

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 085 103 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
21.03.2001 Bulletin 2001/12

(51) Int Cl.7: C21D 8/02, C22C 38/14,  
C22C 38/16, C22C 38/08

(21) Numéro de dépôt: 00402600.1

(22) Date de dépôt: 20.09.2000

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

- Morand, Claude  
13140 Miramas (FR)
- Vergin, Laurent  
13270 Fos Sur Mer (FR)

(30) Priorité: 20.09.1999 FR 9911815

(74) Mandataire: Ventavoli, Roger  
USINOR,  
Direction Propriété Industrielle,  
Immeuble "La Pacific",  
La Défense,  
11/13 Cours Valmy,  
TSA 10001  
92070 La Défense (FR)

(71) Demandeur: USINOR  
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:  
• Delmotte, Christian  
13960 Sausset Les Pins (FR)

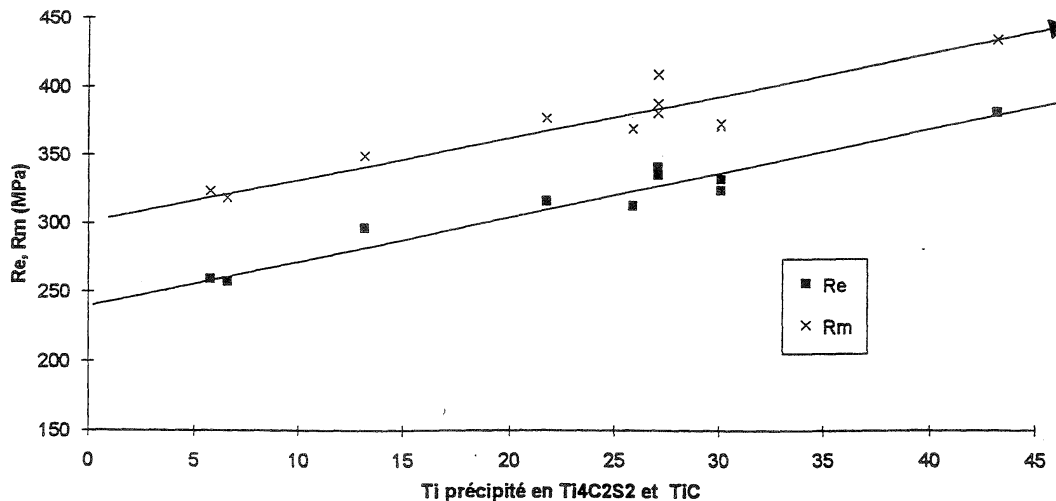
(54) Tôle d'acier laminé à chaud pour émaillage une ou deux faces

(57) Tôle d'acier laminé à chaud pour émaillage une ou deux faces caractérisée en ce que l'acier de composition pondérale suivante:

0,020% < aluminium < 0,040%  
0,08% < cuivre < 0,40%  
0,040% < azote < 0,070%  
0,025 < titane < 0,035%

0,04% < carbone < 0,08%  
0,2% < manganèse < 0,35%  
silicium < 0,030%  
0,04% < nickel < 0,20%  
soufre < 0,01%  
phosphore < 0,020%

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à la fabrication, comporte une quantité de titane ajustée de telle manière à obtenir toujours au moins un taux de titane efficace sous la forme de TiC + Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> supérieur ou égal à 0,010%.



EP 1 085 103 A2

**Description**

**[0001]** L'émaillage des tôles laminées à froid est bien connu et il existe de nombreuses applications, en particulier dans le domaine de l'électroménager.

**[0002]** En ce qui concerne les tôles laminées à chaud, le domaine est beaucoup moins répandu et les tôles d'aciers utilisées doivent satisfaire à des cahiers des charges très contraignants. En effet, dans le cas des accumulateurs d'eau chaude, qui est le principal marché des tôles laminées à chaud le produit doit satisfaire:

- une bonne caractéristique à l'emboutissage, pour la réalisation des fonds d'accumulateur,
- une bonne aptitude à l'émaillage une face,
- une bonne tenue aux coups d'angle,
- une bonne adhérence de l'émail sur l'acier,
- une nécessité de conserver des caractéristiques mécaniques élevées après déformation et cuisson d'émaillage.

**[0003]** Une conservation des caractéristiques mécaniques permet de diminuer au maximum l'épaisseur de la tôle laminée à chaud. La tôle laminée à chaud doit également générer le moins possible de calamine notamment sur la face non revêtue et la calamine en surface de ladite tôle doit être la plus adhérente possible.

**[0004]** En effet, la face de la tôle qui n'est pas émaillée subit le traitement de cuisson en atmosphère non réductrice et génère des quantités importantes de calamine qui se détachent et encrassent les fours de cuisson. La formation de calamine contribue également à une diminution de l'épaisseur de la tôle et peut être considérée comme un poids de métal perdu pouvant être estimé à environ 57% du poids de ladite calamine formée.

**[0005]** Il est connu, des aciers laminés à chaud qui seront pris en référence. Or dans certains cas d'emboutis difficiles, ces tôles d'acier se révèlent incapables d'une part, d'être correctement embouties de par leurs caractéristiques mécaniques élevées et d'autre part, de conserver leurs caractéristiques mécaniques après déformations et cuisson d'émaillage.

**[0006]** L'invention a pour but de proposer une tôle d'acier laminée à chaud pouvant présenter une épaisseur relativement faible, et comporter de très bonnes caractéristiques pour l'émaillage.

**[0007]** L'invention a pour objet une tôle d'acier laminée à chaud pour émaillage une ou deux faces qui se caractérise en ce que l'acier de composition pondérale suivante:

- 0,04% < carbone < 0,08%
- 0,2% < manganèse < 0,35%
- silicium < 0,030%
- 0,04% < nickel < 0,20%
- soufre < 0,01%
- phosphore < 0,020%
- 0,020% < aluminium < 0,040%
- 0,08% < cuivre < 0,40%
- 0,040% < azote < 0,070%
- 0,025 < titane < 0,035%

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à la fabrication, comporte une quantité de titane ajustée de telle manière à obtenir toujours au moins un taux de titane efficace sous la forme de  $TiC + Ti_4C_2S_2$  supérieur ou égal à 0,010%.

**[0008]** Les autres caractéristiques de l'invention sont:

- dans la composition pondérale de l'acier, la somme des teneurs en Cu et Ni est comprise entre 0,12% et 0,60%.
- dans la composition pondérale de l'acier, le cuivre est introduit dans un intervalle de teneurs comprises entre 0,080% et 0,40% et le nickel dans un intervalle de teneurs comprises entre 0,040% et 0,20%.
- dans la composition de l'acier, le taux de titane efficace vérifie l'égalité:  $TiC + Ti_4C_2S_2 = Ti \text{ total} - 3,42 N$ , le titane efficace étant dans une teneur supérieure ou égale à 0,010%.

**[0009]** La description qui suit avec la figure annexée, le tout donné à titre d'exemple non limitatif fera bien comprendre l'invention.

**[0010]** La figure 1 présente l'évolution des caractéristiques mécaniques Re et Rm en Mpa, en fonction de la teneur en titane précipité sous forme de  $TiC$  et de  $Ti_4C_2S_2$  en millième de pour cent.

**[0011]** Dans son principe, la tôle d'acier laminée à chaud selon l'invention est obtenue à partir d'un acier facilement emboutissable, donc, doux, en l'adaptant pour le rendre émaillable et pour le rendre insensible à des variations de

## EP 1 085 103 A2

caractéristiques mécaniques après la cuisson de l'émail.

**[0012]** Pour cela, la composition de l'acier contient du titane qui lors du refroidissement génère successivement du TiN, du  $Ti_4C_2S_2$  et du TiC.

**[0013]** La quantité de titane sous forme de TiN n'a que peu d'effet sur le durcissement de l'acier ou sur la formation des pièges à hydrogène. Le titane précipite successivement sous la forme de TiN, de  $Ti_4C_2S_2$  de TiC suivant la relation :

$$Ti \text{ Total} = 3,42 N + 3S + TiC.$$

**[0014]** Il a été déterminé la relation  $Ti \text{ efficace} = Ti \text{ total} - 3,42 N$  qui détermine la quantité réelle de titane précipitée sous la forme de TiC et  $Ti_4C_2S_2$  qui permet le piégeage de l'hydrogène. Dans ces conditions, tout l'oxygène est piégé lors du calmage de l'acier et tout l'azote est précipité sous la forme de TiN.

**[0015]** Le piégeage de l'hydrogène permet d'éviter l'apparition de défaut du type coups d'ongle.

**[0016]** Le titane permet également de conserver les caractéristiques mécaniques après déformation et cuisson du fait de l'affinement provoqué des grains.

**[0017]** Le soufre à des teneurs hautes favorise la formation du précipité  $Ti_4C_2S_2$  et en teneurs basses, celle du précipité de TiC. Ces deux précipités ont chacun, une action de piégeage de l'hydrogène. La limitation de la teneur en soufre assure également une bonne santé interne de l'acier de base.

**[0018]** Le carbone est réduit à l'intervalle des teneurs compris entre 0,04% et 0,08% pour compenser partiellement l'augmentation des caractéristiques mécaniques dues à l'augmentation de la teneur en titane.

**[0019]** La limitation en carbone, diminue légèrement les caractéristiques mécaniques de la tôle diminution compensée par l'ajout de titane.

**[0020]** La figure 1 présente l'évolution des caractéristiques mécaniques Re et Rm en fonction de la teneur en titane précipité ou encore non fixé par l'azote.

**[0021]** Le tableau 1 suivant présente en relation avec la figure unique, pour différents aciers, la teneur totale en titane et la teneur en précipités.

Tableau 1.

Acier	C	Mn	Al	Ti	N	S	TiC+ $Ti_4C_2S_2$
A	63	333	41	23	4,8	< 1	6
B	63	334	42	43	5	< 1	26
C	62	334	42	60	4,9	< 1	43
D1	64	306	38	37	2,9	< 1	27
D2	62	304	43	38	2,3	7	31
E	41	301	31	25	5,6	4,6	6
F	42	302	27	33	5,8	4,8	13
G	43	302	23	42	5,9	4,7	22

Le taux en Ti efficace est égal à la somme des teneurs en TiC et en  $Ti_4C_2S_2$ , et le Ti efficace est donné par la relation  $Ti \text{ total} - 3,42 N$ .

**[0022]** La teneur en azote a donc une grande importance. D'autre part, la proportion entre le taux de TiC et de  $Ti_4C_2S_2$  est fonction de la teneur en soufre.

**[0023]** Du point de vue du revêtement de l'émail, une tôle est considérée comme apte à être émaillée lorsqu'elle satisfait à différents tests du type test d'adhérence matérialisé par une cotation d'un impact normalisé sur la tôle émaillée et du type coups d'ongle matérialisé par le vieillissement artificiel de la tôle émaillée introduite dans une étuve pour vérifier l'apparition de coups d'ongles.

**[0024]** Les essais d'émaillage sont effectués sur des éprouvettes selon le protocole d'essai suivant:

- dégraissage alcalin,
- rinçage à l'eau chaude,
- rinçage à l'eau froide,
- séchage à l'étuve,
- dépose de l'émail par exemple, par poudrage électrostatique d'un émail sur une face,
- cuisson au four box à 850°C pendant 10 mn sous un point de rosée d'environ +20°C.

## EP 1 085 103 A2

**[0025]** Selon l'invention, la composition de l'acier contient le couple cuivre et nickel respectivement dans des teneurs qui permettent de diminuer la température AR3 et donc, lors du laminage à chaud de la tôle, de réduire l'épaisseur de laminage de la tôle à une épaisseur environ 1,5 mm au train à bande.

**[0026]** De plus, le nickel, en tant que tel, permet, dans l'intervalle de concentration donné, d'éviter le défaut de Paillette, correspondant à la formation d'un eutectique à 1050°C qui est créée dans le cas d'un acier contenant du cuivre et ne contenant pas de nickel.

**[0027]** L'effet du nickel et du cuivre est matérialisé dans un test d'oxydation dans lequel des échantillons placés dans un four box à la température d'émaillage de 850°C pendant des temps variables, présentent après oxydation et retrait de la calamine par décapage, différentes pertes de poids, les pertes de poids définissant le degré d'oxydation des aciers échantillonnés.

**[0028]** Le tableau 2 suivant présente les pertes de poids pour un acier selon l'invention contenant dans sa composition le couple cuivre plus nickel comparativement à un acier de référence ne contenant pas ces deux éléments.

Tableau 2.

Oxydation four box	Acier de référence Sans Cu, sans Ni	Acier selon l'invention
5 mn d'oxydation		
Poids de calamine g/m2	269	76
Epaisseur en microns	48	14
10 mn d'oxydation		
Poids de calamine g/m2	395	181
Epaisseur en microns	70	32
12 mn d'oxydation		
Poids de calamine g/m2	456	189
Epaisseur en microns	76	34

**[0029]** Le tableau 3 suivant présente la composition d'un acier selon l'invention contenant dans sa composition le couple cuivre plus nickel et d'un acier de référence ne contenant pas ces deux éléments. Les teneurs en éléments sont exprimées en millièmes de pour cent.

	C	Mn	P	S	Si	Al	Cu	Ni	N	Ti
Acier de référence	55	270	12	11	11	39	7	21	1,9	-
Acier de l'invention	51	307	10	5	18	33	287	187	44	30

**[0030]** Du point de vue de l'adhérence de la couche d'émail, on remarque sur la tôle d'acier laminée à chaud selon l'invention, la formation d'une pellicule d'oxydes qui se désolidarise très facilement de la surface de la tôle pour laisser apparaître sur la tôle une très fine couche d'oxyde très adhérent d'aspect bleuté.

**[0031]** L'adhérence de cette fine couche d'oxyde est expliquée par le fait que le cuivre et le nickel diffusent à l'interface métal calamine et sont présents dans cette interface.

**[0032]** Selon l'invention, la tôle d'acier présente les aptitudes suivantes:

- de bonnes propriétés d'emboutissage,
- une bonne aptitude à l'émaillage, avec adhérence et sans coup d'angle,
- une aptitude à l'émaillage une face en émaillage poudre, par exemple avec un émail du type FERRO ME 7145-2 et à l'émaillage deux faces en émaillage liquide par exemple avec un émail du type FERRO MS 520B.
- une conservation des caractéristiques mécaniques après déformation et cuisson d'émaillage,
- une faible épaisseur de calamine générée lors de la cuisson d'émaillage sur la face non émaillée d'où une perte moindre de métal due à l'oxydation,
- la présence d'une calamine adhérente d'aspect bleuté, qui apparaît en dessous d'une couche superficielle d'oxyde non adhérente et facilement décrochable,
- une possibilité d'obtention de la tôle avec une faible épaisseur au train à bande à chaud, du fait en particulier de l'abaissement du point de transformation.

**Revendications**

1. Tôle d'acier laminé à chaud pour émaillage une ou deux faces caractérisée en ce que l'acier de composition pondérale suivante:

0,04% < carbone < 0,08%  
0,2% < manganèse < 0,35%  
silicium < 0,030%  
0,04% < nickel < 0,20%  
soufre < 0,01%  
phosphore < 0,020%  
0,020% < aluminium < 0,040%  
0,08% < cuivre < 0,40%  
0,040% < azote < 0,070%  
0,025 < titane < 0,035%

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à la fabrication, comporte une quantité de titane ajustée de telle manière à obtenir toujours au moins un taux de titane efficace sous la forme de  $TiC + Ti_4C_2S_2$  supérieur ou égal à 0,010%.

2. Tôle d'acier selon la revendication 1 caractérisée en ce que dans la composition pondérale de l'acier, la somme des teneurs en Cu et Ni est comprise entre 0,12% et 0,60%.
3. Tôle d'acier selon la revendication 1 caractérisée en ce que dans la composition pondérale de l'acier, le cuivre est introduit dans un intervalle de teneurs comprises entre 0,080% et 0,40% et le nickel dans un intervalle de teneurs comprises entre 0,040% et 0,20%.
4. Tôle selon la revendication 1 caractérisée en ce que dans la composition de l'acier, le taux de titane efficace vérifie l'égalité:  $TiC + Ti_4C_2S_2 = Ti \text{ total} - 3,42 N$ , le titane efficace étant dans une teneur supérieure ou égale à 0,010%.

