle présentant en outre la caractéristique de présenter un enrichissement spécifique en nickel au voisinage de sa surface.

Dans ce but, l'invention a pour objet une tôle d'acier laminée, pour durcissement sous presse, dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :  $0,24\% \leq C \leq 0,38\%$ ,  $0,40\% \leq Mn \leq 3\%$ ,  $0,10\% \leq Si \leq 0,70\%$ ,  $0,015\% \leq Al \leq 0,070\%$ ,  $0\% \leq Cr \leq 2\%$ ,  $0,25\% \leq Ni \leq 2\%$ ,  $0,015\% \leq Ti \leq 0,10\%$ ,  $0\% \leq Nb \leq 0,060\%$ ,  $0,0005\% \leq B \leq 0,0040\%$ ,  $0,003\% \leq N \leq 0,010\%$ ,  $0,0001\% \leq S \leq 0,005\%$ ,  $0,0001\% \leq P \leq 0,025\%$ , étant entendu que les teneurs en titane et en azote satisfont à :  $Ti/N > 3,42$ , et que les teneurs en carbone, manganèse, chrome et silicium satisfont à :  $2.6C + \frac{Mn}{5.3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$ , la

composition chimique comprenant optionnellement un ou plusieurs des éléments suivants:  $0,05\% \leq Mo \leq 0,65\%$ ,  $0,001\% \leq W \leq 0,30\%$ ,  $0,0005\% \leq Ca \leq 0,005\%$ , le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables provenant de l'élaboration, la tôle contenant une teneur en nickel  $Ni_{surf}$  en tout point de l'acier au voisinage de la surface de ladite tôle sur une profondeur  $\Delta$ , telle que :  $Ni_{surf} > Ni_{nom}$ ,  $Ni_{nom}$  désignant la teneur nominale en nickel de l'acier, et telle que,  $Ni_{max}$  désignant la teneur maximale en nickel au sein de

$\Delta$  :  $\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6$ , et telle que :  $\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01$ , la profondeur

$\Delta$  étant exprimée en micromètres, les teneurs  $Ni_{max}$  et  $Ni_{nom}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

Selon un premier mode, la composition de la tôle comprend, en poids :  $0,32\% \leq C \leq 0,36\%$ ,  $0,40\% \leq Mn \leq 0,80\%$ ,  $0,05\% \leq Cr \leq 1,20\%$ .

Selon un second mode, la composition de la tôle comprend, en poids :  $0,24\% \leq C \leq 0,28\%$ ,  $1,50\% \leq Mn \leq 3\%$ .

La teneur en silicium de la tôle est préférentiellement telle que:  $0,50\% \leq Si \leq 0,60\%$ .

5 Selon un mode particulier, la composition comprend, en poids :  $0,30\% \leq Cr \leq 0,50\%$ .

A titre préférentiel, la composition de la tôle comprend, en poids :  $0,30\% \leq Ni \leq 1,20\%$ , et très préférentiellement :  $0,30\% \leq Ni \leq 0,50\%$ .

La teneur en titane est préférentiellement telle que :  $0,020\% \leq Ti$ .

10 La composition de la tôle comprend avantageusement :  $0,020\% \leq Ti \leq 0,040\%$ .

Selon un mode préféré, la composition comprend, en poids :  $0,15\% \leq Mo \leq 0,25\%$ .

15 La composition comprend, en poids, préférentiellement :  $0,010\% \leq Nb \leq 0,060\%$ , et très préférentiellement :  $0,030\% \leq Nb \leq 0,050\%$ .

Selon un mode particulier, la composition comprend, en poids :  $0,50\% \leq Mn \leq 0,70\%$ .

Avantageusement, la microstructure de la tôle d'acier est ferrito-perlitique.

Selon un mode préférentiel, la tôle d'acier est une tôle laminée à chaud.

20 A titre préféré, la tôle est une tôle laminée à froid et recuite.

Selon un mode particulier, la tôle d'acier est pré-revêtue d'une couche métallique d'aluminium ou d'alliage d'aluminium ou à base d'aluminium.

Selon un autre mode particulier, la tôle d'acier est pré-revêtue d'une couche métallique de zinc ou d'alliage de zinc ou à base de zinc.

25 Selon un autre mode, la tôle d'acier est pré-revêtue d'une couche ou de plusieurs couches d'alliages intermétalliques contenant de l'aluminium et du fer, et éventuellement du silicium, le pré-revêtement ne contenant pas d'aluminium libre, de phase  $\tau_5$  du type  $Fe_3Si_2Al_{12}$ , et  $\tau_6$  du type  $Fe_2Si_2Al_9$ .

30 L'invention a également pour objet une pièce obtenue par durcissement sous presse d'une tôle d'acier de composition selon l'un quelconque des modes ci-dessus, de structure martensitique ou martensito-bainitique.

A titre préféré, la pièce durcie sous presse contient une teneur nominale en nickel  $Ni_{nom}$ , et est caractérisée en ce que la teneur en nickel  $Ni_{surf}$  dans

l'acier au voisinage de la surface est supérieure à  $Ni_{nom}$  sur une profondeur  $\Delta$ , et en ce que,  $Ni_{max}$  désignant la teneur maximale en nickel au sein de  $\Delta$

$$\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6, \text{ et en ce que : } \frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01, \text{ la profondeur } \Delta$$

étant exprimée en micromètres, les teneurs  $Ni_{max}$  et  $Ni_{nom}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

La pièce durcie sous presse possède avantageusement une résistance mécanique  $R_m$  supérieure ou égale à 1800 MPa.

Selon un mode préférentiel, la pièce durcie sous presse est revêtue d'un alliage d'aluminium ou à base d'aluminium, ou d'un alliage de zinc ou à base de zinc résultant de la diffusion entre le substrat d'acier et le pré-revêtement, lors du traitement thermique de durcissement sous presse.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle d'acier laminée à chaud, comportant les étapes successives selon lesquelles on coule un demi-produit de composition chimique selon l'un des modes présentés ci-dessus, puis on le réchauffe à une température comprise entre 1250 et 1300°C pendant une durée de maintien à cette température comprise entre 20 et 45 minutes. On lamine à chaud le-demi produit jusqu'à une température de fin de laminage TFL comprise entre 825 et 950 °C, pour obtenir une tôle laminée à chaud, puis on bobine la tôle laminée à chaud à une température comprise entre 500 et 750°C, pour obtenir une laminée à chaud et bobinée, puis on décape la couche d'oxyde formée lors des étapes précédentes.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid et recuite, caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes successives selon lesquelles on approvisionne une tôle laminée à chaud, bobinée et décapée, fabriquée par le procédé décrit ci-dessus puis on lamine à froid cette tôle laminée à chaud, bobinée et décapée, pour obtenir une tôle laminée à froid. On recuit ensuite cette tôle laminée à froid à une température comprise entre 740 et 820°C pour obtenir une tôle laminée à froid et recuite.

Selon un mode avantageux, on approvisionne une tôle laminée fabriquée selon l'un des procédés ci-dessus, puis on effectue un pré-revêtement en continu au trempé, le pré-revêtement étant de l'aluminium ou un alliage

d'aluminium ou à base d'aluminium, ou du zinc ou un alliage de zinc ou à base de zinc.

Avantageusement, l'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle pré-revêtue et pré-alliée, selon lequel on approvisionne une tôle laminée selon l'un des procédés ci-dessus, puis on effectue un pré-  
5 revêtement en continu au trempé d'un alliage d'aluminium ou à base d'aluminium, puis on effectue un pré-traitement thermique de la tôle pré-revêtue à une température  $\theta_1$  comprise entre 620 et 680°C pendant une durée de maintien  $t_1$  comprise entre 6 et 15 heures, de façon à ce que le pré-  
10 revêtement ne contienne plus d'aluminium libre, de phase  $\tau_5$  du type  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ , et  $\tau_6$  du type  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , et de façon à ne pas provoquer de transformation austénitique dans le substrat d'acier, le pré-traitement étant réalisé en four sous atmosphère d'hydrogène et d'azote.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication, d'une pièce  
15 durcie sous presse, comportant les étapes successives selon lesquelles on approvisionne une tôle fabriquée par un procédé selon l'un quelconque des modes ci-dessus, puis on découpe ladite tôle pour obtenir un flan, puis on effectue optionnellement une étape de déformation par emboutissage à froid du flan. On chauffe le flan à une température comprise entre 810 et 950°C  
20 pour obtenir une structure totalement austénitique dans l'acier puis on transfère le flan au sein d'une presse. On emboutit à chaud le flan pour obtenir une pièce, puis on maintient celle-ci au sein de la presse pour obtenir un durcissement par transformation martensitique de la structure austénitique.

25 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une pièce durcie sous presse comportant les caractéristiques exposées ci-dessus, ou fabriquée selon le procédé exposé ci-dessus, pour la fabrication de pièces de structure ou de renfort pour véhicules automobiles.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous donnée à titre d'exemple et faite en référence aux figures jointes suivantes :

La figure 1 présente schématiquement la variation de la teneur en nickel au voisinage de la surface de tôles ou de pièces durcies sous presse, et illustre certains paramètres définissant l'invention :  $Ni_{max}$ ,  $Ni_{surf}$ ,  $Ni_{nom}$ ,  $\Delta$ .

La figure 2 présente la résistance mécanique de pièces embouties à chaud et durcies sous presse, en fonction d'un paramètre combinant les teneurs en C, Mn, Cr et Si, des tôles.

La figure 3 présente la teneur en hydrogène diffusible, mesurée sur pièces embouties à chaud et durcies sous presse, en fonction d'un paramètre exprimant la teneur globale en nickel au voisinage de la surface des tôles.

La figure 4 présente la teneur en hydrogène diffusible mesurée sur pièces embouties à chaud et durcies sous presse, en fonction de l'intensité d'enrichissement en nickel dans la couche superficielle des tôles.

La figure 5 présente la variation de la teneur en nickel au voisinage de la surface de tôles de différentes compositions.

La figure 6 présente la variation de la teneur en nickel au voisinage de la surface de tôles de composition identique, ayant subi deux modes de préparation de la surface avant durcissement sous presse.

La figure 7 présente la variation de la teneur en hydrogène diffusible en fonction de l'intensité d'enrichissement en nickel dans la couche superficielle, pour des tôles ayant subi deux modes de préparation de la surface avant durcissement sous presse.

Les figures 8 et 9 présentent les structures de tôles laminées à chaud selon l'invention.

L'épaisseur de la tôle d'acier mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est comprise préférentiellement entre 0,5 et 4 mm, gamme d'épaisseur utilisée notamment dans la fabrication de pièces structurales ou de renfort pour l'industrie automobile. Celle-ci peut être obtenue par laminage à chaud ou faire l'objet d'un laminage à froid ultérieur et d'un recuit. Cette gamme d'épaisseur est adaptée aux outils industriels de durcissement sous presse, en particulier aux presses d'emboutissage à chaud.

Avantageusement, l'acier contient les éléments suivants, la composition étant exprimée en poids :

- une teneur en carbone comprise entre 0,24 et 0,38%. Cet élément joue un grand rôle sur la trempabilité et sur la résistance mécanique obtenue après le refroidissement qui suit le traitement d'austénitisation. Au-dessous d'une teneur de 0,24% en poids, le niveau de résistance mécanique de 1800 MPa ne peut pas être atteint après durcissement par trempe sous presse, sans addition supplémentaire d'éléments coûteux. Au-delà d'une teneur de 0,38% en poids, le risque de fissuration différée est accru, et la température de transition ductile/fragile, mesurée à partir d'essais de flexion entaillée de type Charpy, devient supérieure à -40°C, ce qui traduit d'une diminution trop importante de la ténacité.

Une teneur en carbone comprise entre 0,32 et 0,36% en poids, permet d'obtenir les propriétés visées de façon stable, maintenant la soudabilité à un niveau satisfaisant et limitant les coûts de production.

L'aptitude au soudage par points est particulièrement bonne lorsque la teneur en carbone est comprise entre 0,24 et 0,28%.

Comme on le verra plus loin, la teneur en carbone doit être également définie en conjonction avec les teneurs en manganèse, chrome et silicium.

- outre son rôle de désoxydant, le manganèse joue un rôle sur la trempabilité : sa teneur doit être supérieure à 0,40% en poids pour obtenir une température  $M_s$  de début de transformation (austénite → martensite) lors du refroidissement sous presse, suffisamment basse, ce qui permet d'accroître la résistance  $R_m$ . La limitation de la teneur en manganèse à 3% permet d'obtenir une résistance accrue à la fissuration différée. En effet, le manganèse ségrège aux joints de grains austénitiques et accroît le risque de rupture intergranulaire en présence d'hydrogène. D'autre part, comme on l'expliquera plus loin, la résistance à la fissuration différée provient notamment de la présence d'une couche superficielle enrichie en nickel. Sans vouloir être lié par une théorie, on pense que lorsque la teneur en manganèse est excessive, il se forme une couche d'oxydes épaisse lors du réchauffage des brames, si bien que le nickel n'a pas le temps de diffuser suffisamment pour se situer sous cette couche d'oxydes de fer et de manganèse.

La teneur en manganèse est définie préférentiellement conjointement avec la teneur en carbone, éventuellement en chrome :

- lorsque la teneur en carbone est comprise entre 0,32 et 0,36% en poids, une teneur en Mn comprise entre 0,40 et 0,80% et une teneur en chrome comprise entre 0,05 et 1,20%, permettent d'obtenir simultanément une excellente résistance à la fissuration différée grâce à la présence d'une couche superficielle enrichie en nickel particulièrement efficace, et une très bonne aptitude au découpage mécanique des tôles. La teneur en Mn est idéalement comprise entre 0,50 et 0,70% pour concilier l'obtention d'une résistance mécanique élevée et d'une résistance à la fissuration différée.
- lorsque la teneur en carbone est comprise entre 0,24 et 0,28%, en association avec une teneur en manganèse comprise entre 1,50 et 3%, l'aptitude au soudage par points est particulièrement bonne.

Ces gammes de composition permettent d'obtenir une température  $M_s$  de début de transformation au refroidissement (austénite→martensite) comprise entre 320 et 370°C environ, ce qui permet de garantir que les pièces durcies à chaud présentent une résistance suffisamment élevée.

- la teneur en silicium de l'acier doit être comprise entre 0,10 et 0,70 % en poids : une teneur en silicium supérieure à 0,10% permet d'obtenir un durcissement supplémentaire et contribue à la désoxydation de l'acier liquide. Sa teneur doit être cependant limitée à 0,70% pour éviter la formation excessive d'oxydes superficiels lors des étapes de réchauffage et/ou de recuit, et pour ne pas nuire à la revêtabilité au trempé.

La teneur en silicium est préférentiellement supérieure à 0,50% afin d'éviter un adoucissement de la martensite fraîche, qui peut intervenir lorsque la pièce est maintenue dans l'outillage de la presse après la transformation martensitique. La teneur en silicium est préférentiellement inférieure à 0,60% de façon à ce que la température de transformation au chauffage  $Ac_3$  (ferrite+perlite → austénite) ne soit pas trop élevée. Dans le cas contraire, ceci oblige à réchauffer les flans avant emboutissage à chaud à plus haute température, ce qui nuit à la productivité du procédé.

- en quantité supérieure ou égale à 0,015%, l'aluminium est un élément favorisant la désoxydation dans le métal liquide lors de l'élaboration, et la

précipitation de l'azote. Lorsque sa teneur est supérieure à 0,070% il peut se former des aluminates grossiers lors de l'élaboration qui tendent à diminuer la ductilité. De façon optimale, sa teneur est comprise entre 0,020 et 0,060%.

- le chrome augmente la trempabilité et contribue à l'obtention de Rm au niveau souhaité après le durcissement sous presse. Au delà d'une teneur égale à 2% en poids, l'effet du chrome sur l'homogénéité des propriétés mécaniques dans la pièce durcie sous presse est saturé. En quantité préférentiellement comprise entre 0,05 et 1,20%, cet élément contribue à l'augmentation de la résistance. Préférentiellement, une addition de chrome comprise entre 0,30 et 0,50% permet d'obtenir les effets recherchés sur la résistance mécanique et la fissuration différée, en limitant les coûts d'addition. Lorsque la teneur en manganèse est suffisante, c'est-à-dire comprise entre 1,50% et 3%Mn, on considère que l'addition de chrome est optionnelle, la trempabilité obtenue grâce au manganèse, étant considéré comme suffisante.

Outre les conditions sur chacun des éléments C, Mn, Cr, Si définies ci-dessus, les inventeurs ont mis en évidence que ces éléments devaient être spécifiés de façon conjointe : en effet, la figure 2 illustre la résistance mécanique de flans durcis sous presse, pour différentes compositions d'acier avec des teneurs variables en carbone (entre 0,22 et 0,36%), en manganèse (entre 0,4 et 2,6%), en chrome (entre 0 et 1,3%) et en silicium (entre 0,1 et

$$0,72\%), \text{ en fonction du paramètre } P_1 = 2.6C + \frac{Mn}{5.3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15}$$

Les données illustrées à la figure 2 sont relatives à des flans chauffés dans le domaine austénitique à une température de 850 ou 900°C maintenus à cette température pendant 150s, puis emboutis à chaud et trempés par maintien dans l'outillage. Dans tous les cas, la structure des pièces obtenues après emboutissage à chaud, est entièrement martensitique. La droite 1 désigne l'enveloppe inférieure des résultats de résistance mécanique. En dépit de la dispersion due à la variété des compositions étudiées, il apparaît qu'une valeur minimale de 1800 MPa est obtenue lorsque le paramètre  $P_1$  est supérieur à 1,1%. Lorsque cette condition est remplie, la température de transformation  $M_s$  lors du refroidissement sous presse est inférieure à 365°C.

Dans ces conditions, la fraction de martensite autorevenue, sous l'effet du maintien dans l'outillage de presse, est extrêmement limitée, de telle sorte que la quantité très élevée de martensite non revenue permet d'obtenir une valeur élevée de résistance mécanique.

5 - Le titane a une forte affinité pour l'azote. Compte tenu de la teneur en azote des aciers de l'invention, la teneur en titane doit être supérieure ou égale à 0,015% de façon à obtenir une précipitation effective. En quantité supérieure à 0,020% en poids, le titane protège le bore de façon à ce que cet élément se trouve sous forme libre pour jouer son plein effet sur la trempabilité. Sa  
10 teneur doit être supérieure à 3,42N, cette quantité étant définie par la stoechiométrie de la précipitation TiN, de façon à éviter la présence d'azote libre. Au-delà de 0,10%, il existe cependant un risque de former dans l'acier liquide, des nitrures de titane grossiers qui jouent un rôle néfaste sur la ténacité. La teneur en titane est comprise préférentiellement entre 0,020 et  
15 0,040%, de façon à former des nitrures fins qui limitent la croissance des grains austénitiques lors du réchauffage des flans avant emboutissage à chaud.

- en quantité supérieure à 0,010% en poids, le niobium forme des carbonitrures de niobium également susceptibles de limiter la croissance des  
20 grains austénitiques lors du réchauffage des flans. Sa teneur doit cependant être limitée à 0,060% en raison de son aptitude à limiter la recristallisation lors du laminage à chaud, ce qui accroît les efforts de laminage et la difficulté de fabrication. Les effets optimaux sont obtenus lorsque la teneur en niobium est comprise entre 0,030 et 0,050%.

25 - en quantité supérieure à 0,0005% en poids, le bore accroît très fortement la trempabilité. En diffusant aux joints de grains austénitiques, il exerce une influence favorable en empêchant la ségrégation intergranulaire du phosphore. Au-delà de 0,0040%, cet effet est saturé.

- une teneur en azote supérieure à 0,003% permet d'obtenir une précipitation  
30 de TiN, de Nb(CN), ou de (Ti,Nb)(CN) mentionnée ci-dessus afin de limiter la croissance du grain austénitique. La teneur doit être cependant limitée à 0,010% de façon à éviter la formation de précipités grossiers.

- à titre optionnel, la tôle peut contenir du molybdène en quantité comprise

entre 0,05 et 0,65% en poids: cet élément forme une co-précipitation avec le niobium et le titane. Ces précipités sont très stables thermiquement, renforçant la limitation de la croissance du grain austénitique au chauffage. Un effet optimal est obtenu pour une teneur en molybdène comprise entre  
5 0,15 et 0,25%.

- A titre optionnel, l'acier peut également comprendre du tungstène en quantité comprise entre 0,001 et 0,30%% en poids. Dans les quantités indiquées, cet élément augmente la trempabilité et l'aptitude au durcissement grâce à la formation de carbures.

10 - A titre optionnel, l'acier peut également contenir du calcium en quantité comprise entre 0,0005 et 0,005% : en se combinant avec l'oxygène et le soufre, le calcium permet d'éviter la formation d'inclusions de grande taille qui sont néfastes pour la ductilité des tôles ou des pièces ainsi fabriquées.

- en quantités excessives, le soufre et le phosphore conduisent à une fragilité  
15 augmentée. C'est pourquoi la teneur pondérale en soufre est limitée à 0,005% de façon à éviter une formation excessive de sulfures. Une teneur en soufre extrêmement basse, c'est-à-dire inférieure à 0,001% est cependant inutilement coûteuse à réaliser dans la mesure où elle n'apporte pas de bénéfice supplémentaire.

20 Pour des raisons similaires, la teneur en phosphore est comprise entre 0,001 et 0,025% en poids. En teneur excessive, cet élément ségrège aux joints de grains austénitique et augmente le risque de fissuration différée par rupture intergranulaire.

- le nickel est un élément important de l'invention : en effet, les inventeurs ont  
25 mis en évidence que cet élément, en quantité comprise entre 0,25% et 2% en poids, réduit très sensiblement la sensibilité à la rupture différée lorsqu'il se trouve concentré en surface de la tôle ou de la pièce sous une forme spécifique :

on se référera pour cela à la figure 1 qui illustre schématiquement certains  
30 paramètres caractéristiques de l'invention : on a porté la variation de la teneur en nickel d'un acier au voisinage de la surface de la tôle, pour laquelle un enrichissement en surface a été noté. Pour des raisons de commodité, seule une des surfaces de la tôle a été représentée, il est entendu que la

description qui suit s'applique également aux autres surfaces de cette tôle. L'acier a une teneur nominale en nickel  $Ni_{nom}$ . Grâce au procédé de fabrication qui sera décrit plus loin, la tôle d'acier est enrichie en nickel au voisinage de sa surface, jusqu'à un maximum  $Ni_{max}$ . Ce maximum  $Ni_{max}$  peut se trouver à la surface de la tôle, comme représenté à la figure 1, ou légèrement sous cette surface, quelques dizaines ou centaines de nanomètres au dessous de celle-ci, sans que cela ne change la description qui suit et les résultats de l'invention. De même, la variation de la teneur en nickel peut ne pas être linéaire comme représenté schématiquement à la figure 1, mais adopter un profil caractéristique résultant de phénomènes de diffusion. Pour autant, la définition des paramètres caractéristiques qui suit, est également valable pour ce type de profil. La zone superficielle enrichie en nickel est donc caractérisée par le fait qu'en tout point, la teneur locale en nickel  $Ni_{surf}$  de l'acier est telle que :  $Ni_{surf} > Ni_{nom}$ . Cette zone enrichie a une profondeur  $\Delta$ .

De façon surprenante, les inventeurs ont mis en évidence qu'une résistance à la fissuration différée est obtenue en considérant deux paramètres  $P_2$  et  $P_3$  caractéristiques de la zone superficielle enrichie, ceux-ci devant satisfaire à des conditions critiques. On définit en premier lieu :

$$P_2 = \frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta)$$

Ce premier paramètre caractérise la teneur globale en nickel dans la couche enrichie  $\Delta$  et correspond à l'aire hachurée illustrée à la figure 1.

Le second paramètre  $P_3$  est défini par :

$$P_3 = \frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta}$$

Ce second paramètre caractérise le gradient moyen de concentration en nickel, c'est-à-dire l'intensité de l'enrichissement au sein de la couche  $\Delta$ .

Les inventeurs ont recherché les conditions qui permettent d'éviter la fissuration différée de pièces à très haute résistance mécanique durcies sous presse. On rappelle que ce procédé est caractérisé par le fait que l'on chauffe des flans d'acier, nus ou pré-revêtus d'un revêtement métallique (aluminium ou d'alliage d'aluminium, zinc ou alliage de zinc), ceux-ci étant ensuite

transférés dans une presse d'emboutissage à chaud. Lors de l'étape de chauffage, la vapeur d'eau éventuellement présente en quantité plus moins importante dans le four est adsorbée à la surface du flan. L'hydrogène issu de la dissociation de l'eau peut être dissous dans le substrat d'acier, austénitique à haute température. L'introduction de l'hydrogène est donc facilitée par une atmosphère de four avec un point de rosée élevé, une température d'austénitisation et une durée de maintien importantes. Lors du refroidissement, la solubilité de l'hydrogène diminue très fortement. Après retour à la température ambiante, le revêtement formé par alliation entre l'éventuel pré-revêtement métallique et le substrat d'acier, forme une barrière pratiquement étanche à la désorption d'hydrogène. Une teneur en hydrogène diffusible importante accroîtra donc les risques de fissuration différée pour un substrat d'acier à structure martensitique. Les inventeurs ont donc recherché des moyens permettant d'abaisser la teneur en hydrogène diffusible sur pièce emboutie à chaud, à un niveau très faible, c'est-à-dire inférieur ou égal à 0,16ppm. Ce niveau permet de garantir une absence de fissuration sur une pièce sollicitée en flexion sous une contrainte égale à celle de la limite d'élasticité du matériau, pendant une durée de 150 heures.

Ils ont mis en évidence que ce résultat est atteint lorsque la surface de la pièce emboutie à chaud, ou celle de la tôle ou du flan avant emboutissage à chaud, présente les caractéristiques spécifiques suivantes :

- la figure 3, établie pour des pièces durcies sous presse de résistance  $R_m$  comprise entre 1800 et 2140 MPa, indique que la teneur en hydrogène diffusible dépend du paramètre  $P_2$  ci-dessus. Une teneur en hydrogène diffusible inférieure à 0,16 ppm est obtenue lorsque  $\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6$ ,

la profondeur  $\Delta$  étant exprimée en micromètres, les teneurs  $Ni_{max}$  et  $Ni_{nom}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

- à la figure 4, relative aux mêmes pièces durcies sous presse, les inventeurs ont également mis en évidence qu'une teneur en hydrogène diffusible inférieure à 0,16 ppm était atteinte lorsque l'enrichissement en nickel dans la couche  $\Delta$ , atteignait une valeur critique par rapport à la teneur nominale  $Ni_{nom}$

, c'est-à-dire lorsque le paramètre  $P_3$  satisfait à :  $\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01$ , les

unités étant les mêmes que pour le paramètre  $P_2$ . Sur la figure 4, on a fait figurer la courbe 2 correspondant à l'enveloppe inférieure des résultats.

Sans vouloir être lié par une théorie, on pense que ces caractéristiques traduisent un effet barrière à la pénétration de l'hydrogène dans la tôle à haute température, notamment par un enrichissement en nickel aux anciens joints de grains austénitiques, qui freine la diffusion de l'hydrogène.

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

10 Le procédé selon l'invention va maintenant être décrit : on coule un demi-produit de composition mentionnée ci-dessus. Ce demi-produit peut être sous forme de brame d'épaisseur comprise typiquement entre 200 et 250mm, ou de brame mince dont l'épaisseur typique est de l'ordre de quelques dizaines de millimètres, ou sous toute autre forme appropriée. Celui-ci est porté à une  
15 température comprise entre 1250 et 1300°C et maintenu dans cet intervalle de température pendant une durée comprise entre 20 et 45 minutes. Par réaction avec l'oxygène de l'atmosphère du four, il se forme, pour la composition de l'acier de l'invention, une couche d'oxyde essentiellement riche en fer et en manganèse, dans laquelle la solubilité du nickel est très  
20 faible, le nickel reste sous forme métallique. En parallèle à la croissance de cette couche d'oxyde, on assiste à une diffusion du nickel vers l'interface entre l'oxyde et le substrat d'acier causant ainsi l'apparition d'une couche enrichie en nickel dans l'acier. A ce stade, l'épaisseur de cette couche dépend en particulier de la teneur en nickel nominale de l'acier, et des  
25 conditions de température et de maintien définies précédemment. Lors du cycle de fabrication ultérieur, cette couche initiale enrichie subit simultanément :

- une diminution d'épaisseur, due aux taux de réduction conférés par les étapes successives de laminage,
- 30 - une augmentation d'épaisseur en raison du séjour de la tôle à haute température lors des étapes successives de fabrication. Cette augmentation

intervient cependant dans des proportions moindres que lors de l'étape de réchauffage des brames.

Un cycle de fabrication d'une tôle laminée à chaud comprend typiquement :

- des étapes de laminage à chaud (dégrossissage, finissage) dans une  
5 gamme de température allant de 1250 à 825°C,
- une étape de bobinage dans une gamme de température allant de 500 à  
750°C.

Les inventeurs ont mis en évidence qu'une variation des paramètres de laminage à chaud et de bobinage, dans les gammes définies par l'invention,  
10 ne modifiaient pas les caractéristiques mécaniques de façon sensible, si bien que le procédé était tolérant à une certaine variation au sein de ces gammes, sans incidence notable sur les produits résultants.

- A ce stade, la tôle laminée à chaud, dont l'épaisseur peut être typiquement de 1,5-4,5mm, est décapée par un procédé connu en lui-même,  
15 qui élimine uniquement la couche d'oxydes, si bien que la couche enrichie en nickel se trouve située au voisinage de la surface de la tôle.

- lorsque l'on désire obtenir une tôle d'épaisseur plus fine, on effectue un laminage à froid avec un taux de réduction adapté, par exemple compris  
20 entre 30 et 70%, puis un recuit à une température comprise typiquement entre 740 et 820°C de façon à obtenir une recristallisation du métal écroui. Après ce traitement thermique, la tôle peut être refroidie de façon à obtenir une tôle non revêtue, ou revêtue en continu par passage dans un bain au trempé, selon des procédés connus en eux-mêmes, et enfin refroidie.

Les inventeurs ont mis en évidence que, parmi les étapes de fabrication  
25 détaillées ci-dessus, l'étape qui avait une influence prépondérante sur les caractéristiques de la couche enrichie en nickel sur la tôle finale, était l'étape de réchauffage des brames, dans une gamme spécifique de température et de durée de maintien. Ils ont mis en particulier en évidence que le cycle de recuit de la tôle laminée à froid, comportant ou non une étape de revêtement,  
30 n'a qu'une influence secondaire sur les caractéristiques de la couche superficielle enrichie en nickel. En d'autres termes, à l'exception du taux de réduction en laminage à froid qui diminue l'épaisseur de la couche enrichie en nickel d'une quantité homothétique, les caractéristiques de l'enrichissement

en nickel de cette couche sont pratiquement identiques sur une tôle laminée à chaud et sur une tôle qui a subi en outre un laminage à froid et un recuit, que celui-ci comporte ou non une étape de pré-revêtement au trempé.

Ce pré-revêtement peut être de l'aluminium, un alliage d'aluminium (comportant plus de 50% d'aluminium) ou un alliage à base d'aluminium (dont l'aluminium est le constituant majoritaire) Ce pré-revêtement est avantagement un alliage aluminium-silicium comprenant en poids 7-15% de silicium, 2 à 4% de fer, optionnellement entre 15 et 30 ppm de calcium, le reste étant de l'aluminium et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

Le pré-revêtement peut être également un alliage d'aluminium contenant 40-45%Zn, 3-10%Fe, 1-3%Si, le solde étant de l'aluminium et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

Selon une variante, le pré-revêtement peut être un revêtement d'alliage d'aluminium, celui-ci se trouvant sous forme d'intermétalliques comprenant du fer. Ce type de pré-revêtement est obtenu en effectuant un pré-traitement thermique de la tôle pré-revêtue d'aluminium ou d'alliage d'aluminium. Ce pré-traitement thermique est réalisé à une température  $\theta_1$  pendant une durée de maintien  $t_1$ , de façon à ce que le pré-revêtement ne contienne plus d'aluminium libre, de phase  $\tau_5$  du type  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ , et  $\tau_6$  du type  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , et de façon à ne pas provoquer de transformation austénitique dans le substrat d'acier. A titre préférentiel, la température  $\theta_1$  est comprise entre 620 et 680°C, la durée de maintien  $t_1$  est comprise entre 6 et 15 heures. On obtient ainsi une diffusion du fer de la tôle d'acier, vers l'aluminium ou l'alliage d'aluminium. Ce type de pré-revêtement permet alors de chauffer les flans, avant l'étape d'emboutissage à chaud, avec une vitesse nettement plus rapide, ce qui permet de minimiser la durée de maintien à haute température durant le réchauffage des flans, c'est-à-dire de diminuer la quantité d'hydrogène adsorbée au cours de cette étape de chauffage des flans.

Alternativement, le pré-revêtement peut être galvanisé, ou galvanisé-allié, c'est-à-dire présentant une quantité de fer comprise entre 7-12% après

traitement thermique d'alliation réalisé au défilé immédiatement après le bain de galvanisation.

Le pré-revêtement peut être également composé d'une superposition de couches déposées par étapes successives, dont au moins une des couches  
5 peut être de l'aluminium ou un alliage d'aluminium.

Après la fabrication décrite ci-dessus, les tôles sont découpées ou poinçonnées par des procédés connus en eux-mêmes, de façon à obtenir des flans dont la géométrie est en rapport avec la géométrie finale de la pièce emboutie et durcie sous presse. Comme on l'a expliqué plus haut, le  
10 découpage de tôles comportant notamment entre 0,32 et 0,36%C, entre 0,40 et 0,80%Mn, entre 0,05 et 1,20%Cr, est particulièrement aisé en raison de la résistance mécanique peu élevée à ce stade, associée à une microstructure ferrito-perlitique.

Ces flans sont chauffés jusqu'à une température comprise entre 810 et 950°C  
15 de manière à austénitiser complètement le substrat en acier, emboutis à chaud, puis maintenus dans l'outillage de presse de façon à obtenir une transformation martensitique. Le taux de déformation appliqué lors de l'étape de l'emboutissage à chaud peut être plus ou moins important selon qu'une étape de déformation à froid (emboutissage) a été réalisée préalablement ou  
20 non au traitement d'austénitisation. Les inventeurs ont mis en évidence que les cycles thermiques de chauffage permettant le durcissement sous presse, qui consistent à chauffer les flans au voisinage de la température de transformation Ac3, puis à les maintenir à cette température pendant quelques minutes, ne provoquaient pas non plus de modification sensible de  
25 la couche enrichie en nickel.

En d'autres termes, les caractéristiques de la couche superficielle enrichie en nickel sont similaires sur la tôle avant durcissement sous presse, et sur la pièce après durcissement sous presse, obtenue à partir de cette tôle.

Grâce aux compositions de l'invention qui possèdent une température de  
30 transformation Ac3 plus basse que les compositions d'acier conventionnels, il est possible d'austénitiser les flans avec des températures-temps de maintien réduits, ce qui permet de diminuer l'adsorption éventuelle de l'hydrogène dans les fours de chauffage.

A titre d'exemples non limitatifs, les modes de réalisation suivants vont illustrer des avantages conférés par l'invention.

Exemple 1 :

On a approvisionné des demi-produits d'aciers dont la composition figure au  
5 tableau 1 ci-dessous.

Ref.	C (%)	Mn (%)	Al (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	P (%)	S (%)	B (%)	N (%)	P1 (%)
A	0,35	0,62	0,027	0,69	0,51	0,20	0,41	0,04	0,02	0,01	0,001	0,0029	0,0040	1,11
B	0,35	0,62	0,031	0,70	0,51	0,20	0,79	0,04	0,02	0,01	0,001	0,0029	0,0040	1,11
C	0,35	0,61	0,035	0,69	1,05	0,20	0,79	0,04	0,02	0,01	0,001	0,0029	0,0050	1,15
D	0,34	0,61	0,032	0,69	0,98	0,20	1,19	0,04	0,02	0,01	0,001	0,0028	0,0050	1,12
E	0,25	2,99	0,051	0,10	0	0	1	0,026	0,036	0,011	0,001	0,0024	0,0058	1,22
F	0,25	1,57	0,041	0,11	2,00	0,61	1,49	0	0,036	0,011	0,001	0,0024	0,0054	1,11
G	0,28	2,62	0,030	0,10	0	0,25	<u>0</u>	0	0,076	0,01	0,001	0,0024	0,0040	1,20
H	0,32	2,09	0,032	<u>0,72</u>	1,31	0,31	<u>0</u>	0	0,08	0,015	0,001	0,0021	0,0040	1,37
I	0,36	1,21	0,031	<u>0,25</u>	0,19	0	<u>0</u>	0	0,04	0,015	0,003	0,0030	0,0041	1,19
J	<u>0,22</u>	1,20	0,045	0,25	0,21	0	<u>0</u>	0	0,02	0,015	0,003	0,0030	0,0035	<u>0,83</u>
K	0,25	2,19	0,032	0,10	0	0	<u>0</u>	0,04	<u>0</u>	0,01	0,003	0,0030	0,0045	<u>1</u>

Tableau 1 Compositions d'acier (% en poids)

Valeurs soulignées : non conformes à l'invention

Ces demi-produits ont été portés à 1275°C et maintenus à cette température pendant 45 minutes, puis laminés à chaud avec une température de fin de  
10 laminage TFL de 950°C, une température de bobinage de 650°C. Les tôles laminées à chaud ont été ensuite décapées dans un bain d'acide avec inhibiteur de façon à éliminer uniquement la couche d'oxydes créée lors des étapes de fabrication précédentes, puis laminées à froid jusqu'à une  
15 épaisseur de 1,5mm. Les tôles ainsi obtenues ont été découpées sous forme de flans. On a évalué l'aptitude à la découpe mécanique au moyen de l'effort nécessaire pour effectuer cette opération. Cette caractéristique est notamment liée à la résistance mécanique et à la dureté de la tôle à ce stade. Les flans ont été portés à la température indiquée au tableau 2, et maintenus  
20 150 s. à cette température avant d'être emboutis à chaud et refroidis par maintien dans la presse. La vitesse de refroidissement, mesurée entre 750°C et 400°C est comprise entre 180 et 210°C/s. On a mesuré la résistance mécanique en traction Rm sur les pièces ainsi obtenues, dont la structure est martensitique, au moyen d'éprouvettes de traction ISO 12,5 x 50.

De plus, certains flans ont été chauffés à une température comprise entre  
25 850 et 950°C pendant 5 minutes dans un four sous une atmosphère avec un

- point de rosée de -5°C. Ces flans ont été ensuite emboutis à chaud dans des conditions identiques à celles présentées ci-dessus. On a alors mesuré les valeurs en hydrogène diffusible sur les pièces ainsi obtenues par une méthode de thermo-désorption (« TDA »), connue en elle-même : dans cette
- 5 méthode, un échantillon à tester est chauffé jusqu'à 900°C dans un four à chauffage infrarouge sous un flux d'azote. La teneur en hydrogène provenant de la désorption est mesurée en fonction de la température. L'hydrogène diffusible est quantifié par la totalité de l'hydrogène désorbé entre la
- 10 température ambiante et 360°C. On a également mesuré sur les tôles mises en œuvre par emboutissage à chaud, la variation de la teneur en nickel dans l'acier au voisinage de la surface, par spectroscopie de décharge lumineuse (« SDL », ou GDOES, « Glow Discharge Optical Emission Spectrometry », technique connue en elle-même) Ceci a permis de définir les valeurs des paramètres  $Ni_{max}$ ,  $Ni_{surf}$ ,  $Ni_{nom}$  et  $\Delta$ .
- 15 Les résultats de ces essais ont été rapportés au tableau 2.

Ref	Aptitude à la découpe des tôles	Température de chauffage (°C)	Rm (MPa)	$\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom}) \times (\Delta)}{2}$ (% x $\mu\text{m}$ )	$\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta}$ (%/ $\mu\text{m}$ )	Hydrogène diffusible (ppm)
A	○	900	1950	0,6	0,01	0,16
B	○	900	1950	3,1	0,75	0,10
C	○	900	1950	1,6	0,4	0,12
D	○	900	1950	2,0	0,91	0,13
E		850	1962	10,6	0,02	0,09
F		850	1803	10,4	0,025	0,08
G		850	1965	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,32</u>
H		900	2069	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,29</u>
I	○	900	1981	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,25</u>
J	○	900	<u>1538</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,27</u>
K		900	<u>1769</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0,30</u>

Tableau 2 Conditions de chauffage des flans et propriétés obtenues après durcissement sous presse. Valeurs soulignées : non conformes à l'invention

○ = tôle plus particulièrement apte à la découpe

Les tôles A-D présentent en particulier une bonne aptitude à la découpe en raison de leur structure ferrito-perlitique. Les tôles et les pièces durcies sous presse A-F présentent des caractéristiques en termes de composition et de couche superficielle enrichie en nickel, correspondant à l'invention.

5 Les exemples A-D montrent qu'une composition contenant notamment une teneur en C comprise entre 0,32 et 0,36%, une teneur en Mn comprise entre 0,40 et 0,80%Mn, une teneur en chrome comprise entre 0,05 et 1,20%, en association avec une teneur nominale en Ni de 0,30-1,20%% et une couche enrichie spécifique en cet élément, permettent d'obtenir une résistance Rm  
10 supérieure à 1950MPa et une teneur en hydrogène diffusible à une valeur inférieure ou égale à 0,16ppm.

L'exemple de l'essai A montre que la teneur en Ni peut être abaissée entre 0,30 et 0,50%, ce qui permet d'obtenir des résultats satisfaisants en termes de résistance mécanique et de résistance à la fissuration différée, dans des  
15 conditions économiques de fabrication.

Les exemples E-F montrent que des résultats satisfaisants peuvent être obtenus avec une composition contenant notamment une teneur en carbone comprise entre 0,24 et 0,28% et une teneur en manganèse comprise entre 1,50 et 3%. La valeur élevée du paramètre  $\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta)$  est associée à  
20 une teneur en hydrogène diffusible particulièrement basse.

A l'inverse, les pièces des exemples G- K ont une teneur en hydrogène diffusible supérieure à 0,25 ppm, en raison du fait que les aciers ne comportent pas de couche superficielle enrichie en nickel. De plus, les exemples J-K correspondent à des compositions d'acier dont le paramètre P<sub>1</sub>  
25 est inférieur à 1,1%, si bien qu'une résistance Rm de 1800 MPa n'est pas obtenue après durcissement sous presse.

Pour les compositions d'acier A-D et H, c'est-à-dire dont la teneur en carbone est comprise entre 0,32 et 0,35% C, on a porté à la figure 5 la variation de la teneur en nickel en fonction de la profondeur mesurée par rapport à la  
30 surface de la tôle, mesurée par technique SDL. Sur cette figure, les repères figurant à côté de chaque courbe correspondent à la référence de l'acier. Par comparaison avec une tôle ne comportant pas de nickel (repère H), on note

que les tôles selon l'invention présentent un enrichissement dans la couche superficielle. A teneur nominale en nickel donnée (0,79%), on note d'après les exemples B et C qu'une variation de la teneur en chrome de 0,51 à 1,05% permet de conserver un enrichissement dans la couche superficielle, satisfaisant aux conditions de l'invention.

### Exemple 2

On a approvisionné des tôles d'acier laminée à chaud de la composition correspond à celle des aciers E et F ci-dessus, c'est-à-dire contenant respectivement une teneur en Ni de 1% et 1,49%, fabriquées dans les conditions mentionnées plus haut.

Après laminage, les tôles ont subi deux types de préparation :

- X : un décapage acide avec inhibiteur de façon à n'ôter que la couche d'oxydes
- Y : une rectification de 100 micromètres

La figure 6, illustrant la teneur en nickel mesurée par Spectroscopie à Décharge Luminescente à partir de la surface pour la tôle F, montre que dans le mode de préparation X, une couche superficielle enrichie en nickel est présente (courbe repérée X), alors que la rectification a éliminé la couche d'oxydes et la sous-couche enrichie en nickel (courbe repérée Y)

Après laminage à froid jusqu'à une épaisseur de 1,5mm, des flans ainsi préparés ont été ensuite chauffés en four avec une vitesse de 10°C/s à 850°C, maintenus à cette température pendant 5 minutes, puis emboutis à chaud. La teneur en hydrogène diffusible mesurée sur les pièces embouties est les suivantes, dans les deux modes de préparation :

Préparation préalable de la tôle	Pièce E- Teneur en hydrogène diffusible (ppm)	Pièce F- Teneur en hydrogène diffusible (ppm)
Décapage conservant la couche enrichie en Ni	0,09	0,08
Rectification éliminant la couche enrichie en Ni	0,21	0,19

On a porté à la figure 7 la teneur en hydrogène diffusible en fonction de la composition d'acier et du mode de préparation. La référence EX est par exemple relative à la tôle et pièce emboutie à chaud réalisée à partir de la composition d'acier E, avec le mode de préparation X.

Ces résultats montrent que la présence d'une couche superficielle enrichie en nickel, c'est-à-dire présentant un gradient de concentration en nickel suffisant, est nécessaire afin d'obtenir une faible teneur en hydrogène diffusible.

### Exemple 3

On a élaboré des brames de 235 mm d'épaisseur avec la composition suivante :

C (%)	Mn (%)	Al (%)	Si (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	P (%)	S (%)	B (%)	N (%)	P1 (%)
0,35	0,65	0,043	0,58	0,38	0,19	0,39	0,039	0,033	0,004	0,001	0,0029	0,005	1,1

Tableau 3 Composition de l'acier (% en poids)

Ces brames ont été portées à la température de 1290°C et maintenues à cette température pendant 30 minutes.

Elles ont été ensuite laminées à chaud jusqu'à une épaisseur de 3,2mm, selon différentes températures de fin de laminage ou de bobinage. Les propriétés mécaniques de traction (limite d'élasticité Re, résistance Rm, allongement total At) de ces tôles laminées à chaud ont été reportées au tableau 4.

Référence d'essai	Température de fin de laminage (°C)	Température de bobinage (°C)	Re (MPa)	Rm (MPa)	At (%)
T	940	660	506	718	18,5
U	870	650	507	726	19,2
V	900	580	578	762	17,4

Tableau 4 : Conditions de réalisation de tôles laminées à chaud et propriétés mécaniques obtenues

A température de bobinage quasi identique (essais T et U), on constate qu'une température de fin de laminage variant de 70°C n'a qu'une très faible influence sur les propriétés mécaniques. A température de fin de laminage voisine (essais U et V), on constate qu'une diminution de la température de bobinage de 650 à 580°C n'a qu'une influence assez faible, notamment sur la résistance qui varie de moins de 5%. Ainsi, on met en évidence que la tôle d'acier fabriquée dans les conditions de l'invention est peu sensible à des variations de fabrication, ce qui signifie que les bandes laminées présentent une bonne homogénéité.

Les figures 8 et 9 présentent les microstructures respectives des tôles laminées à chaud des essais T et V. On constate que les microstructures ferrito-perlitiques sont très semblables pour les deux conditions.

Les tôles laminées à chaud ont été décapées en continu, de façon à ôter uniquement la couche d'oxyde formée dans les étapes antérieures, laissant en place la couche enrichie en nickel. Les tôles ont été ensuite laminées jusqu'à une épaisseur visée de 1,4mm. Quelles que soient les conditions de laminage à chaud, l'épaisseur visée a pu être atteinte, les efforts de laminage étant semblables pour les différentes conditions.

Ces tôles ont été ensuite recuites à une température de 760°C, soit immédiatement au dessus de la température de transformation Ac1, puis refroidies et aluminées en continu au trempé dans un bain contenant 9% en poids de silicium, 3% en poids de fer, le solde étant de l'aluminium et des impuretés inévitables. On obtient ainsi des tôles avec un revêtement de l'ordre de 80 g/m<sup>2</sup> par face, ce revêtement ayant une épaisseur très régulière, sans défaut.

Des flans obtenus à partir des conditions d'essai T au tableau 4 ci-dessus ont été ensuite découpés, chauffés dans différentes conditions puis emboutis à chaud. Dans tous les cas, le refroidissement rapide ainsi obtenu confère une structure martensitique au substrat d'acier. Certaines pièces ont en outre subi un cycle thermique de cuisson de peinture.

Référence d'essai	Température de chauffage/ temps de maintien en four	Cycle de cuisson peinture	Re (MPa)	Rm (MPa)	At (%)
T1	900°C-7'	Sans	1337	1944	6,5
T2	900°C-7'	170°C-20'	1495	1825	7,4
T3	930°C-10'	Sans	1296	1915	7
T4	930°C-10'	170°C-20'	1471	1827	7,5

Tableau 4 Conditions de réalisation de tôles laminées à chaud et propriétés mécaniques obtenues

- 5 On constate que la résistance obtenue excède 1800 MPa, quelles que soient la température et la durée de maintien du flan dans le four, avec ou sans traitement ultérieur de cuisson de peinture.

#### Exemple 4

- 10 On a approvisionné des tôles d'aciers laminées à froid et recuites d'épaisseur 1,4mm de compositions correspondantes à celles des aciers A et J ci-dessus, c'est-à-dire contenant respectivement une teneur en Ni de 0.39% et 0%, fabriquées dans les conditions mentionnées dans l'exemple 1. On a ensuite effectué un revêtement au trempé dans un bain dont la composition  
15 est décrite dans l'exemple 3. On a ainsi obtenu des tôles avec un pré-revêtement d'alliage d'aluminium de 30 µm d'épaisseur, dans lesquelles des flans ont été découpés.

Ces flans ont été austénitisés en four à une température maximale de 900°C, dans une atmosphère avec un point de rosée contrôlé de -10°C, la durée  
20 totale de maintien des flans dans le four étant de 5 ou de 15 minutes. Après austénitisation, les flans ont été transférés rapidement du four vers une presse d'emboutissage à chaud et trempés par maintien dans l'outillage. Les conditions d'essais reportées au tableau 5 sont représentatives d'un procédé industriel d'emboutissage à chaud de tôles minces.

Condition d'essai	Paramètres four d'austénitisation			Paramètres d'emboutissage à chaud		
	Point de rosée (°C)	Température (°C)	Durée de maintien (mn)	Durée de transfert (s)	Pression appliquée (kN)	Durée de trempe outil (s)
5	-10	900	5	8	5500	6
6	-10	900	15	8	5500	6

Tableau 5 Conditions de réalisation d'essais d'emboutissage à chaud sur flans avec pré-revêtement d'alliage d'aluminium

- Les propriétés mécaniques de traction (résistance Rm et allongement total At) et la teneur en hydrogène diffusible ont été mesurées sur les pièces durcies sous presse et rapportées au tableau 6.

Ref. Essai	Ref. acier	Cycle de cuisson peinture	Propriétés mécaniques		Hydrogène diffusible (ppm)
			Rm (MPa)	At (%)	
A5	A	sans	1912	6,2	0,07
J5	J	Sans	<u>1537</u>	6,3	<u>0,18</u>
A6	A	Sans	1923	6	0,09
J6	J	Sans	<u>1528</u>	6	<u>0,2</u>

Tableau 6 Propriétés mécaniques et teneur d'Hydrogène diffusible obtenues sur pièces durcies sous presse, avec pré-revêtement d'alliage d'aluminium

- On constate que la résistance obtenue sur les pièces A5-A6 excède 1800 MPa et que la teneur d'hydrogène diffusible est inférieure à 0,16 ppm, tandis que sur les pièces J5-J6 la résistance est inférieure à 1800MPa et la teneur en hydrogène diffusible est supérieure à 0,16 ppm. Dans les conditions de l'invention, les caractéristiques de résistance et de teneur en hydrogène des pièces varient peu en fonction de la durée de maintien dans le four, ce qui assure une production très stable.
- Ainsi, l'invention permet la fabrication de pièces durcies sous presse, offrant simultanément une résistance mécanique très élevée et une résistance à la fissuration différée. Ces pièces seront utilisées avec profit comme pièces de structure ou de renfort dans le domaine de la construction automobile.

**REVENDICATIONS**

5 1 Tôle d'acier laminée, pour durcissement sous presse, dont la composition chimique comprend, les teneurs étant exprimées en poids :

$$0,24\% \leq C \leq 0,38\%$$

$$0,40\% \leq Mn \leq 3\%$$

10  $0,10\% \leq Si \leq 0,70\%$

$$0,015\% \leq Al \leq 0,070\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 2\%$$

$$0,25\% \leq Ni \leq 2\%$$

$$0,015\% \leq Ti \leq 0,10\%$$

15  $0\% \leq Nb \leq 0,060\%$

$$0,0005\% \leq B \leq 0,0040\%$$

$$0,003\% \leq N \leq 0,010\%$$

$$0,0001\% \leq S \leq 0,005\%$$

$$0,0001\% \leq P \leq 0,025\%$$

20 étant entendu que les teneurs en titane et en azote satisfont à :

$$Ti/N > 3,42,$$

et que les teneurs en carbone, manganèse, chrome et silicium

satisfont à :

$$2.6C + \frac{Mn}{5.3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$$

25 la composition chimique comprenant optionnellement un ou plusieurs

des éléments suivants:

$$0,05\% \leq Mo \leq 0,65\%$$

$$0,001\% \leq W \leq 0,30\%$$

$$0,0005\% \leq Ca \leq 0,005\%$$

30 le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables provenant de l'élaboration,

ladite tôle contenant une teneur en nickel  $Ni_{surf}$  en tout point de l'acier au voisinage de la surface de ladite tôle sur une profondeur  $\Delta$ , telle que :

$$Ni_{surf} > Ni_{nom},$$

5  $Ni_{nom}$  désignant la teneur nominale en nickel de l'acier, et telle que,  $Ni_{max}$  désignant la teneur maximale en nickel au sein de  $\Delta$  :

$$\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6,$$

et telle que :

10 
$$\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01$$

la profondeur  $\Delta$  étant exprimée en micromètres, les teneurs  $Ni_{max}$  et  $Ni_{nom}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

2 Tôle d'acier selon la revendication 1 caractérisée en ce que sa  
15 composition comprend, en poids :

$$0,32\% \leq C \leq 0,36\%$$

$$0,40\% \leq Mn \leq 0,80\%$$

$$0,05\% \leq Cr \leq 1,20\%$$

20 3 Tôle d'acier selon la revendication 1 caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :

$$0,24\% \leq C \leq 0,28\%$$

$$1,50\% \leq Mn \leq 3\%$$

25 4 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :

$$0,50 \% \leq Si \leq 0,60\%.$$

5 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4  
30 caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :

$$0,30\% \leq Cr \leq 0,50\%.$$

- 6 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,30 % ≤ Ni ≤ 1,20%.
- 5
- 7 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,30 % ≤ Ni ≤ 0,50%.
- 10 8 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,020 % ≤ Ti
- 9 . Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8  
15 caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,020 % ≤ Ti ≤ 0,040%.
- 10 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
20 0,15 % ≤ Mo ≤ 0,25%.
- 11 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,010% ≤ Nb ≤ 0,060%.
- 25
- 12 . Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11  
caractérisée en ce que sa composition comprend, en poids :  
0,030 % ≤ Nb ≤ 0,050%.
- 30 13 Tôle d'acier selon la revendication 2 caractérisée en ce que sa  
composition comprend, en poids :  
0,50% ≤ Mn ≤ 0,70%.

- 14 Tôle d'acier selon la revendication 2, caractérisée en ce que sa microstructure est ferrito-perlitique.
- 15 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite tôle est une tôle laminée à chaud.
- 16 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite tôle est une tôle laminée à froid et recuite.
- 17 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle est pré-revêtue d'une couche métallique d'aluminium ou d'alliage d'aluminium ou à base d'aluminium.
- 18 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle est pré-revêtue d'une couche métallique de zinc ou d'alliage de zinc ou à base de zinc.
- 19 Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle est pré-revêtue d'une couche ou de plusieurs couches d'alliages intermétalliques contenant de l'aluminium et du fer, et éventuellement du silicium, le pré-revêtement ne contenant pas d'aluminium libre, de phase  $\tau_5$  du type  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ , et  $\tau_6$  du type  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ .
- 20 Pièce obtenue par durcissement sous presse d'une tôle d'acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, de structure martensitique ou martensito-bainitique.
- 21 Pièce durcie sous presse selon la revendication 20, contenant une teneur nominale en nickel  $\text{Ni}_{\text{nom}}$ , caractérisée en ce que la teneur en nickel  $\text{Ni}_{\text{surf}}$  dans l'acier au voisinage de la surface est supérieure à

$Ni_{nom}$  sur une profondeur  $\Delta$ , et en ce que,  $Ni_{max}$  désignant la teneur maximale en nickel au sein de  $\Delta$  :

$$\frac{(Ni_{max} + Ni_{nom})}{2} \times (\Delta) \geq 0,6,$$

et en ce que :

$$\frac{(Ni_{max} - Ni_{nom})}{\Delta} \geq 0,01$$

la profondeur  $\Delta$  étant exprimée en micromètres,

les teneurs  $Ni_{max}$  et  $Ni_{nom}$  étant exprimées en pourcentages en poids.

- 22 Pièce durcie sous presse selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que sa résistance mécanique  $R_m$  est supérieure ou égale à 1800 MPa.
- 23 Pièce durcie sous presse selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée en ce qu'elle est revêtue d'un alliage d'aluminium ou à base d'aluminium, ou d'un alliage de zinc ou à base de zinc résultant de la diffusion entre le substrat d'acier et le pré-revêtement, lors du traitement thermique de durcissement sous presse.
- 24 Procédé de fabrication d'une tôle d'acier laminée à chaud, comportant les étapes successives selon lesquelles :
- on coule un demi-produit de composition chimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis
  - on réchauffe ledit demi-produit à une température comprise entre 1250 et 1300°C pendant une durée de maintien à cette température comprise entre 20 et 45 minutes, puis
  - on lamine à chaud ledit-demi produit jusqu'à une température de fin de laminage TFL comprise entre 825 et 950 °C, pour obtenir une tôle laminée à chaud, puis,
  - on bobine ladite tôle laminée à chaud, à une température comprise entre 500 et 750°C, pour obtenir une laminée à chaud et bobinée, puis
  - on décape la couche d'oxyde formée lors des étapes précédentes.

- 25 Procédé de fabrication d'une tôle laminée à froid et recuite, caractérisée en ce qu'elle comporte les étapes successives selon lesquelles :
- 5 - on approvisionne une tôle laminée à chaud, bobinée et décapée, fabriquée par le procédé selon la revendication 24 puis,
- on lamine à froid ladite tôle laminée à chaud, bobinée et décapée, pour obtenir une tôle laminée à froid, puis
- on recuit ladite tôle laminée à froid à une température comprise entre 10 740 et 820 °C pour obtenir une tôle laminée à froid et recuite.
- 26 Procédé de fabrication d'une tôle pré-revêtue, selon lequel on approvisionne une tôle laminée fabriquée selon le procédé 24 ou 25, puis on effectue un pré-revêtement en continu au trempé, ledit pré-revêtement étant de l'aluminium ou un alliage d'aluminium ou à base 15 d'aluminium, ou du zinc ou un alliage de zinc ou à base de zinc.
- 27 Procédé de fabrication d'une tôle pré-revêtue et pré-alliée, selon lequel :
- 20 - on approvisionne une tôle laminée selon le procédé 24 ou 25, puis on effectue un pré-revêtement en continu au trempé d'un alliage d'aluminium ou à base d'aluminium, puis
- on effectue un pré-traitement thermique de ladite tôle pré-revêtue à 25 une température  $\theta_1$  comprise entre 620 et 680°C pendant une durée de maintien  $t_1$  comprise entre 6 et 15 heures, de façon à ce que le pré-revêtement ne contienne plus d'aluminium libre, de phase  $\tau_5$  du type  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ , et  $\tau_6$  du type  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_9$ , et de façon à ne pas provoquer de transformation austénitique dans le substrat d'acier, ledit pré-traitement étant réalisé en four sous atmosphère d'hydrogène et 30 d'azote.

28 Procédé de fabrication, d'une pièce durcie sous presse selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, comportant les étapes successives selon lesquelles :

- 5 - on approvisionne une tôle fabriquée par un procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, puis
- on découpe ladite tôle pour obtenir un flan, puis
- on effectue optionnellement une étape de déformation par emboutissage à froid dudit flan, puis
- 10 - on chauffe ledit flan à une température comprise entre 810 et 950°C pour obtenir une structure totalement austénitique dans l'acier puis
- on transfère le flan au sein d'une presse, puis
- on emboutit à chaud ledit flan pour obtenir une pièce, puis
- on maintient ladite pièce au sein de la presse pour obtenir un durcissement par transformation martensitique de ladite structure austénitique.
- 15

29 Utilisation d'une pièce durcie sous presse selon la revendication 20 à 23, ou fabriquée selon le procédé 28, pour la fabrication de pièces de structure ou de renfort pour véhicules automobiles.

20

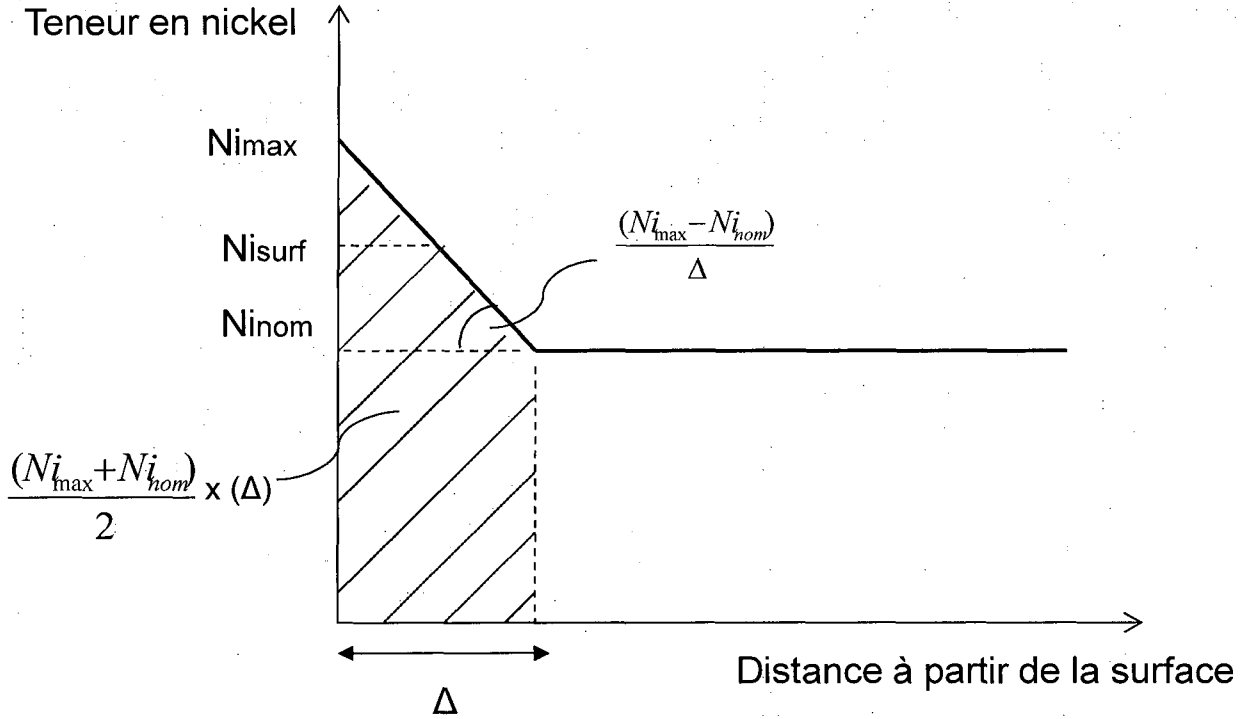


Fig. 1

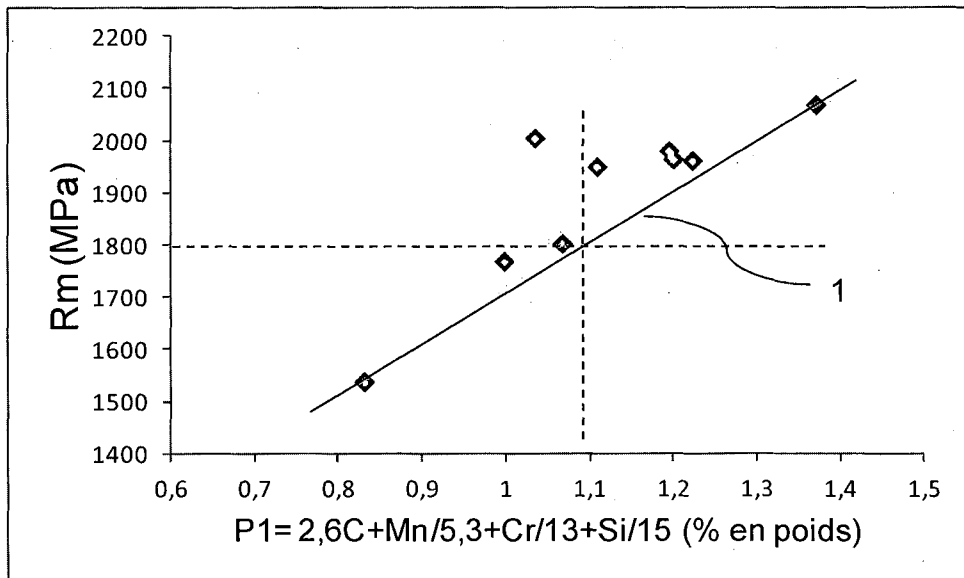


Fig. 2

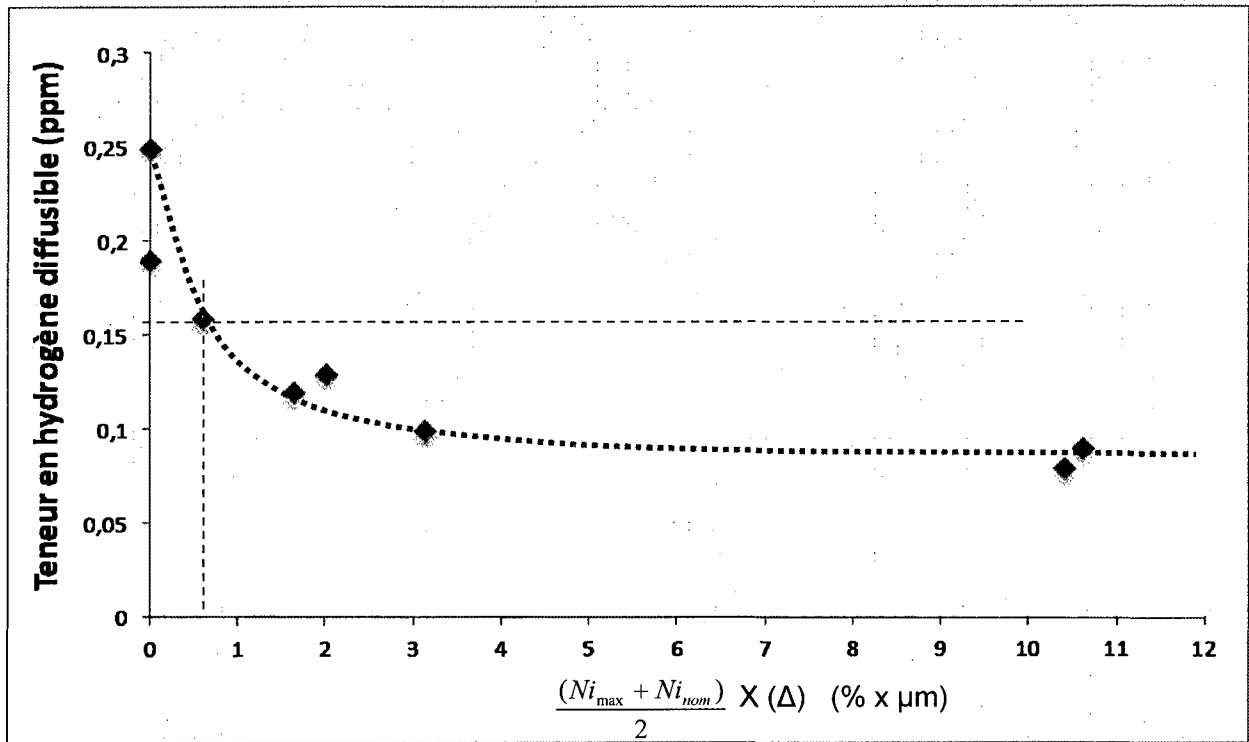


Fig. 3

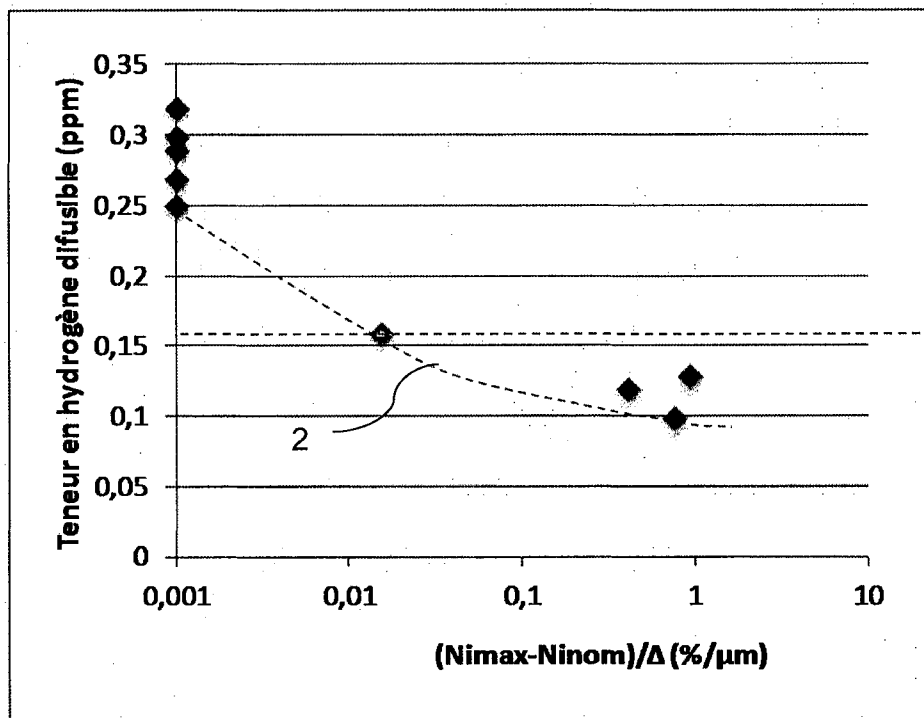


Fig. 4

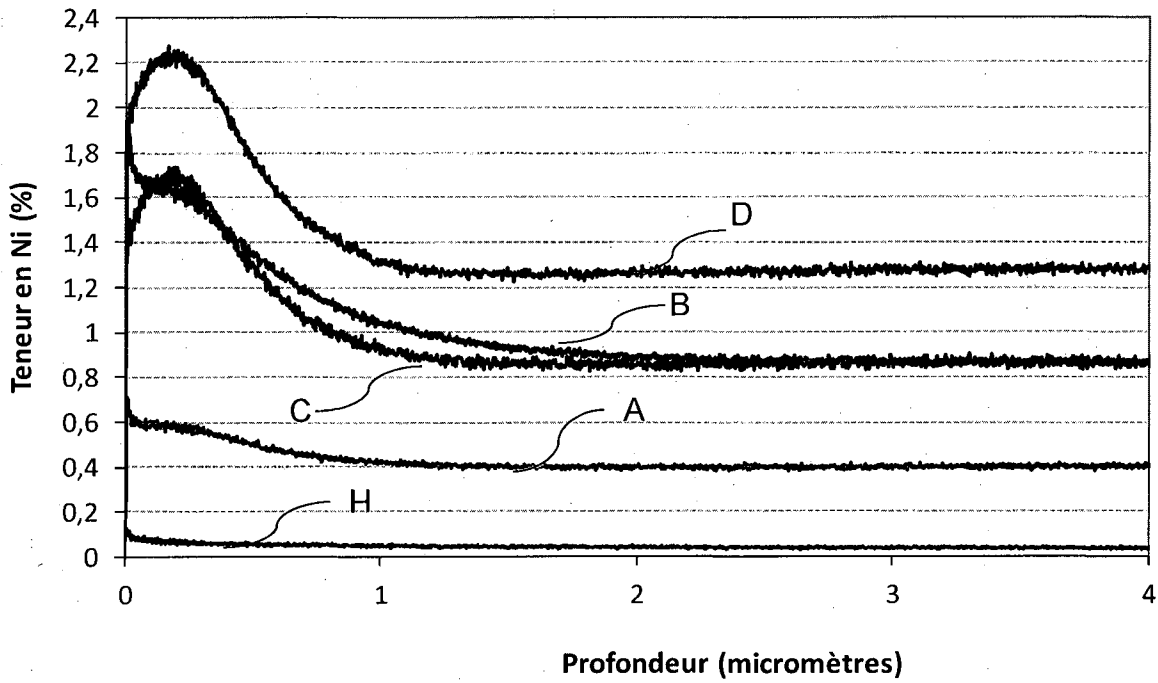


Fig. 5

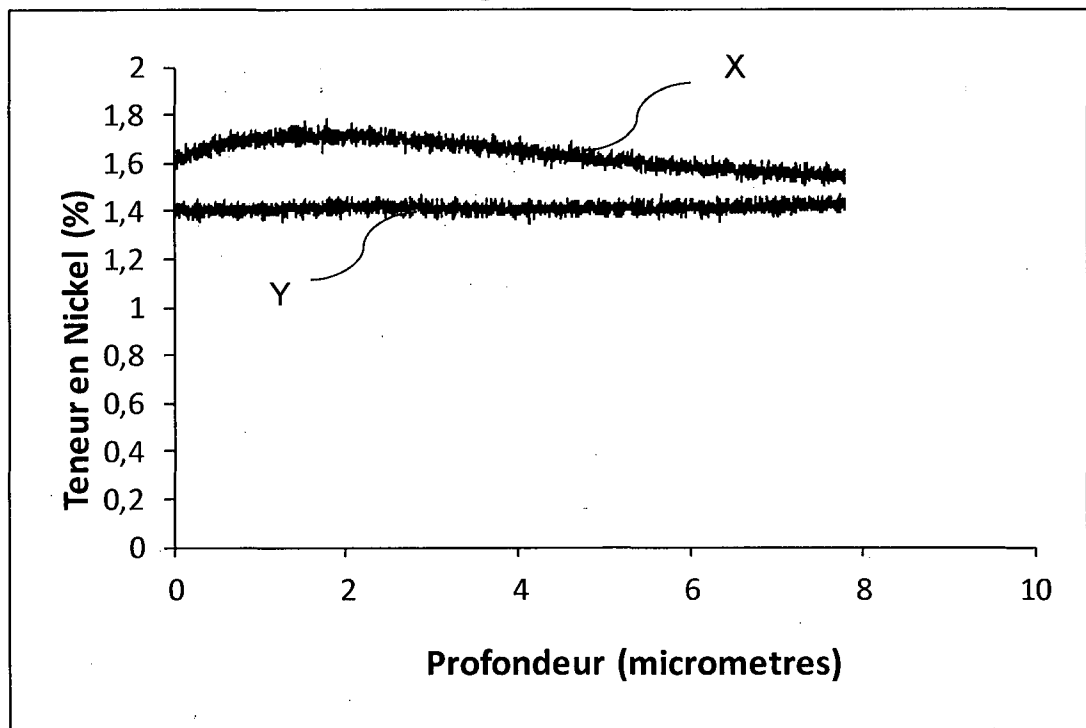


Fig. 6

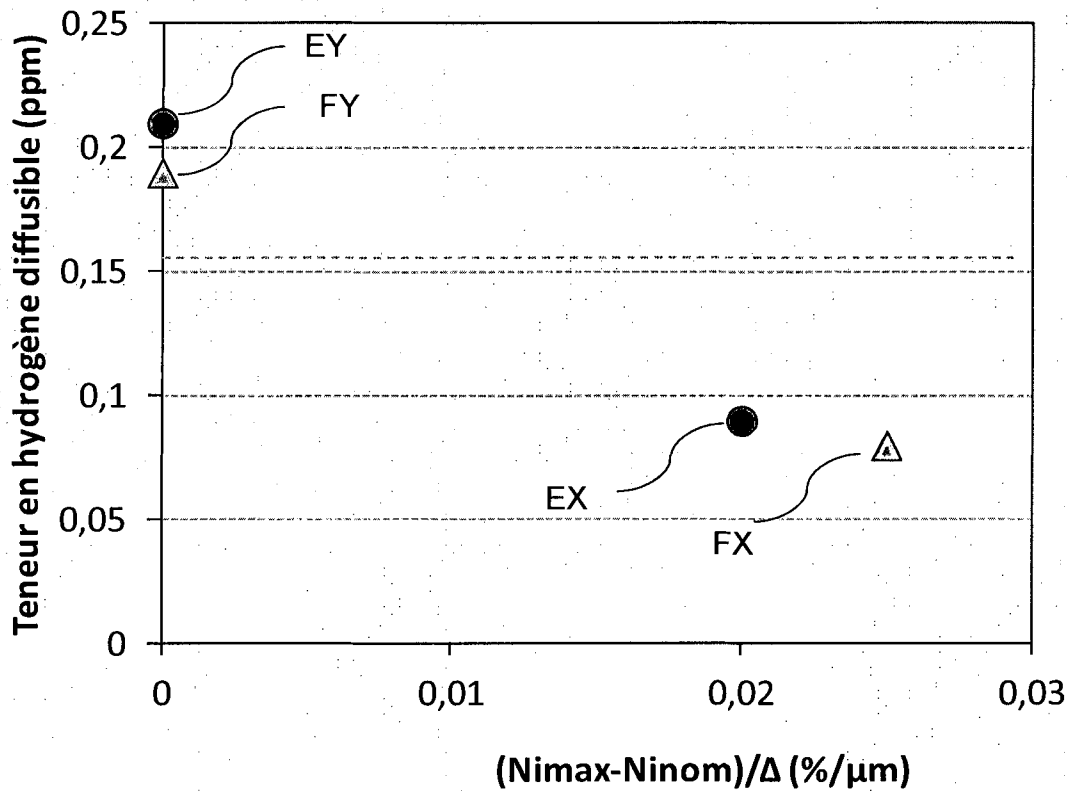
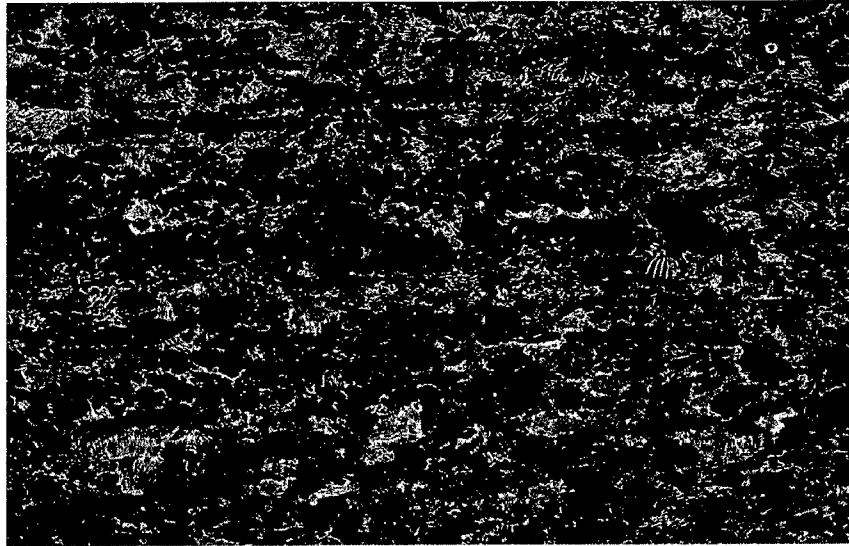
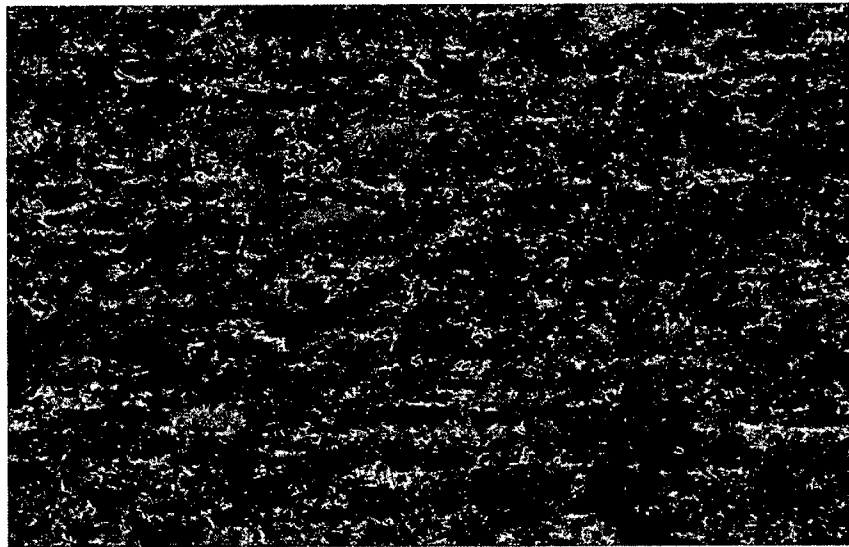


Fig. 7



50  $\mu\text{m}$

Fig. 8



50  $\mu\text{m}$

Fig. 9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/IB2015/001273

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C21D9/46 C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/08  
 C22C38/18 C22C38/38 C22C38/40 C21D8/02  
 ADD.  
 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)  
 C21D 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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 767 659 A1 (ARCELOR FRANCE [FR]) 28 March 2007 (2007-03-28)	1-23,29
Y	claims 1-19	24-28
Y	EP 1 749 895 A1 (ARCELOR FRANCE [FR]) 7 February 2007 (2007-02-07) claims 16,21,23,28,29	24-28
Y	WO 2012/153016 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES]; ALLAIN SEBASTIEN [FR]) 15 November 2012 (2012-11-15) claim 8	24
Y	WO 2012/127125 A1 (ARCELORMITTAL INVEST Y DESARROLLO SL [ES]; PERLADE ASTRID [FR]; AMARD) 27 September 2012 (2012-09-27) claims 9-13	24
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  7 September 2015	Date of mailing of the international search report  15/09/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Chalaftris, Georgios
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2015/001273

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/153008 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES]; ZHU KANGYING [FR]; B) 15 November 2012 (2012-11-15) claims 1-9 -----	1-29

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/001273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1767659	A1	28-03-2007	AT 513932 T 15-07-2011
			BR PI0616261 A2 14-06-2011
			CA 2623146 A1 29-03-2007
			CN 101292049 A 22-10-2008
			EP 1767659 A1 28-03-2007
			EP 1929053 A1 11-06-2008
			EP 2287344 A1 23-02-2011
			ES 2366133 T3 17-10-2011
			JP 5386170 B2 15-01-2014
			JP 2009508692 A 05-03-2009
			KR 20080053312 A 12-06-2008
			KR 20110121657 A 07-11-2011
			KR 20120099526 A 10-09-2012
			KR 20130017102 A 19-02-2013
			MA 29790 B1 01-09-2008
			UA 96739 C2 12-12-2011
			US 2008308194 A1 18-12-2008
			US 2012211128 A1 23-08-2012
			WO 2007034063 A1 29-03-2007
			ZA 200802385 A 28-01-2009
EP 1749895	A1	07-02-2007	BR PI0614391 A2 22-03-2011
			CA 2617879 A1 15-02-2007
			CN 101263239 A 10-09-2008
			EP 1749895 A1 07-02-2007
			EP 1913169 A1 23-04-2008
			ES 2515116 T3 29-10-2014
			JP 5283504 B2 04-09-2013
			JP 2009503267 A 29-01-2009
			KR 20080038202 A 02-05-2008
			KR 20120114411 A 16-10-2012
			MA 29691 B1 01-08-2008
			UA 92039 C2 27-09-2010
			US 2008199347 A1 21-08-2008
			WO 2007017565 A1 15-02-2007
			ZA 200801068 A 31-12-2008
WO 2012153016	A1	15-11-2012	CA 2835540 A1 15-11-2012
			CN 103620063 A 05-03-2014
			EP 2707514 A1 19-03-2014
			JP 2014514459 A 19-06-2014
			KR 20140012167 A 29-01-2014
			MA 35149 B1 02-06-2014
			RU 2013154555 A 20-06-2015
			US 2014170439 A1 19-06-2014
			WO 2012153016 A1 15-11-2012
WO 2012127125	A1	27-09-2012	CA 2830853 A1 27-09-2012
			CN 103534365 A 22-01-2014
			EP 2689045 A2 29-01-2014
			JP 2014514443 A 19-06-2014
			KR 20130135972 A 11-12-2013
			MA 35008 B1 03-04-2014
			RU 2013147375 A 27-04-2015
			US 2014230970 A1 21-08-2014
			WO 2012127125 A1 27-09-2012
			WO 2012127136 A2 27-09-2012

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/001273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012153008	A1	15-11-2012	
		CA 2835533 A1	15-11-2012
		CN 103562417 A	05-02-2014
		EP 2707513 A1	19-03-2014
		JP 2014517149 A	17-07-2014
		KR 20140019838 A	17-02-2014
		MA 35058 B1	03-04-2014
		RU 2013155181 A	20-06-2015
		WO 2012153008 A1	15-11-2012
		WO 2012153012 A1	15-11-2012
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/001273

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE			
INV.	C21D9/46 C22C38/18	C22C38/02 C22C38/38	C22C38/04 C22C38/40
			C22C38/06 C21D8/02
			C22C38/08
ADD.			
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) C21D 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, WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents		no. des revendications visées
X	EP 1 767 659 A1 (ARCELOR FRANCE [FR]) 28 mars 2007 (2007-03-28)		1-23,29
Y	revendications 1-19		24-28
Y	----- EP 1 749 895 A1 (ARCELOR FRANCE [FR]) 7 février 2007 (2007-02-07)		24-28
Y	revendications 16,21,23,28,29		
Y	----- WO 2012/153016 A1 (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES]; ALLAIN SEBASTIEN [FR]) 15 novembre 2012 (2012-11-15)		24
Y	revendication 8		
Y	----- WO 2012/127125 A1 (ARCELORMITTAL INVEST Y DESARROLLO SL [ES]; PERLADE ASTRID [FR]; AMARD) 27 septembre 2012 (2012-09-27)		24
	revendications 9-13		
	----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		"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	
"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)		"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 septembre 2015		15/09/2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Chalaftris, Georgios	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/001273

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>WO 2012/153008 A1 (ARCELORMITTAL            INVESTIGACION Y DESARROLLO SL [ES]; ZHU            KANGYING [FR]; B)            15 novembre 2012 (2012-11-15)            revendications 1-9            -----</p>	1-29

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2015/001273

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1767659	A1	28-03-2007	AT 513932 T	15-07-2011
			BR PI0616261 A2	14-06-2011
			CA 2623146 A1	29-03-2007
			CN 101292049 A	22-10-2008
			EP 1767659 A1	28-03-2007
			EP 1929053 A1	11-06-2008
			EP 2287344 A1	23-02-2011
			ES 2366133 T3	17-10-2011
			JP 5386170 B2	15-01-2014
			JP 2009508692 A	05-03-2009
			KR 20080053312 A	12-06-2008
			KR 20110121657 A	07-11-2011
			KR 20120099526 A	10-09-2012
			KR 20130017102 A	19-02-2013
			MA 29790 B1	01-09-2008
			UA 96739 C2	12-12-2011
			US 2008308194 A1	18-12-2008
			US 2012211128 A1	23-08-2012
			WO 2007034063 A1	29-03-2007
			ZA 200802385 A	28-01-2009
-----				
EP 1749895	A1	07-02-2007	BR PI0614391 A2	22-03-2011
			CA 2617879 A1	15-02-2007
			CN 101263239 A	10-09-2008
			EP 1749895 A1	07-02-2007
			EP 1913169 A1	23-04-2008
			ES 2515116 T3	29-10-2014
			JP 5283504 B2	04-09-2013
			JP 2009503267 A	29-01-2009
			KR 20080038202 A	02-05-2008
			KR 20120114411 A	16-10-2012
			MA 29691 B1	01-08-2008
			UA 92039 C2	27-09-2010
			US 2008199347 A1	21-08-2008
			WO 2007017565 A1	15-02-2007
			ZA 200801068 A	31-12-2008
-----				
WO 2012153016	A1	15-11-2012	CA 2835540 A1	15-11-2012
			CN 103620063 A	05-03-2014
			EP 2707514 A1	19-03-2014
			JP 2014514459 A	19-06-2014
			KR 20140012167 A	29-01-2014
			MA 35149 B1	02-06-2014
			RU 2013154555 A	20-06-2015
			US 2014170439 A1	19-06-2014
WO 2012153016 A1	15-11-2012			
-----				
WO 2012127125	A1	27-09-2012	CA 2830853 A1	27-09-2012
			CN 103534365 A	22-01-2014
			EP 2689045 A2	29-01-2014
			JP 2014514443 A	19-06-2014
			KR 20130135972 A	11-12-2013
			MA 35008 B1	03-04-2014
			RU 2013147375 A	27-04-2015
			US 2014230970 A1	21-08-2014
			WO 2012127125 A1	27-09-2012
WO 2012127136 A2	27-09-2012			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2015/001273

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012153008 A1	15-11-2012	CA 2835533 A1	15-11-2012
		CN 103562417 A	05-02-2014
		EP 2707513 A1	19-03-2014
		JP 2014517149 A	17-07-2014
		KR 20140019838 A	17-02-2014
		MA 35058 B1	03-04-2014
		RU 2013155181 A	20-06-2015
		WO 2012153008 A1	15-11-2012
		WO 2012153012 A1	15-11-2012
-----			