

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 839 922 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
06.05.1998 Bulletin 1998/19

(51) Int Cl.⁶: C22C 38/16

(21) Numéro de dépôt: 97402567.8

(22) Date de dépôt: 29.10.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorité: 30.10.1996 FR 9613222

(71) Demandeur: SOLLAC
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• Kefferstein, Ronald
13730 Saint-Victoret (FR)

• Jartoux, Xavier
La Saladelle, 13270 Fos sur Mer (FR)

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

(54) **Acier ferritique à très basse teneur en carbone, doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion**

(57) Acier ferritique à très basse teneur en carbone, doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion, caractérisé en la composition pondérale suivante :

carbone < 0,02%,
0,3% < manganèse < 1,5%,

silicium < 0,3%;
0,04% < phosphore < 0,1
soufre < 0,01%,
0,2% < cuivre < 0,5
nickel < 0,2%,
le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à l'élaboration.

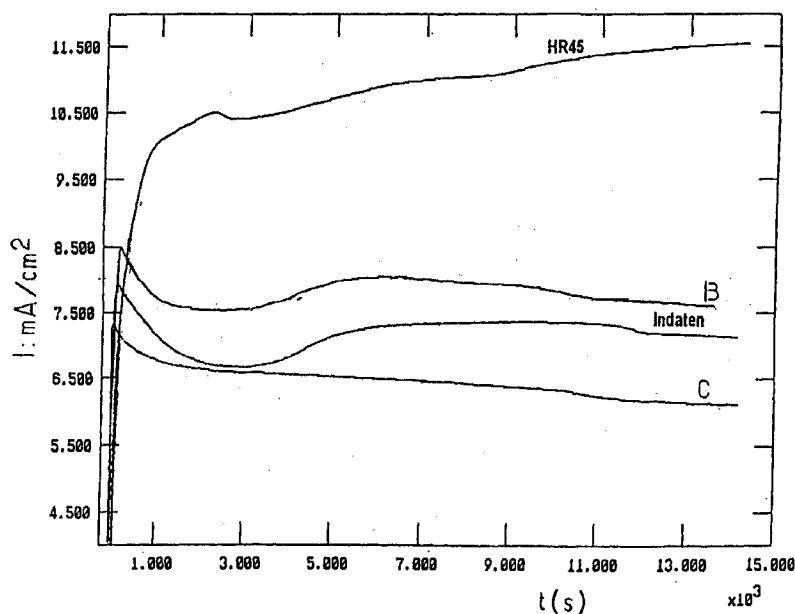


Figure unique..

EP 0 839 922 A1

Description

La présente invention concerne un acier ferritique à très basse teneur en carbone, doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion.

De nombreux aciers sont développés pour résister à la corrosion atmosphérique. Il s'agit, en général, d'aciers contenant notamment dans leur composition du cuivre, du phosphore, du chrome et des teneurs en carbone d'environ 0,08%.

Il est connu, par exemple, des aciers patinables comme les aciers INDATEN ou CORTEN qui ne résistent cependant qu'à la corrosion atmosphérique lorsque l'atmosphère ne contient pas de polluants agressifs. Dans un autre domaine, il est connu également des aciers qui sont élaborés pour résister à la corrosion marine ou à la corrosion fissurante.

D'une autre manière, l'amélioration de la résistance à la corrosion des structures en acier est réalisée par des revêtements métalliques, organiques ou minéraux de plus en plus complexes. La modification de la composition intrinsèque de l'acier reste cependant une voie d'amélioration non négligeable.

Le but de l'invention est de proposer un acier contenant dans sa composition une très basse teneur en carbone, et présentant, d'une part, de bonnes propriétés mécaniques, en particulier dans le domaine de l'allongement et, d'autre part, d'excellentes propriétés de résistance notamment à la corrosion perforante et atmosphérique.

L'invention a pour objet un acier ferritique à très basse teneur en carbone doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion, caractérisé en la composition pondérale suivante :

carbone < 0,02%,
 0,3% < manganèse < 1,5%,
 silicium < 0,3%;
 0,04% < phosphore < 0,1%
 soufre < 0,01%,
 0,2% < cuivre < 0,5%
 nickel < 0,2%,

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à l'élaboration.

Les autres caractéristiques de l'invention sont :

- l'acier comprend en outre dans sa composition, moins de 0,08% de niobium.
- l'acier comprend en outre dans sa composition, moins de 0,05% de titane.
- l'acier comprend en outre dans sa composition, moins de 0,3% de molybdène.

L'invention concerne également un procédé d'élaboration d'un acier ferritique à très basse teneur en carbone doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion, caractérisé en ce que l'acier de composition pondérale suivante :

carbone < 0,02%,
 0,3% < manganèse < 1,5%,
 silicium < 0,3%;
 0,04% < phosphore < 0,1%
 soufre < 0,01%,
 0,2% < cuivre < 0,5%
 nickel < 0,2%,

le reste étant du fer et des impuretés inévitables est élaboré sous vide, puis soumis à:

- un laminage à chaud à une température de laminage supérieure à 850°C,
- un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 450°C et 650°C,
- un bobinage.

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

La figure unique présente des courbes caractéristiques de mesure de dissolution anodique de différents aciers du commerce comparées à celles de deux exemples d'acier de l'invention.

Les aciers, pour des pièces de structure, de liaison mécanique, notamment, dans le domaine automobile ou fer-

roviaire, doivent permettre de répondre aux exigences de plus en plus draconiennes, d'une part, du point de vue de la résistance à la corrosion et, d'autre part, du point de vue de la mise en forme et des caractéristiques mécaniques.

L'acier selon l'invention est un acier laminé à chaud à très basse teneur en carbone, contenant du cuivre, doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion, caractérisé en la composition pondérale suivante :

carbone < 0,02%,
0,3% < manganèse < 1,5%,
silicium < 0,3%;
0,04% < phosphore < 0,1%
soufre < 0,01%,
0,2% < cuivre < 0,5%
nickel < 0,2%,

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à l'élaboration.

La composition de l'acier permet d'obtenir une microstructure essentiellement ferritique.

L'acier peut contenir en outre au moins un élément d'alliage choisi parmi le niobium, le titane, le molybdène.

La limitation de la teneur en carbone évite une détérioration des propriétés mécaniques de l'acier.

Selon la teneur en carbone et en niobium, la structure est plus ou moins affinée et peut présenter des îlots de phases carburées.

L'acier contient peu de phases carburées du fait de la faible teneur en carbone, ne comporte pas d'hétérogénéités électrochimiques et a une meilleure tenue à la corrosion par dissolution ou corrosion perforante.

Le phosphore associé au cuivre génère une couche de rouille dense et étanche qui protège l'acier.

Le niobium qui affine les grains et réduit la taille des phases carburées, participe à l'amélioration des caractéristiques mécaniques et de la tenue à la corrosion.

En addition, le titane augmente les caractéristiques mécaniques de l'acier et le molybdène améliore la résistance à la corrosion généralisée.

Le procédé d'élaboration d'une tôle laminée à chaud à partir de la composition de l'acier comprend :

- un laminage à chaud à une température de laminage supérieure à 850°C,
- un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 450°C et 650°C,
- un bobinage à une température comprise entre 450°C et 650°C, et de préférence à la température de 550°C.

Le laminage à chaud est effectué à une température d'environ 50°C au-dessus du point AR3 qui peut varier entre 800°C et 820°C en fonction de la composition, la température de bobinage étant définie en fonction des épaisseurs de tôles réalisées, épaisseurs comprises généralement entre 1,5 et 6 mm.

Du point de vue des caractéristiques mécaniques, les valeurs d'allongement et de coefficient d'écrouissage sont particulièrement élevées.

Les caractéristiques mécaniques moyennes sont présentées dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1.

Limite élastique Re	de 310 MPa à 440 MPa.
limite à la rupture Rm	de 415 MPa à 510 MPa.
Allongement à la rupture A%	de 28% à 44%.
Coefficient d'écrouissage n	de 0,19 à 0,24.

Le tableau 2 suivant présente six exemples de composition selon l'invention. Les teneurs sont exprimées en millièmes de %.

Tableau 2.

Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Ni	N	Nb	Ti
A	3	1195	178	83	<5	<5	335	18	2,2	0	
B	20	1245	289	84	<5	12	314	12	4,1	0	
C	3	1240	235	81	<5	<5	340	179	4,0	26	

EP 0 839 922 A1

Tableau 2. (suite)

Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Ni	N	Nb	Ti
D	20	1260	250	53	<5	20	340	179	4,0	26	
J	6	1269	117	55	<5	5	373	160	2,1	27	< 5
N	< 3	1279	111	50	<5	25	364	162	2,3	26	< 5

Le tableau 3 présente les caractéristiques mécaniques respectivement en limite à la rupture, en limite élastique, en allongement et en coefficient d'écrouissage pour les exemples de composition A, B, C, D du tableau 2.

Tableau 3.

Acier	Rm(MPa) Limite à la rupture	Re(MPa) Limite élastique	Ag(%) Allongement réparti	A(%) Allongement rupture	n (4%-Rm) Coefficient d'écrouissage
A	415	320	22	44	0,23
B	440	345	20,5	38	0,24
C	501	439	17	28	0,19
D	503	434	16,5	28	0,19

Du fait de la structure essentiellement ferritique très homogène, et grâce aux teneurs en cuivre et en phosphore, l'acier selon l'invention présente une résistance à la corrosion supérieure à celle des aciers laminés à chaud conventionnels. Le niobium, qui peut être introduit dans la composition de l'acier, améliore la résistance au brouillard salin et à la dissolution anodique.

Différents essais de résistance à la corrosion ont été réalisés en comparant l'acier A et B selon l'invention avec des aciers conventionnels référencés HR 45 et INDATEN dont les compositions sont présentées dans le tableau 4. Les teneurs sont exprimées en millième de %.

Tableau 4.

Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Ni	N	Nb	Cr
HR45	154	652	6	12	<5	27	9	23	3,2	<5	19
INDATEN	76	520	288	75	6	35	306	120	4,5	<5	548

Dans un test de corrosion atmosphérique, des échantillons comportant une surface rectifiée sont exposés pendant six mois en extérieur en zone industrielle.

Les pertes de masse due à la corrosion atmosphérique, exprimées en g/m², sont présentées dans le tableau 5 suivant.

Tableau 5

Acier	Perte de masse moyenne (g/m ²)	Amélioration comparée par rapport à la référence HR45 (%)
HR45	239	0
INDATEN	175	+ 27
Acier A	140	+41
Acier B	156	+35

Dans un test de corrosion perforante, corrosion qui se manifeste principalement dans des zones confinées comme des sertissages, des corps creux, des joints de tôles superposées, les échantillons testés sont composés de deux tôles juxtaposées et assemblées par soudage.

Les échantillons sont soumis à 14 cycles de corrosion du type 3C Renault, puis désoudés et coupés pour effectuer une analyse micrographique déterminant les profondeurs moyennes d'attaque par corrosion.

Le tableau 6 suivant présente les valeurs de la profondeur moyenne et maximale d'attaque par corrosion des aciers A et B selon l'invention, comparées aux valeurs de la profondeur moyenne et maximale d'attaque des échantillons réalisés avec les aciers de référence HR 45 et INDATEN.

Tableau 6

Acier	Attaque moyenne (μm)	Attaque maximale (μm)
HR 45	380	880
INDATEN	280	685
Acier A	168	334
Acier B	210	332

On peut remarquer que les aciers selon l'invention résistent bien mieux à la corrosion perforante que les aciers conventionnels.

Dans un test de corrosion au brouillard salin, des échantillons sont exposés pendant 600 heures, 1000 heures et 1300 heures dans une enceinte à brouillard salin à une température de 35°C, l'atmosphère contenant 5% de NaCl.

Le tableau 7 présente les valeurs moyennes de perte de masse en g/m² des aciers A; B; C; et D selon l'invention, comparées aux valeurs moyennes de perte de masse des aciers de référence HR 45 et INDATEN, le temps d'exposition des échantillons étant de 1300 heures.

Tableau 7.

Acier	Perte moyenne de masse en g/m ²	Amélioration par rapport à l'acier RH 45 (%)
RH45	1680	0
INDATEN	1665	+1%
Acier A	1050	+37
Acier B	1170	+30
Acier C	880	+48
Acier D	970	+42

Dans un test de dissolution anodique, les échantillons sont traités dans un bain de NaCl à 3% pendant 4 heures sous un potentiel de +350 mV par rapport au potentiel de corrosion.

La figure unique présente des courbes d'intensité de dissolution anodique en fonction du temps pour les aciers B et C selon l'invention et pour les aciers de référence.

Ces courbes montrent que l'acier de l'invention a un comportement similaire voire supérieur à celui des aciers conventionnels, dits résistants à la corrosion atmosphérique.

D'autre part, il présente une résistance remarquable à la corrosion marine et à la corrosion chimique dans le test suivant la norme ASTM G31, test de corrosion dit « mort verte » dans lequel la solution d'attaque acide est composée de 11,5% H₂SO₄, 1,2% HCl, 1% CuCl₂, 1% FeCl₃.

Les aciers J et N, après un test de 65 Heures, ont accusés respectivement une perte en masse de 250 g/m² et 210 g/m².

Comparativement l'acier HR 45 a subi une perte de masse de plus de 600 g/m².

Nous remarquons que les aciers selon l'invention résistent de façon spectaculaire dans le milieu corrosif ci-dessus décrit.

Les différences en teneurs en carbone, bien que faibles, sont significatives. Les aciers selon l'invention doivent avoir une teneur en carbone le plus faible possible, inférieure à 0,02% et de préférence inférieure à 0,005%, avec une moyenne à environ 0,003%.

Revendications

1. Acier ferritique à très basse teneur en carbone, doté de propriétés de déformation élevées et d'une excellente résistance à la corrosion, caractérisé en la composition pondérale suivante :

carbone < 0,02%,
 0,3% < manganèse < 1,5%,
 silicium < 0,3%;
 0,04% < phosphore < 0,1%
 soufre < 0,01%,
 0,2% < cuivre < 0,5%

nickel < 0,2%,

le reste étant du fer et des impuretés inhérentes à l'élaboration.

- 5 2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre moins de 0,08% de niobium.
3. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre moins de 0,05% de titane.
- 10 4. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre moins de 0,3% de molybdène.
5. Procédé d'élaboration d'un acier ferritique selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acier de composition pondérale suivante :

15 carbone < 0,02%,
0,3% < manganèse < 1,5%,
silicium < 0,3%;
0,04% < phosphore < 0,1
soufre < 0,01%,
0,2% < cuivre < 0,5
20 nickel < 0,2%,

le reste étant du fer et des impuretés inévitables est élaboré sous vide, puis soumis à :

- 25 - un laminage à chaud à une température de laminage supérieure à 850°C,
- un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 450°C et 650°C,
- un bobinage.

- 30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition de l'acier comprend en outre moins de 0,08% de niobium.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition de l'acier comprend en outre moins de 0,05% de titane.
- 35 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition de l'acier comprend en outre moins de 0,3% de molybdène.

40

45

50

55

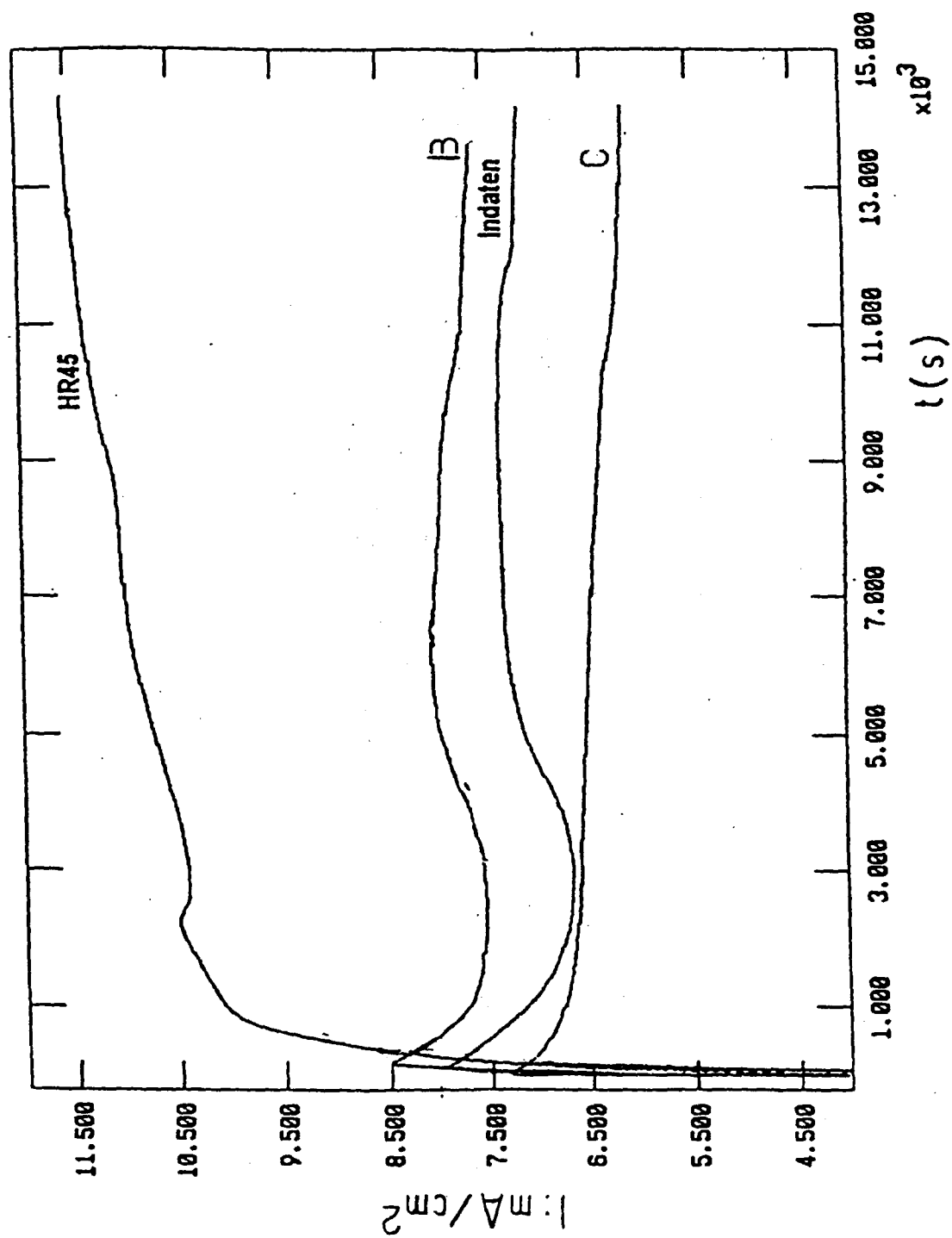


Figure unique..



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 2567

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	GB 1 022 256 A (YAWATA IRON & STEEL CO.LTD.) * le document en entier *	1	C22C38/16
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 030 (C-1153), 17 janvier 1994 & JP 05 255805 A (NIPPON STEEL CORP.), 5 octobre 1993, * abrégé *	1,2,4	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 632 (C-1132), 24 novembre 1993 & JP 05 195142 A (NIPPON STEEL CORP.), 3 août 1993, * abrégé *	1,2,4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 201 (C-1188), 8 avril 1994 & JP 06 002070 A (SUMITOMO METAL IND.LTD.) * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		10 février 1998	Lippens, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1493 03 82 (P44C02)