



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32181 B1** (51) Cl. internationale : **C23C 2/02; C23C 2/06; C23C 2/28**
- (43) Date de publication : **01.04.2011**

-
- (21) N° Dépôt : **32525**
- (22) Date de Dépôt : **18.01.2010**
- (30) Données de Priorité : **29.06.2007 EP 07290813.0**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/IB2008/001494 11.06.2008**
- (71) Demandeur(s) : **ARCELORMITTAL FRANCE, 1-5 rue Luigi Cherubini 93200 Saint Denis (FR)**
- (72) Inventeur(s) : **BERTRAND, Florence ; HUIN, Didier ; SAINT-RAYMOND, Hubert**
- (74) Mandataire : **CABINET PATENTMARK**
-
- (54) Titre : **PROCÉDÉ POUR FABRIQUER UNE TOLE D'ACIER GALVANISÉE OU GALVANNEALED POUR RÉGULATION DFF**
- (57) Abrégé : L'INVENTION PORTE SUR UN PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE TÔLE D'ACIER GALVANISÉE OU RECUITE PAR GALVANISATION PAR IMMERSION À CHAUD, AYANT UNE MICROSTRUCTURE TRIP, ET LEDIT PROCÉDÉ COMPRENANT LES ÉTAPES CONSISTANT À : SE PROCURER UNE TÔLE D'ACIER DONT LA COMPOSITION COMPREND, EN POIDS, 0,01 = C = 0,22%, 0,50 = MN = 2,0%, 0,2 = SI = 2,0%, 0,005 = AL = 2,0%, MO < 1,0%, CR = 1,0%, P < 0,02%, TI = 0,20%, V = 0,40%, NI = 1,0%, NB = 0,20%, LE RESTE DE LA COMPOSITION ÉTANT DU FER ET DES IMPURETÉS INÉVITABLES RÉSULTANT DE LA FUSION, OXYDER LADITE TÔLE D'ACIER DANS UN FOUR À FLAMME DIRECTE OÙ L'ATMOSPHÈRE COMPREND DE L'AIR ET DU COMBUSTIBLE AVEC UN RAPPORT AIR SUR COMBUSTIBLE ENTRE 0,80 ET 0,95, DE TELLE SORTE QU'UNE COUCHE D'OXYDE DE FER AYANT UNE ÉPAISSEUR DE 0,05 À 0,2 µM EST FORMÉE SUR LA SURFACE DE LA TÔLE D'ACIER, ET UN OXYDE INTERNE DE SI ET/OU MN ET/OU AL EST FORMÉ, RÉDUIRE LADITE TÔLE D'ACIER OXYDÉ À UNE VITESSE DE RÉDUCTION DE 0,001 À 0,010 µM/S, AFIN D'OBTENIR UNE RÉDUCTION DE LA COUCHE D'OXYDE DE FER, GALVANISER PAR

IMMERSION À CHAUD LADITE TÔLE D'ACIER RÉDUITE POUR FORMER UNE TÔLE D'ACIER REVÊTUE DE ZINC, ET, FACULTATIVEMENT, SOUMETTRE LADITE TÔLE D'ACIER REVÊTUE PAR IMMERSION À CHAUD À UN TRAITEMENT D'ALLIAGE POUR FORMER UNE TÔLE D'ACIER RECUITE PAR GALVANISATION.

Procédé pour fabriquer une tôle d'acier galvanisée ou galvannealed par régulation DFF

Abrégé technique

5

L'invention est relative à un procédé pour fabriquer une tôle d'acier galvanisée au trempé ou galvannealed qui présente une microstructure TRIP, ledit procédé comprenant les étapes consistant à:

- 10 - approvisionner une tôle d'acier dont la composition comprend, en poids: $0,01 \% \leq C \leq 0,22 \%$, $0,50 \% \leq Mn \leq 2,0 \%$, $0,2 \% \leq Si \leq 2,0 \%$, $0,005 \% \leq Al \leq 2,0 \%$, $Mo < 1,0 \%$, $Cr \leq 1,0 \%$, $P < 0,02 \%$, $Ti \leq 0,20 \%$, $V \leq 0,40 \%$, $Ni \leq 1,0 \%$, $Nb \leq 0,20 \%$, le reste
- 15 de la composition étant du fer et des impuretés inévitables qui résultent de la fusion,
- oxyder ladite tôle d'acier dans un four à flamme directe dans lequel l'atmosphère contient de l'air et un combustible avec un rapport air - combustible qui
- 20 est compris entre 0,80 et 0,95, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur comprise entre $0,05 \mu m$ et $0,2 \mu m$ soit formée sur la surface de la tôle d'acier, et qu'un oxyde interne de silicium et/ou de manganèse et/ou d'aluminium soit formé,
- 25 - réduire ladite tôle d'acier oxydée à une vitesse de réduction comprise entre $0,001 \mu m/s$ et $0,010 \mu m/s$ dans le but d'accomplir une réduction de la couche d'oxyde de fer,
- galvaniser au trempé ladite tôle d'acier réduite
- 30 pour former une tôle d'acier revêtue de zinc, et
- optionnellement, soumettre ladite tôle d'acier revêtue de zinc à un traitement d'alliation pour former une tôle d'acier galvannealed.

35

Figure: aucune

L

PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE D'ACIER GALVANISEE OU
GALVANNEALED PAR REGULATION DFF

La présente invention est relative à un procédé pour
5 fabriquer une tôle d'acier galvanisée au trempé ou
galvannealed (galvanisée-alliée) présentant une
microstructure TRIP.

Pour satisfaire l'exigence d'allègement des structures
10 de véhicules terrestres motorisés, il est connu
d'utiliser des aciers TRIP (le terme TRIP désigne une
plasticité induite par la transformation), qui combine
une résistance mécanique très élevée avec la
possibilité d'atteindre de très hauts niveaux de
15 déformation. Les aciers TRIP présentent une
microstructure comprenant de la ferrite, de l'austénite
résiduelle et optionnellement de la martensite et/ou de
la bainite, ce qui leur permet d'atteindre une
résistance à la traction comprise entre 600 et
20 1000 MPa. Ce type d'acier est largement utilisé pour la
production de pièces à absorption d'énergie, telles que
par exemple des pièces structurelles et de sécurité
comme des éléments et des renforts longitudinaux.

25 Avant leur livraison aux fabricants de voitures, les
tôles d'acier sont revêtues d'un revêtement à base de
zinc en exécutant généralement une galvanisation au
trempé dans le but d'augmenter la résistance à la
corrosion. Une fois sorties du bain de zinc, les tôles
30 d'acier galvanisées sont souvent soumises à un recuit
qui favorise l'alliation du revêtement de zinc avec le
fer de l'acier (ce que l'on appelle également le
galvannealing). Ce type de revêtement constitué d'un
alliage de zinc et de fer offre une meilleure
35 soudabilité qu'un revêtement de zinc.


La plupart des tôles d'acier TRIP sont obtenues en
ajoutant une grande quantité de silicium à l'acier. Le
silicium stabilise la ferrite et l'austénite à la

température ambiante et empêche l'austénite résiduelle de se décomposer pour former des carbures. Toutefois, les tôles d'acier TRIP qui contiennent plus de 0,2 % en poids de silicium sont galvanisées avec difficulté, 5 parce que des oxydes de silicium sont formés sur la surface de la tôle d'acier pendant l'opération de recuit juste avant le revêtement. Ces oxydes de silicium présentent une faible mouillabilité vis-à-vis du zinc fondu, et détériorent la performance de 10 revêtement de la tôle d'acier.

L'utilisation d'un acier TRIP présentant une faible teneur en silicium (moins de 0,2 % en poids) peut aussi constituer une solution pour résoudre le problème ci- 15 dessus. Toutefois, elle présente un inconvénient majeur: un haut niveau de résistance à la traction, c'est-à-dire d'environ 800 MPa, peut être obtenu seulement si la teneur en carbone est accrue. Mais ceci a pour effet de diminuer la résistance mécanique des 20 points soudés.

D'autre part, la vitesse d'alliation pendant le procédé de galvanisation est fortement ralentie malgré la composition d'acier TRIP à cause d'une oxydation 25 sélective externe qui agit comme une barrière à la diffusion du fer, et la température de galvannealing doit être augmentée. L'augmentation de la température de galvannealing nuit à la préservation de l'effet TRIP à cause de la décomposition de l'austénite résiduelle à 30 haute température. Pour préserver l'effet TRIP, une grande quantité de molybdène (plus de 0,15 % en poids) doit être ajoutée à la tôle, de telle sorte que la précipitation de carbures puisse être retardée. Toutefois, ceci a un effet sur le coût de la tôle 35 d'acier.

En effet, l'effet TRIP est observé lorsque la tôle d'acier TRIP est déformée, étant donné que l'austénite résiduelle est transformée en martensite sous l'effet



de la déformation, et que la résistance de la tôle d'acier TRIP augmente.

L'objectif de la présente invention consiste par conséquent à remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus et à proposer un procédé de galvanisation au trempé ou de galvannealing d'une tôle d'acier présentant une haute teneur en silicium (plus de 0,2 % en poids) et une microstructure TRIP présentant d'excellentes caractéristiques mécaniques, qui garantit une bonne mouillabilité de la surface de la tôle d'acier et aucune partie non revêtue, et qui garantit donc une bonne adhérence et une apparence de surface esthétique du revêtement d'alliage de zinc sur la tôle d'acier, et qui préserve l'effet TRIP.

L'objet de la présente invention est un procédé pour fabriquer une tôle d'acier galvanisée au trempé ou galvannealed qui présente une microstructure TRIP comprenant de la ferrite, de l'austénite résiduelle et optionnellement de la martensite et/ou de la bainite, ledit procédé comprenant les étapes consistant à:

- approvisionner une tôle d'acier dont la composition comprend, en poids:

25 $0,01 \% \leq C \leq 0,22 \%$
 $0,50 \% \leq Mn \leq 2,0 \%$
 $0,2 \% \leq Si \leq 2,0 \%$
 $0,005 \% \leq Al \leq 2,0 \%$
 $Mo < 1,0 \%$
30 $Cr \leq 1,0 \%$
 $P < 0,02 \%$
 $Ti \leq 0,20 \%$
 $V \leq 0,40 \%$
 $Ni \leq 1,0 \%$
35 $Nb \leq 0,20 \%$,

le reste de la composition étant du fer et des impuretés inévitables qui résultent de la fusion,

- oxyder ladite tôle d'acier dans un four à flamme directe dans lequel l'atmosphère contient de l'air et

un combustible avec un rapport air - combustible qui est compris entre 0,80 et 0,95, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur comprise entre 0,05 μm et 0,2 μm soit formée sur la surface de la tôle d'acier, et qu'un oxyde interne d'au moins un type d'oxyde sélectionné dans le groupe comprenant l'oxyde de Si, l'oxyde de Mn, l'oxyde d'Al, un oxyde complexe comprenant du Si et du Mn, un oxyde complexe de Si et d'Al, un oxyde complexe de Mn et d'Al, et un oxyde complexe de Si, de Mn et d'Al, soit formé,

- réduire ladite tôle d'acier oxydée à une vitesse de réduction comprise entre 0,001 et 0,010 $\mu\text{m/s}$ dans le but de réduire complètement la couche d'oxyde de fer,
- galvaniser au trempé ladite tôle d'acier réduite pour former une tôle d'acier à revêtement à base de zinc, et
- optionnellement, soumettre ladite tôle d'acier à revêtement à base de zinc à un traitement d'alliation pour former une tôle d'acier galvannealed.

20

Pour obtenir la tôle d'acier galvanisée au trempé ou galvannealed présentant une microstructure TRIP selon l'invention, une tôle d'acier comprenant les éléments suivante est approvisionnée :

25 - du carbone avec une teneur comprise entre 0,01 % et 0,22 % en poids. Cet élément est essentiel pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, mais il ne doit pas être présent en une trop grande quantité dans le but de ne pas réduire la soudabilité. Pour augmenter la trempabilité et pour obtenir une limite d'élasticité R_e suffisante, et aussi pour former une austénite résiduelle stabilisée, la teneur en carbone ne doit pas être inférieure à 0,01 % en poids. Une transformation bainitique se produit à partir d'une microstructure austénitique qui est formée à haute température, et des lamelles de ferrite/bainite sont formées. Grâce à la très faible solubilité du carbone dans la ferrite, comparativement à l'austénite, le carbone de l'austénite est rejeté entre les lamelles. Grâce au

35

silicium et au manganèse, il y a très peu de précipitation de carbures. Donc, l'austénite interlamellaire est progressivement enrichie avec du carbone sans que des carbures soient précipités. Cet enrichissement est tel que l'austénite est stabilisée, c'est-à-dire qu'il ne se produit pas de transformation martensitique de cette austénite lors du refroidissement à la température ambiante.

- du manganèse avec une teneur comprise entre 0,50 % et 2,0 % en poids. Le manganèse favorise la trempabilité, rendant possible l'obtention d'une limite d'élasticité R_e élevée. Le manganèse favorise la formation d'austénite, contribue à diminuer la température de début de la transformation martensitique M_s et à stabiliser l'austénite. Toutefois, il est nécessaire d'éviter que l'acier présente une teneur en manganèse trop élevée dans le but d'empêcher la ségrégation, qui peut se produire pendant le traitement thermique de la tôle d'acier. En outre, un ajout excessif de manganèse entraîne la formation d'une couche d'oxyde de manganèse épaisse qui engendre une fragilité, et l'adhérence du revêtement à base de zinc ne sera pas suffisante.

- du silicium avec une teneur comprise entre 0,2 % et 2,0 % en poids. De préférence, la teneur en silicium est supérieure à 0,5 % en poids. Le silicium améliore la limite d'élasticité R_e de l'acier. Cet élément stabilise la ferrite et l'austénite résiduelle à la température ambiante. Le silicium empêche la précipitation de cémentite lors du refroidissement à partir de l'austénite, retardant considérablement le développement de carbures. Ceci découle du fait que la solubilité du silicium dans la cémentite est très faible et du fait que le silicium augmente l'activité du carbone dans l'austénite. Donc, tout germe de cémentite qui se forme sera entouré par une région austénitique riche en silicium, et sera rejeté vers l'interface précipité - matrice. L'austénite enrichie en silicium est également plus riche en carbone, et la

nt

croissance de la cémentite est ralentie à cause de la diffusion réduite qui résulte du gradient de carbone réduit entre la cémentite et la région austénitique avoisinante. Cette addition de silicium contribue par conséquent à stabiliser une quantité d'austénite résiduelle suffisante pour obtenir un effet TRIP. Pendant l'étape de recuit qui a pour but d'améliorer la mouillabilité de la tôle d'acier, des oxydes de silicium internes et un oxyde complexe comprenant du silicium et du manganèse sont formés et dispersés en dessous de la surface de la tôle. Toutefois, un ajout excessif de silicium entraîne la formation d'une couche d'oxyde de silicium interne épaisse et éventuellement d'un oxyde complexe comprenant du silicium et/ou du manganèse et/ou de l'aluminium qui engendrent une fragilité et une insuffisance de l'adhérence du revêtement à base de zinc.

- de l'aluminium avec une teneur comprise entre 0,005 % et 2,0 % en poids. Comme le silicium, l'aluminium stabilise la ferrite et augmente la formation de ferrite lorsque l'acier refroidit. Il n'est pas très soluble dans la cémentite et peut être utilisé à cet égard pour éviter la précipitation de la cémentite lorsque l'on maintient l'acier à la température de transformation bainitique et pour stabiliser l'austénite résiduelle. Toutefois, une quantité minimum d'aluminium est requise pour désoxyder l'acier.

- du molybdène avec une teneur inférieure à 1,0 % en poids. Le molybdène favorise la formation de martensite et augmente la résistance à la corrosion. Toutefois, un excès de molybdène peut favoriser le phénomène de fissuration à froid dans les zones soudées et réduire la ductilité de l'acier.

Lorsque l'on souhaite obtenir une tôle d'acier galvannealed, un procédé conventionnel nécessite l'addition de Mo pour empêcher la précipitation de carbures pendant le réchauffage après la galvanisation.

A

Ici, grâce à l'oxydation interne du silicium et du manganèse, le traitement d'alliation de la tôle d'acier galvanisée peut être exécuté à une température inférieure à celle d'une tôle d'acier galvanisée conventionnelle qui ne contient aucun oxyde interne. Par conséquent, la teneur en molybdène peut être réduite et être inférieure à 0,01 % en poids, parce qu'il n'est pas nécessaire de retarder la transformation bainitique comme c'est le cas pendant le traitement d'alliage d'une tôle d'acier galvanisée conventionnelle.

- du chrome avec une teneur qui ne dépasse pas 1,0 % en poids. La teneur en chrome doit être limitée dans le but d'éviter des problèmes d'apparence de surface lors de la galvanisation de l'acier.

- du phosphore, avec une teneur inférieure à 0,02 % en poids, et de préférence inférieure à 0,015 % en poids. Le phosphore, en combinaison avec le silicium, augmente la stabilité de l'austénite résiduelle en supprimant la précipitation de carbures.

- du titane avec une teneur qui ne dépasse pas 0,20 % en poids. Le titane améliore la limite d'élasticité R_e , toutefois sa teneur doit être limitée à 0,20 % en poids dans le but d'éviter toute dégradation de la ténacité.

- du vanadium avec une teneur qui ne dépasse pas 0,40 % en poids. Le vanadium améliore la limite d'élasticité R_e par affinement de grain, et améliore la soudabilité de l'acier. Toutefois, au-dessus de 0,40 % en poids, la ténacité de l'acier est dégradée et il existe un risque que des fissures apparaissent dans les zones soudées.

- du nickel avec une teneur qui ne dépasse pas 1,0 % en poids. Le nickel augmente la limite d'élasticité R_e . Sa teneur est d'une manière générale limitée à 1,0 % en poids à cause de son coût élevé.

- du niobium avec une teneur qui ne dépasse pas 0,20 % en poids. Le niobium favorise la précipitation de carbonitrides, augmentant ainsi la limite

d'élasticité R_e . Toutefois, au-dessus de 0,20 % en poids, la soudabilité et l'aptitude au formage à chaud sont dégradés.

- 5 Le reste de la composition est constitué de fer et d'autres éléments que l'on s'attend habituellement à trouver, ainsi que d'impuretés qui résultent de la fusion de l'acier, dans des proportions qui n'ont aucune influence sur les propriétés souhaitées.
- 10 La tôle d'acier qui présente la composition ci-dessus est d'abord soumise à une oxydation et ensuite à une réduction lente, avant d'être galvanisée au trempé dans un bain de zinc fondu et optionnellement traitée
- 15 thermiquement pour former ladite tôle d'acier galvannealed.
- L'objectif est de former une tôle d'acier oxydée qui comporte une couche extérieure d'oxyde de fer présentant une épaisseur contrôlée qui protégera
- 20 l'acier contre l'oxydation extérieure sélective du silicium, de l'aluminium et du manganèse pendant que la tôle d'acier est recuite avant la galvanisation au trempé.
- 25 Ladite oxydation de la tôle d'acier est effectuée dans un four à flamme directe dans lequel l'atmosphère contient de l'air et un combustible avec un rapport air - combustible qui est compris entre 0,80 et 0,95, dans des conditions qui permettent la formation sur la
- 30 surface de la tôle d'acier d'une couche d'oxyde de fer qui présente une épaisseur comprise entre 0,05 μm et 0,2 μm et qui ne contient aucun oxyde superficiel de silicium et/ou d'aluminium et/ou de manganèse.
- 35 Dans ces conditions, une oxydation sélective interne du silicium, de l'aluminium et du manganèse se développera en dessous de la couche d'oxyde de fer, et formera une zone d'appauvrissement profonde en silicium, aluminium et manganèse qui minimisera le risque d'oxydation

sélective superficielle. Un oxyde interne d'au moins un type d'oxyde sélectionné dans le groupe comprenant l'oxyde de Si, l'oxyde de Mn, l'oxyde d'Al, un oxyde complexe comprenant du Si et du Mn, un oxyde complexe de Si et d'Al, un oxyde complexe de Mn et d'Al, et un oxyde complexe de Si, de Mn et d'Al est ainsi formé dans la tôle d'acier.

Pendant l'étape de réduction qui suit, l'oxydation sélective interne du silicium, de l'aluminium et du manganèse continue à se développer en profondeur dans la tôle d'acier, de telle sorte qu'un oxyde sélectif externe de Si, de Mn et d'Al soit évité lorsque l'étape de réduction supplémentaire est accomplie.

L'oxydation est de préférence exécutée en chauffant ladite tôle d'acier dans le four à flamme directe, de la température ambiante à une température de chauffage T1 qui est comprise entre 680°C et 800°C.

Lorsque la température T1 est supérieure à 800°C, la couche d'oxyde de fer qui est formée sur la surface de la tôle d'acier contiendra du manganèse en provenance de l'acier, et la mouillabilité sera altérée. Si la température T1 est inférieure à 680°C, l'oxydation interne du silicium et du manganèse ne sera pas favorisée, et l'aptitude à la galvanisation de l'acier sera insuffisante.

Avec une atmosphère qui présente un rapport air - combustible inférieur à 0,80, l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer ne sera pas suffisante pour protéger la tôle contre une oxydation superficielle du silicium, du manganèse et de l'aluminium pendant l'étape de réduction, et le risque de formation d'une couche superficielle d'oxydes de silicium et/ou d'aluminium et/ou de manganèse, éventuellement en combinaison avec l'oxyde de fer, est élevé pendant l'étape de réduction. Toutefois, avec un rapport air - combustible supérieur

à 0,95, la couche d'oxyde de fer est trop épaisse, et nécessite une teneur en hydrogène supérieure dans la zone de maintien à température pour être complètement réduite, ce qui est coûteux. Donc, la mouillabilité sera affectée dans les deux cas.

Selon l'invention, en dépit de l'épaisseur fine de la couche d'oxyde de fer, l'oxydation superficielle du silicium, de l'aluminium et du manganèse est évitée à cause des cinétiques de réduction de cet oxyde de fer pendant l'étape de réduction comparativement au procédé conventionnel dans lequel la vitesse de réduction est d'environ 0,02 $\mu\text{m/s}$. De ce fait, il est essentiel que la réduction de l'oxyde de fer soit exécutée à une vitesse de réduction de 0,001 à 0,010 $\mu\text{m/s}$. Si la vitesse de réduction est inférieure à 0,001 $\mu\text{m/s}$, le temps nécessaire pour l'étape de réduction ne sera pas conforme aux exigences industrielles. Mais si la vitesse de réduction est supérieure à 0,010 $\mu\text{m/s}$, en fonction de la condition de l'étape de réduction, l'oxydation superficielle du silicium, de l'aluminium et du manganèse ne sera pas évitée. Le développement de l'oxydation sélective interne du silicium, de l'aluminium et du manganèse est donc exécuté à une profondeur supérieure à 0,5 μm de la surface de la tôle d'acier, alors que dans le procédé conventionnel, l'oxydation sélective interne est exécutée à une profondeur qui n'est pas supérieure à 0,1 μm de la surface de la tôle d'acier.

Lorsqu'elle sort du four à flamme directe, la tôle d'acier oxydée est réduite dans des conditions qui permettent l'accomplissement de la réduction complète de l'oxyde de fer en fer. Cette étape de réduction peut être exécutée dans un four à tubes radiants ou dans un four à résistance.

Selon l'invention, ladite tôle d'acier oxydée est donc traitée thermiquement dans une atmosphère qui contient

H

de 2 % à moins de 15 % en volume d'hydrogène, et de préférence de 2 % à moins de 5 % en volume d'hydrogène, le reste étant de l'azote et des impuretés inévitables. L'objectif est de ralentir la vitesse de la réduction de l'oxyde de fer en fer, de telle sorte que le développement d'une oxydation sélective interne profonde du silicium, de l'aluminium et du manganèse soit favorisée. Il est préférable que l'atmosphère dans le four à tubes radiants ou dans le four à résistance contienne plus de 2 % en volume d'hydrogène dans le but d'éviter la pollution de l'atmosphère dans le cas où de l'air pénètre dans ledit four.

Ladite tôle d'acier oxydée est chauffée de la température de chauffage T1 à une température de traitement T2, ensuite elle est maintenue à ladite température de traitement T2 pendant un temps de traitement t2, et elle est finalement refroidie de ladite température de traitement T2 à une température de refroidissement T3, ledit traitement thermique étant exécuté dans une atmosphère du type décrit ci-dessus.

Ladite température de traitement T2 est de préférence comprise entre 770°C et 850°C. Lorsque la tôle d'acier se trouve à la température T2, une microstructure biphasée composée de ferrite et d'austénite est formée. Lorsque T2 est supérieure à 850°C, la fraction volumique de l'austénite augmente trop, et une oxydation sélective externe du silicium, de l'aluminium et du manganèse peut se produire à la surface de l'acier. Mais lorsque T2 est inférieure à 770°C, le temps nécessaire pour former la fraction volumique suffisante d'austénite est trop long.

Pour obtenir l'effet TRIP souhaité, une quantité suffisante d'austénite doit être formée pendant l'étape de traitement, de telle sorte qu'une quantité suffisante d'austénite résiduelle soit maintenue pendant l'étape de refroidissement. Le traitement est

exécuté pendant un temps t_2 , qui est de préférence compris entre 20 secondes et 180 secondes. Si le temps t_2 est supérieur à 180 secondes, les grains d'austénite grossissent et la limite d'élasticité R_e de l'acier après le formage sera limitée. En outre, la trempabilité de l'acier est faible. Toutefois, si la tôle d'acier est traitée pendant un temps t_2 qui est inférieur à 20 secondes, la proportion d'austénite formée sera insuffisante et les quantités d'austénite résiduelle et de bainite formées lors du refroidissement seront insuffisantes.

La tôle d'acier réduite est finalement refroidie à une température de refroidissement T_3 qui est proche de la température du bain de zinc fondu, dans le but d'éviter le refroidissement ou le réchauffement dudit bain. T_3 est donc comprise entre 460°C et 510°C . Par conséquent, un revêtement à base de zinc présentant une microstructure homogène peut être obtenu.

Lorsque la tôle d'acier est refroidie, elle est immergée dans le bain de zinc fondu dont la température est de préférence comprise entre 450°C et 500°C .

Lorsqu'une tôle d'acier galvanisée au trempé est requise, le bain de zinc fondu contient de préférence 0,14 % à 0,3 % en poids d'aluminium, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables. De l'aluminium est ajouté dans le bain dans le but d'empêcher la formation d'alliage interfaciaux de fer et de zinc qui sont fragiles et qui ne peuvent donc pas être déformés. Pendant l'immersion, une fine couche de Fe_2Al_5 (d'une épaisseur inférieure à $0,2 \mu\text{m}$) est formée à l'interface de l'acier et du revêtement à base de zinc. Cette couche assure une bonne adhérence du zinc à l'acier, et peut être mise en forme grâce à son épaisseur très fine. Toutefois, si la teneur en aluminium est supérieure à 0,3 % en poids, l'apparence de surface du revêtement essoré est altérée à cause d'un

développement trop intense d'oxyde d'aluminium sur la surface du zinc liquide.

5 Lorsqu'elle sort du bain, la tôle d'acier est essorée par une projection de gaz dans le but de régler l'épaisseur du revêtement à base de zinc. Cette épaisseur, qui est d'une manière générale comprise entre 3 μm et 20 μm , est déterminée en fonction de la résistance à la corrosion requise.

10

Lorsqu'un traitement galvannealing est requis, le bain de zinc fondu contient de préférence 0,08 % à 0,135 % en poids d'aluminium dissous, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables, et la teneur en molybdène dans l'acier peut être inférieure à 0,01 % en poids. De l'aluminium est ajouté dans le bain dans le but de désoxyder le zinc fondu, et de faciliter le contrôle de l'épaisseur de la couche du revêtement à base de zinc. Dans cette condition, la précipitation de la phase delta (FeZn_7) est amorcée à l'interface de l'acier et du revêtement à base de zinc.

25 Lorsqu'elle sort du bain, la tôle d'acier est essorée par une projection de gaz dans le but de régler l'épaisseur du revêtement à base de zinc. Cette épaisseur, qui est d'une manière générale comprise entre 3 μm et 10 μm , est déterminée en fonction de la résistance à la corrosion requise. Ladite tôle d'acier à revêtement à base de zinc est finalement traitée thermiquement de telle sorte qu'un revêtement constitué d'un alliage de zinc et de fer soit obtenu, par diffusion de fer de l'acier dans le zinc du revêtement.

35 Ce traitement d'alliage peut être exécuté en maintenant ladite tôle d'acier à une température T4 qui est comprise entre 460°C et 510°C pendant un temps de traitement t4 qui est compris entre 10 secondes et 30 secondes. Grâce à l'absence d'oxydation sélective externe du silicium et du manganèse, cette température

T4 est inférieure aux températures d'alliage conventionnelles. Pour cette raison, de grandes quantités de molybdène dans l'acier ne sont pas requises, et la teneur en molybdène dans l'acier peut être limitée à moins de 0,01 % en poids. Si la température T4 est inférieure à 460°C, l'alliation du fer et du zinc n'est pas possible. Si la température T4 est supérieure à 510°C, il devient difficile de former de l'austénite stable, à cause de la précipitation indésirable de carbures, et l'effet TRIP ne peut pas être obtenu. Le temps t4 est réglé de telle sorte que la teneur moyenne en fer dans l'alliage soit comprise entre 8 % et 12 % en poids, ce qui constitue un bon compromis pour améliorer la soudabilité du revêtement et limiter le poudrage pendant le formage.

L'invention va maintenant être illustrée par des exemples qui sont fournis à titre d'indications non limitatives.

Des essais ont été réalisés en utilisant des tôles d'acier A, B et C de 0,8 mm d'épaisseur et de 1,8 m de largeur fabriquées à partir d'un acier dont la composition est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1: composition chimique de l'acier des tôles A, B et C, en % en poids, le reste de la composition étant du fer et des impuretés inévitables (échantillons A et B)

Tableau 1

C	Mn	Si	Al	Mo	Cr	P	Ti	V	Ni	Nb
0,20	1,73	1,73	0,01	0,005	0,02	0,01	0,005	0,005	0,01	0,005

L'objectif est de comparer la mouillabilité et l'adhérence du revêtement de zinc à la tôle d'acier, de la tôle d'acier traitée selon l'invention à une tôle d'acier qui est traitée dans des conditions qui ne font pas partie du domaine de l'invention.

La mouillabilité est contrôlée visuellement par un opérateur. L'adhérence du revêtement est également contrôlée visuellement après un test de pliage à 180°
5 des échantillons.

Exemple 1 selon l'invention

Une tôle d'acier A est introduite de façon continue dans un four à flamme directe, dans lequel elle est
10 amenée en contact avec une atmosphère qui contient de l'air et un combustible dans un rapport air - combustible de 0,94, de la température ambiante (20°C) à 700°C, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur de 0,073 µm soit formée. Elle
15 est ensuite recuite de façon continue dans un four à tubes radiants, dans lequel elle est chauffée de 700°C à 850°C, et ensuite elle est maintenue à 850°C pendant 40 secondes, avant d'être finalement refroidie à 460°C.

20 L'atmosphère dans le four à tubes radiants contient 4 % en volume d'hydrogène, le reste étant de l'azote et des impuretés inévitables. La longueur du four à tubes radiants est de 60 m, la vitesse des tôles est de 90 m/min., et le débit de gaz est de 250 Nm³/h. Dans ces
25 conditions, la vitesse de réduction de la couche d'oxyde de fer est de 0,0024 µm/s. Par conséquent, la réduction de la couche d'oxyde de fer dure pendant le temps de séjour de la tôle dans le four à tubes radiants, et à la sortie dudit four, l'oxyde de fer est
30 complètement réduit. Aucun oxyde sélectif externe d'aluminium, de silicium et de manganèse ne s'est formé, au contraire l'oxyde sélectif interne d'aluminium, de silicium et de manganèse formé pendant le séjour dans le four à flamme directe s'est formé
35 plus en profondeur dans la tôle d'acier.

Après le refroidissement, la tôle d'acier A est galvanisée au trempé dans un bain à base de zinc fondu qui contient 0,2 % en poids d'aluminium, le reste étant

f

- du zinc et des impuretés inévitables. La température dudit bain est de 460°C. Après l'essorage à l'azote et le refroidissement du revêtement à base de zinc, l'épaisseur du revêtement à base de zinc est de 7 µm.
- 5 On observe que la mouillabilité est parfaite, parce que la couche de revêtement en zinc est continue, que l'aspect de la surface est très bon, et que l'adhérence est bonne.
- 10 En outre, les inventeurs ont observé que la microstructure de l'acier était une microstructure TRIP contenant de la ferrite, de l'austénite résiduelle et de la martensite.
- 15 Exemple comparatif 1
- Une tôle d'acier B est introduite de façon continue dans un four à flamme directe, dans lequel elle est amenée en contact avec une atmosphère qui contient de l'air et un combustible dans un rapport air -
- 20 combustible de 0,94, de la température ambiante (20°C) à 700°C, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur de 0,073 µm soit formée. Elle est ensuite recuite de façon continue dans un four à tubes radiants, dans lequel elle est chauffée de 700°C
- 25 à 850°C, et ensuite elle est maintenue à 850°C pendant 40 secondes, avant d'être finalement refroidie à 460°C. L'atmosphère dans le four à tubes radiants contient 5 % en volume d'hydrogène, le reste étant de l'azote et des impuretés inévitables. La longueur du four à tubes
- 30 radiants est de 60 m, la vitesse des tôles est de 90 m/min., et le débit de gaz est de 400 Nm³/h. Dans ces conditions, la vitesse de réduction de la couche d'oxyde de fer est de 0,014 µm/s. Par conséquent, la couche d'oxyde de fer est complètement réduite dans les
- 35 10 premiers mètres du four à tubes radiants, et une couche d'oxyde sélectif externe d'aluminium, de manganèse et de silicium est formée sur la tôle d'acier dans les 50 derniers mètres du four à tubes radiants.

A

Après le refroidissement, la tôle d'acier B est galvanisée au trempé dans un bain à base de zinc fondu qui contient 0,2 % en poids d'aluminium, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables. La température dudit bain est de 460°C. Après l'essorage à l'azote et le refroidissement du revêtement à base de zinc, l'épaisseur du revêtement à base de zinc est de 7 µm. Les inventeurs ont observé que la microstructure de l'acier est une microstructure TRIP contenant de la ferrite, de l'austénite résiduelle et de la martensite. Toutefois, ils ont observé que la mouillabilité n'est pas parfaite, parce que la couche de zinc n'est pas continue, que l'aspect de la surface est assez médiocre et que l'adhérence est médiocre.

15

Exemple comparatif 2

Une tôle d'acier C est introduite de façon continue dans un four à flamme directe, dans lequel elle est amenée en contact avec une atmosphère qui contient de l'air et un combustible dans un rapport air - combustible de 0,94, de la température ambiante (20°C) à 700°C, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur de 0,073 µm soit formée.

Elle est ensuite recuite de façon continue dans un four à tubes radiants, dans lequel elle est maintenue à 700°C pendant 20 secondes, et finalement elle est refroidie à 460°C. L'atmosphère dans le four à tubes radiants contient 5 % en volume d'hydrogène, le reste étant de l'azote et des impuretés inévitables.

La longueur du four à tubes radiants est de 60 m, la vitesse des tôles est de 180 m/min., et le débit de gaz est de 100 Nm³/h, et la vitesse de réduction de la couche d'oxyde de fer est de 0,0006 µm/s. Dans ces conditions, les inventeurs ont observé que la couche d'oxyde de fer n'est pas réduite dans le four à tubes radiants.

17

Après le refroidissement, la tôle d'acier C est galvanisée au trempé dans un bain à base de zinc fondu qui contient 0,2 % en poids d'aluminium, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables. La température dudit bain est de 460°C. Après l'essorage à l'azote et le refroidissement du revêtement à base de zinc, l'épaisseur du revêtement à base de zinc est de 7 µm.

On observe que la microstructure TRIP n'est pas obtenue. En outre, la mouillabilité n'est pas parfaite, parce que la couche de revêtement de zinc n'est pas continue, et l'adhérence est médiocre.

K

Revendications

1. Procédé pour fabriquer une tôle d'acier galvanisée au trempé ou galvannealed qui présente une
5 microstructure TRIP comprenant de la ferrite, de l'austénite résiduelle et optionnellement de la martensite et/ou de la bainite, ledit procédé comprenant les étapes consistant à:

- approvisionner une tôle d'acier dont la
10 composition comprend, en poids:

$$0,01 \% \leq C \leq 0,22 \%$$

$$0,50 \% \leq Mn \leq 2,0 \%$$

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

$$0,005 \% \leq Al \leq 2,0 \%$$

15 $Mo < 1,0 \%$

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

$$P < 0,02 \%$$

$$Ti \leq 0,20 \%$$

$$V \leq 0,40 \%$$

20 $Ni \leq 1,0 \%$

$$Nb \leq 0,20 \%,$$

le reste de la composition étant du fer et des impuretés inévitables qui résultent de la fusion,

- oxyder ladite tôle d'acier dans un four à flamme
25 directe dans lequel l'atmosphère contient de l'air et un combustible avec un rapport air - combustible qui est compris entre 0,80 et 0,95, de telle sorte qu'une couche d'oxyde de fer présentant une épaisseur comprise entre 0,05 μm et 0,2 μm soit formée sur la surface de
30 la tôle d'acier, et qu'un oxyde interne d'au moins un type d'oxyde sélectionné dans le groupe comprenant l'oxyde de Si, l'oxyde de Mn, l'oxyde d'Al, un oxyde complexe comprenant du Si et du Mn, un oxyde complexe de Si et d'Al, un oxyde complexe de Mn et d'Al, et un
35 oxyde complexe de Si, de Mn et d'Al, soit formé,

- réduire ladite tôle d'acier oxydée à une vitesse de réduction comprise entre 0,001 $\mu m/s$ et 0,010 $\mu m/s$ dans le but d'entraîner l'oxyde interne à continuer à se développer en profondeur dans la tôle d'acier, et

d'accomplir une réduction complète de la couche d'oxyde de fer,

- galvaniser au trempé ladite tôle d'acier réduite pour former une tôle d'acier revêtue de zinc, et

- 5 - optionnellement, soumettre ladite tôle d'acier revêtue de zinc à un traitement d'alliation pour former une tôle d'acier galvannealed.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
10 ladite tôle d'acier comprend, en % en poids,
 $P < 0,015 \%$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel
15 ladite tôle d'acier comprend, en % en poids,
 $Mo \leq 0,01 \%$.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications
1 à 3, dans lequel l'oxydation de la tôle d'acier est
20 exécutée en la chauffant de la température ambiante à
une température de chauffage T1.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel
ladite température T1 est comprise entre 680°C et
800°C.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications
1 à 5, dans lequel la réduction de ladite tôle d'acier
oxydée consiste en un traitement thermique qui est
exécuté dans un four dans lequel l'atmosphère contient
30 de 2 % à moins de 15 % en volume d'hydrogène, le reste
de la composition étant de l'azote et des impuretés
inévitables.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel
35 l'atmosphère contient de 2 % à moins de 5 % en volume
d'hydrogène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications
6 à 7, dans lequel ledit traitement thermique comprend

J

une phase de chauffage de la température de chauffage T1 à une température de traitement T2, une phase de maintien à ladite température de traitement T2 pendant un temps de traitement t2, et une phase de refroidissement de ladite température de traitement T2 à une température de refroidissement T3.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ladite température de traitement T2 est comprise entre 770°C et 850°C.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel ledit temps de traitement t2 est compris entre 20 secondes et 180 secondes.

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel ladite température de refroidissement T3 est comprise entre 460°C et 510°C.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel ladite réduction est exécutée dans un four à tubes radiants ou dans un four à résistance.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel, lorsqu'une tôle d'acier galvanisée au trempé est requise, la galvanisation au trempé est exécutée par l'immersion de ladite tôle d'acier réduite dans un bain de fusion qui contient de 0,14 % à 0,3 % en poids d'aluminium, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel, lorsqu'une tôle d'acier galvannealed est requise, la galvanisation au trempé est exécutée par l'immersion de ladite tôle d'acier réduite dans un bain de fusion qui contient de 0,08 % à 0,135 % en poids d'aluminium, le reste étant du zinc et des impuretés inévitables.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la teneur en molybdène de ladite tôle d'acier est inférieure à 0,01 % en poids.
- 5 16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ledit traitement d'alliage est exécuté en chauffant ladite tôle d'acier à revêtement à base de zinc à une température T4 qui est comprise entre 460°C et 510°C pendant un temps de traitement t4 qui est
10 compris entre 10 secondes et 30 secondes.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel la température dudit bain de fusion est comprise entre 450°C et 500°C.

A