

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 39029 A1** (51) Cl. internationale : **B05D 3/02; C21D 9/46; B32B 15/18**
(43) Date de publication : **28.02.2017**

(21) N° Dépôt : **39029**

(22) Date de Dépôt : **10.12.2013**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/US2013/074182 10.12.2013**

(71) Demandeur(s) : **ARCELORMITTAL, 24-26, Boulevard d'Avranches L-1160 Luxembourg (LU)**

(72) Inventeur(s) : **MATAIGNE, Jean-Michel ; STAUDTE, Jonas ; ROTOLE, John**

(74) Mandataire : **CHARDY - PATENTMARK**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE RECUIT DE TÔLES EN ACIER**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de recuit de tôles en acier comprenant : -une première étape consistant à oxyder totalement la surface d'une telle tôle en acier de manière à générer une couche superficielle totalement oxydée, - une deuxième étape consistant à oxyder sélectivement des éléments autres que le fer dudit acier, dans une zone s'étendant au-dessous de ladite couche totalement oxydée, de manière à générer une couche interne sélectivement oxydée et - une troisième étape consistant à réduire totalement ladite couche superficielle totalement oxydée.

ABREGE DESCRIPTIF**PROCÉDÉ DE TREMPÉ DE TÔLES D'ACIER**

La présente invention concerne un procédé de recuit de tôles en acier comprenant : -une première étape consistant à oxyder totalement la surface d'une telle tôle en acier de manière à générer une couche superficielle totalement oxydée, - une deuxième étape consistant à oxyder sélectivement des éléments autres que le fer dudit acier, dans une zone s'étendant au-dessous de ladite couche totalement oxydée, de manière à générer une couche interne sélectivement oxydée et - une troisième étape consistant à réduire totalement ladite couche superficielle totalement oxydée.



PROCÉDÉ DE TREMPE DE TÔLES D'ACIER

La présente invention concerne un procédé de recuit de tôles d'acier. Plus particulièrement, elle concerne un procédé de recuit de tôles d'acier avant galvanisation à chaud et éventuellement avant traitement thermique après galvanisation.

Il y a une demande pour alléger de plus en plus les véhicules, ce qui nécessite des concepts d'alliage plus sophistiqués pour les aciers à haute résistance en augmentant la résistance mécanique et en diminuant la densité. Les éléments d'alliage tels que l'aluminium, le manganèse, le silicium et le chrome sont tout particulièrement préférés mais posent de sérieux problèmes en termes de capacité de revêtement à cause de la présence d'éléments d'alliage qui s'oxydent sur la surface après le recuit.

Pendant le chauffage, la surface de l'acier est exposée à l'atmosphère qui est non-oxydante pour le fer mais oxydante pour les éléments d'alliage qui présentent une affinité élevée pour l'oxygène tels que le manganèse, l'aluminium, le silicium, le chrome, le carbone ou le bore, ce qui oxydera ces éléments à la surface de l'acier. Lorsque l'acier contient de tels éléments oxydables, ceux-ci ont tendance à s'oxyder sélectivement à la surface de l'acier, ce qui altère la mouillabilité du revêtement ultérieur.

De plus, lorsqu'un tel revêtement est une tôle d'acier galvanisée à chaud qui va être chauffée après galvanisation, la présence de tels oxydes peuvent nuire à la diffusion du fer dans le revêtement qui ne peut pas être suffisamment allié à des vitesses de chaîne classiques d'une chaîne industrielle.

La présente invention propose un procédé de recuit de tôles d'acier comprenant :

- une première étape consistant à oxyder entièrement la surface de la tôle d'acier de façon à créer une couche de surface entièrement oxydée,
- une deuxième étape consistant à oxyder sélectivement des éléments autres que le fer de l'acier, dans une zone s'étendant sous ladite couche entièrement oxydée, ce qui crée une couche interne sélectivement oxydée et

- une troisième étape consistant à réduire entièrement ladite couche de surface entièrement oxydée.

Dans un premier mode de réalisation, ledit procédé peut être mis en œuvre
5 dans une installation comprenant une zone de chauffage à flamme directe, une zone de chauffage à tubes radiants et une zone de maintien à tubes radiants, la première étape étant réalisée dans la zone de chauffage à flamme directe, la deuxième étape étant réalisée au moins dans la zone de chauffage à tubes radiants et la troisième étape étant réalisée au moins dans la zone de maintien à
10 tubes radiants. La première étape peut être réalisée par régulation de l'atmosphère de la zone de chauffage à flamme directe pour atteindre un rapport air/gaz supérieur à 1.

Dans un autre mode de réalisation, ledit procédé peut être mis en œuvre
15 dans une installation comprenant une zone de préchauffage à tubes radiants, une zone de chauffage à tubes radiants et une zone de maintien à tubes radiants, la première étape étant réalisée dans la zone de préchauffage à tubes radiants, la deuxième étape étant réalisée au moins dans la zone de chauffage à tubes radiants et la troisième étape étant réalisée au moins dans la zone de maintien à
20 tubes radiants. La première étape peut être réalisée dans une chambre d'oxydation contenant une quantité de O₂ de 0,1 à 10% en volume, de préférence de 0,5 à 3% en volume. En variante ou en combinaison, la chambre d'oxydation peut recevoir une injection d'eau de manière à être oxydante pour le fer.

Dans un autre mode de réalisation, la deuxième étape est réalisée par
25 réglage du point de rosée de la zone de chauffage à tubes radiants au-dessus d'une valeur critique dépendant de la teneur en H₂ dans l'atmosphère de ladite zone. Le point de rosée peut être régulé par injection de vapeur d'eau.

Dans un autre mode de réalisation, la troisième étape de réduction est effectuée par utilisation d'une atmosphère contenant au moins 2% en volume de
30 H₂, l'équilibre étant N₂. Une quantité maximale préférée de H₂ est 15% en volume.

Une tôle d'acier recuite obtenue selon l'invention peut être galvanisée à chaud par immersion dans un bain de zinc et éventuellement traitée thermiquement à une température allant de 450°C à 580°C pendant 10 à 30 secondes, et de préférence de moins de 490°C pour produire une tôle d'acier dite galvanisée-alliée.

Il n'y a pas de limite pratique quant à la nature de l'acier qui peut être traitée selon l'invention. Cependant, la préférence va à un acier qui contient au maximum 4% en poids de manganèse, 3% en poids de silicium, 3% en poids d'aluminium et 1% en poids de chrome pour assurer une capacité de revêtement optimale.

Pendant le chauffage, la surface de l'acier est tout d'abord exposée à une atmosphère oxydante, qui provoquera la formation d'oxyde de fer à la surface (oxydation dite totale). Cet oxyde de fer empêche les éléments d'alliage de s'oxyder à la surface de l'acier.

Cette première étape peut être réalisée dans un four à flamme directe (DFF) utilisé comme dispositif de préchauffage. La puissance d'oxydation de cet équipement est réglée par réglage du rapport air/gaz au-dessus de 1.

Cette première étape peut également être réalisée dans la zone de préchauffage d'un four à tubes radiants (RTF). En particulier, cette zone de préchauffage RTF peut inclure une chambre d'oxydation contenant une atmosphère oxydante. Une autre alternative consiste à régler toute la section de préchauffage sous atmosphère oxydante par utilisation de O₂ et/ou de H₂O comme donneur d'oxygène.

Après avoir généré ladite couche d'oxydation de surface, on réalise une deuxième étape d'oxydation sélective d'éléments autres que le fer. Ces éléments sont les éléments les plus facilement oxydables contenus dans l'acier tels que le manganèse, le silicium, l'aluminium, le bore ou le chrome. Cette deuxième étape est réalisée par maintien d'un flux d'oxygène dans la masse de la tôle d'acier, ce qui provoque l'oxydation sélective interne des éléments d'alliage.

Dans le cadre de la présente invention, cette oxydation peut être réalisée par commande du point de rosée de la zone de chauffage RTF au-dessus d'une valeur minimale dépendant de la teneur en H₂ dans l'atmosphère de cette zone de chauffage. L'injection de vapeur d'eau est l'un des procédés qui peut être appliqué

pour contrôler des points de rosée à la valeur souhaitée. Il faut noter que le fait de réduire la teneur en H₂ dans l'atmosphère va permettre d'injecter moins de vapeur d'eau car on peut également réduire les points de rosée tout en obtenant une oxydation sélective.

5 Dans une troisième étape, il faut réduire la couche entièrement oxydée tout en garantissant en plus une capacité de revêtement pour tout type de revêtement tels que la phosphatation, les revêtements électrolytiques, les revêtements sous vide y compris les revêtements par dépôt en phase vapeur par jet, les revêtements par galvanisation à chaud, etc. Cette réduction peut se
10 produire à la fin de la zone de chauffage RTF et/ou pendant le maintien et/ou le refroidissement de la tôle d'acier. Elle peut être réalisée par utilisation d'atmosphères et de procédés de réduction classiques connus de l'homme du métier.

La présente invention sera mieux comprise grâce à la description détaillée
15 de quelques exemples non limitatifs.

Exemples

Des tôles d'acier, réalisées à partir d'aciers de différentes compositions, présentées dans le tableau 1, ont été produites de manière classique avant
20 laminage à froid. Elles ont ensuite été recuites dans une installation comprenant un four de chauffage DFF, un four de chauffage RTF comprenant deux zones différentes, à savoir une zone de chauffage RTF et une zone de maintien RTF. Les points de rosée de la zone de chauffage RTF ont été réglés par réglage des différentes températures de sortie de la zone de chauffage DFF et par injection de
25 vapeur à des débits différents. Les paramètres de recuits sont présentés dans le tableau 2.

Après le maintien, les tôles d'acier recuites ont été refroidies par des refroidisseurs à jet classiques, jusqu'à atteindre une température de 480°C.

30 Les tôles d'acier ont ensuite été immergées dans un bain de zinc contenant de l'aluminium dans une quantité de 0,130% en poids et soumises à un traitement

de trempe après galvanisation par chauffage par induction à une température de 580°C pendant 10 secondes.

Les tôles d'acier revêtues ont ensuite été examinées et les teneurs en fer correspondantes des revêtements ont été évaluées. Les résultats de cette 5 évaluation sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 1 – Compositions de l'acier

Qualité	C	Mn	Si	Al	Cr	Mo	Ti	Nb	B
A	0,13	2,5	0,7	—	0,3	—	0,02	0,01	0,002
B	0,2	1,8	2,0	0,65	—	—	—	—	—
C	0,2	2,2	2,0	0,5	-	0,15	-	0,015	-

Tableau 2 – Paramètres de recuit- Évaluations des revêtements

Essai	Qualité	Sortie FFD (°C)	Débit de vapeur (kg/hr)	Point de rosée maximum (°C)	H2 (%)	Alliage	Teneur en fer (%)
1	A	649	0	-10	6	Aucun	0
2	B	716	2,5	8	6	Partiel	ne
3	C	716	5	20	6	Total	12

10 ne : non évaluée

L'essai n°1 présentait une surface non alliée de type GI hautement réfléchissante. Le traitement de l'essai n°2 à l'aide d'un point de rosée insuffisant a donné un alliage différentiel aléatoire sur toute la largeur jusqu'à un certain degré 15 sur toute la longueur de la bobine. La valeur du point de rosée étant encore supérieure pendant l'essai n°3. Il en a résulté une surface de bande totalement alliée sur toute la longueur de la bobine.

Un autre avantage du procédé de l'invention est que le fait d'augmenter le point de rosée de la zone de chauffage RTF, ce qui permet le passage 20 correspondant d'un mode externe en mode interne de l'oxydation sélective,

semble également avoir une incidence favorable sur la cinétique de décarburation des tôles d'acier. Cela a été démontré par la surveillance de la teneur en CO dans l'atmosphère de cette zone qui a été réduite.



Revendications

1. Procédé de trempe de tôles d'acier comprenant :
 - une première étape consistant à oxyder entièrement la surface d'une telle tôle
5 d'acier, ce qui crée une couche de surface entièrement oxydée,
 - une deuxième étape consistant à oxyder sélectivement des éléments autres que le fer de l'acier, dans une zone s'étendant sous ladite couche entièrement oxydée, ce qui crée une couche interne oxydée sélectivement et
 - une troisième étape consistant à réduire totalement ladite couche de surface
10 entièrement oxydée.

2. Procédé de trempe de tôles d'acier selon la revendication 1, ledit procédé étant mis en œuvre dans une installation comprenant une zone de chauffage à flamme directe, une zone de chauffage à tubes radiants et une zone de maintien à
15 tubes radiants, ladite première étape étant réalisée dans la zone de chauffage à flamme directe, ladite deuxième étape étant réalisée au moins dans la zone de chauffage à tubes radiants et ladite troisième étape étant réalisée au moins dans la zone de maintien à tubes radiants.

- 20 3. Procédé de trempe de tôles d'acier selon la revendication 2, dans lequel ladite première étape est réalisée par régulation de l'atmosphère de ladite zone de chauffage à flamme directe pour atteindre un rapport air/gaz supérieur à 1.

- 25 4. Procédé de trempe de tôles d'acier selon la revendication 1, ledit procédé étant mis en œuvre dans une installation comprenant une zone de préchauffage à tubes radiants, une zone de chauffage à tubes radiants et une zone de maintien à tubes radiants, ladite première étape étant réalisée dans la zone de préchauffage à tubes radiants, ladite deuxième étape étant réalisées au moins dans la zone de chauffage à tubes radiants et ladite troisième étape étant réalisée au moins dans
30 la zone de maintien à tubes radiants.



5. Procédé de trempe de tôles d'acier selon la revendication 4, dans lequel ladite première étape est réalisée dans une chambre d'oxydation contenant une quantité d'O₂ de 0,1 à 10% en volume.
- 5 6. Procédé de trempe de tôles d'acier selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel ladite deuxième étape est réalisée par réglage du point de rosée de ladite zone de chauffage à tubes radiants au-dessus d'une valeur critique dépendant de la teneur en H₂ dans l'atmosphère de ladite zone.
- 10 7. Procédé de trempe de tôles d'acier selon la revendication 6, dans lequel ledit point de rosée est régulé par injection de vapeur d'eau.
8. Procédé de trempe de tôles d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ladite troisième étape de réduction est effectuée
15 par utilisation d'une atmosphère contenant au moins 2% de H₂, l'équilibre étant du N₂.
9. Procédé de trempe de tôles d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit acier contient jusqu'à 4% en poids de
20 manganèse, jusqu'à 3% en poids de silicium, jusqu'à 3% en poids d'aluminium, et jusqu'à 1% de chrome en poids.
10. Procédé de production d'une tôle d'acier galvanisée, dans lequel une tôle d'acier trempée obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 est
25 galvanisée à chaud par immersion dans un bain de zinc.
11. Procédé de production d'une tôle d'acier trempée après galvanisation, dans lequel une tôle d'acier galvanisée obtenue selon la revendication 10 est en outre traitée thermiquement à une température de 450°C à 580°C pendant 10 à 30
30 secondes.



12. Procédé de production d'une tôle d'acier galvanisée selon la revendication 11, dans lequel ledit traitement thermique est réalisé à moins de 490°C.





**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39029	Date de dépôt : 12/05/2016 10/12/2013 ; Date d'entrée en phase nationale : 12/05/2016
Déposant : ARCELORMITTAL	Date de priorité:
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE RECUIT DE TÔLES EN ACIER	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: FERHANE	Date d'établissement du rapport : 16/02/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
6 Pages
- Revendications
12
- Planches de dessin
0

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B 05D 3/02, B 32B 15/18, C 21D 9/46

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2010304183 (HONDA KAZUHIKO [JP], et all) ;21/12/2010	1-4
Y		5-7
Y	US3925579 (FLINCHUM CHARLES, et al) ; 9/12/1975	5-7
Y	US2009123651 (OKADA NOBUYOSHI [JP]) ; 14/05/2009	5-7

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté.

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 5-12 Revendications 1-4	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-12	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications aucune Revendications 1-12	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2010304183
D2 : US3925579
D3 : US2009123651

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 décrit un procédé de trempe de tôles d'acier (un procédé de production de tôles d'acier galvanisées à haute résistance), comprenant :

- une première étape consistant à oxyder complètement la surface de la tôle ainsi une couche de surface entièrement oxydée. Cette étape est réalisée par régulation de l'atmosphère de ladite zone de chauffage à flamme directe pour atteindre un rapport air/gaz supérieure à 1.
- une seconde étape consistant à oxyder sélectivement des éléments autres que le fer de l'acier dans une zone s'étendant sous ladite couche totalement oxydée créant ainsi une couche interne oxydée sélectivement .
- une troisième étape consistant à réduire complètement ladite couche de surface entièrement oxydée (Paragraphes [0073]).

Le document D1 décrit aussi un procédé de trempe de tôles d'acier une installation comprenant une zone de chauffage à flamme directe, une zone de chauffage de tubes rayonnants et une zone de chauffage de tubes radiants ,La zone de trempage des tubes radiants se produit dans la zone de réduction qui implique un trempage. Paragraphes [0073], [0211].

Le document D1 décrit aussi une zone de préchauffage à tube radiant, une zone de chauffage à tube radiants et une zone de maintien à tubes radiants , ladite première étape étant réalisée dans la zone de préchauffage à tube radiants , ladite deuxième étape étant réalisées au moins dans la zone de chauffage radiants et ladite troisième étape étant réalisée au moins dans la zone de maintien à tubes radiants .

Aucun des documents mentionnés ci-dessus ne divulgue un procédé de fabrication et de

préparation d'un substrat comprenant l'ensemble des caractéristiques techniques citées dans les revendications 5 et 10, d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Par la suite toutes les revendications dépendantes sont aussi nouvelles.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 5, il divulgue un procédé de trempe de tôles d'acier.

par conséquent, l'objet de la revendication 5 diffère de ce procédé connu en ce que la première étape est effectuée dans une chambre d'oxydation contenant une quantité de O₂ de 0,1 à 10 % en volume.

La solution à ce problème, proposée dans la revendication 5 de la présente demande ne peut pas être considéré comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants :

Le document D2 divulgue un procédé de trempe de tôles d'acier dans lequel la première étape est réalisée dans une chambre d'oxydation contenant une quantité de 0,1 à 10% en volume et se produit dans un four d'oxydation. Donc il aurait été évident pour un homme du métier, au moment de l'invention, de modifier le procédé de D1, afin de parvenir au même résultat et d'appliquer ces caractéristiques avec des effets correspondants afin d'obtenir un procédé conforme à la revendication 5. Par conséquent, l'objet de la revendication 5 n'implique pas une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

les caractéristiques techniques additionnelles des revendications 6-12 sont connues de la combinaison du document D2 ou D3 avec le document D1, d'où l'objet desdites revendications n'implique pas une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible