

(19)



(11)

EP 2 839 049 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
18.10.2017 Bulletin 2017/42

(51) Int Cl.:
C23C 2/04 (2006.01) C23C 2/12 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01) C21D 1/673 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12722750.2**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2012/000149

(22) Date de dépôt: **17.04.2012**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2013/156688 (24.10.2013 Gazette 2013/43)

(54) **TÔLE D'ACIER MUNIE D'UN REVÊTEMENT À PROTECTION CATHODIQUE SACRIFICIELLE, PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PIÈCE PAR MISE EN OEUVRE D'UNE TELLE TÔLE ET PIÈCE AINSI OBTENUE**

STAHLBLECH MIT KATHODISCHEN SCHUTZ BESCHICHTUNG UND HERSTELLUNGSVERFAHREN EINES ARTIKELS DAVON

STEEL SHEET COMPRISING A SACRIFICIAL CATHODIC PROTECTION COATING AND PROCESS FOR MANUFACTURING AN ARTICLE STARTING FROM SAID STEEL SHEET

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

- **CHASSAGNE, Julie**
69740 Genas (FR)
- **CORLU, Beril**
9000 Gent (BE)

(43) Date de publication de la demande:
25.02.2015 Bulletin 2015/09

(74) Mandataire: **Lavoix**
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(73) Titulaire: **ArcelorMittal**
1160 Luxembourg (LU)

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 225 246 WO-A1-2011/157690
US-A1- 2009 238 715

(72) Inventeurs:
• **ALLELY, Christian**
57000 Metz (FR)

EP 2 839 049 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne une tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle, plus particulièrement destiné à la fabrication de pièces pour automobile, sans y être pour autant limitée.

[0002] En effet, à ce jour, seuls les revêtements de zinc ou d'alliages de zinc apportent une protection renforcée contre la corrosion en raison d'une double protection barrière et cathodique. L'effet barrière est obtenu par l'application du revêtement à la surface de l'acier, qui empêche ainsi tout contact entre l'acier et le milieu corrosif et est indépendant de la nature du revêtement et du substrat. Au contraire, la protection cathodique sacrificielle est basée sur le fait que le zinc est un métal moins noble que l'acier et, qu'en situation de corrosion, il se consomme préférentiellement à l'acier. Cette protection cathodique est en particulier essentielle dans les zones où l'acier est directement exposé à l'atmosphère corrosive, comme les bords découpés où les zones blessées où l'acier est à nu et où le zinc environnant va être consommé avant toute attaque de la zone non revêtue.

[0003] Cependant, du fait de son bas point de fusion, le zinc pose problème lorsqu'il faut souder les pièces, car on risque de le vaporiser. Pour pallier ce problème, une possibilité est de réduire l'épaisseur du revêtement, mais on limite alors la durée dans le temps de la protection contre la corrosion. En outre, lorsqu'on souhaite durcir la tôle sous presse, notamment par emboutissage à chaud, on observe la formation de microfissures dans l'acier qui se propagent depuis le revêtement. De même, la mise en peinture de certaines pièces revêtues préalablement de zinc et durcies sous presse nécessite une opération de sablage avant phosphatation en raison de la présence d'une couche d'oxyde fragile en surface de la pièce.

[0004] L'autre famille de revêtements métalliques communément utilisés pour la production de pièces pour l'automobile est la famille des revêtements à base d'aluminium et de silicium. Ces revêtements ne génèrent pas de microfissuration dans l'acier lorsqu'on les déforme en raison de la présence d'une couche d'intermétallique Al-Si-Fe et présentent une bonne aptitude à la mise en peinture. S'ils permettent d'obtenir une protection par effet barrière et sont soudables, ils ne permettent cependant pas d'obtenir de protection cathodique. EP1 225 246 divulgue une tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle ayant une teneur en fer inférieure à celle de la présente invention.

[0005] La présente invention a donc pour but de remédier aux inconvénients des revêtements de l'art antérieur en mettant à disposition des tôles d'acier revêtues présentant une protection renforcée contre la corrosion, avant et après mise oeuvre par emboutissage, notamment. Lorsque les tôles sont destinées à être durcies sous presse, en particulier embouties à chaud, on recherche en outre une résistance à la propagation de microfissures dans l'acier et, de préférence, une fenêtre

d'utilisation la plus large possible en temps et température lors du traitement thermique précédant le durcissement sous presse.

[0006] En termes de protection cathodique sacrificielle, on cherche à atteindre un potentiel électrochimique au moins 50 mV plus négatif que celui de l'acier, soit une valeur minimale de -0,75 V par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS). On ne souhaite cependant pas aller plus bas qu'une valeur de -1,4V, voire -1,25V qui entraînerait une consommation du revêtement trop rapide et diminuerait en final la durée de protection de l'acier.

[0007] A cet effet, l'invention a pour objet une tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle telle que décrite dans la revendication 1.

[0008] La tôle selon l'invention peut en outre incorporer les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- l'élément de protection du revêtement est l'étain en un pourcentage en poids compris entre 1% et 3%,
- l'élément de protection du revêtement est l'indium en un pourcentage en poids compris entre 0,02% et 0,1%,
- le revêtement comprend de 20 à 40% en poids de zinc, et éventuellement du magnésium en une teneur de 1 à 10% en poids,
- le revêtement comprend de 20 à 30 % en poids de zinc et éventuellement du magnésium en une teneur de 3 à 6% en poids,
- le revêtement comprend de 8% à 12% en poids de silicium,
- l'acier de la tôle comprend, en pourcents en poids, $0,15\% < C < 0,5\%$, $0,5\% < Mn < 3\%$, $0,1\% < \text{silicium} < 0,5\%$, $Cr < 1\%$, $Ni < 0,1\%$, $Cu < 0,1\%$, $Ti < 0,2\%$, $Al < 0,1\%$, $P < 0,1\%$, $S < 0,05\%$, $0,0005\% < B < 0,08\%$, le solde étant constitué de fer et d'impuretés inévitables dues à l'élaboration de l'acier,
- le revêtement présente une épaisseur comprise entre 10 et 50 μm ,
- le revêtement est obtenu par trempé à chaud.

[0009] Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une pièce en acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle comprenant les étapes suivantes, prises dans cet ordre et consistant à:

- approvisionner une tôle d'acier selon l'invention, revêtue préalablement, puis à
- découper la tôle pour obtenir un flan, puis à
- chauffer le flan sous une atmosphère non protectrice jusqu'à une température d'austénitisation T_m comprise entre 840 et 950°C, puis à
- maintenir le flan à cette température T_m pendant une durée t_m comprise entre 1 et 8 minutes, puis à

- emboutir à chaud le flan pour obtenir une pièce en acier revêtu que l'on refroidit à une vitesse telle que la microstructure de l'acier comprend au moins un constituant choisi parmi la martensite et la bainite,
- la température T_m , le temps t_m , l'épaisseur du revêtement préalable et ses teneurs en élément de protection, en zinc et éventuellement en magnésium étant choisis de telle sorte que la teneur moyenne finale en fer dans la partie supérieure du revêtement de ladite pièce soit inférieure à 75% en poids.

[0010] Dans un mode de réalisation préféré, l'épaisseur du revêtement préalable est supérieure ou égale à 27 μm , sa teneur en étain est supérieure ou égale à 1% en poids et sa teneur en zinc est supérieure ou égale à 20% en poids.

[0011] Un autre objet de l'invention est constitué par une pièce munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle pouvant être obtenue par le procédé selon l'invention ou par emboutissage à froid d'une tôle selon l'invention, et qui est plus particulièrement destinée à l'industrie automobile.

[0012] L'invention va à présent être décrite plus en détail en référence à des modes de réalisation particuliers donnés à titre d'exemples non limitatif.

[0013] Comme on l'aura compris, l'invention porte sur une tôle d'acier munie d'un revêtement comprenant tout d'abord obligatoirement un élément de protection à choisir parmi l'étain, l'indium, et leurs combinaisons.

[0014] Au vu de leur disponibilité respective sur le marché, on préfère utiliser l'étain en un pourcentage compris entre 0,1% et 5%, de préférence entre 0,5 et 4% en poids, de façon plus particulièrement préférée entre 1 et 3% en poids voire entre 1 et 2% en poids. Mais on peut cependant envisager d'utiliser l'indium qui présente un plus fort pouvoir de protection que l'étain. On pourra l'utiliser seul ou en plus de l'étain, à des teneurs comprises entre 0,01 et 0,5%, de préférence entre 0,02 et 0,1% et de façon plus particulièrement préférée entre 0,05 et 0,1% en poids.

[0015] Les revêtements des tôles selon l'invention comprennent également de 5 à 50% en poids de zinc et éventuellement jusqu'à 10% de magnésium. Les présents inventeurs ont constaté que ces éléments permettent, en association avec les éléments de protection mentionnés ci-dessus, de diminuer le potentiel électrochimique du revêtement par rapport à l'acier, dans des milieux contenant ou ne contenant pas d'ions chlorures. Les revêtements selon l'invention présentent ainsi une protection cathodique sacrificielle.

[0016] On préfère utiliser le zinc dont l'effet de protection est plus important que celui du magnésium et qui est plus simple à mettre en oeuvre car moins oxydable. Ainsi, on préfère utiliser de 10 à 40%, de 20 à 40% voire de 20 à 30% en poids de zinc, associé ou non à 1 à 10%, voire 3 à 6% en poids de magnésium.

[0017] Les revêtements des tôles selon l'invention

comprennent également de 0,1 à 15%, de préférence de 0,5 à 15% et de façon plus particulièrement préférée de 1 à 15%, voire de 8 à 12% en poids de silicium, élément permettant notamment de conférer aux tôles une grande résistance à l'oxydation à haute température. La présence de silicium permet ainsi leur utilisation jusqu'à 650°C sans risque d'écaillage du revêtement. Par ailleurs, le silicium permet de prévenir la formation d'une épaisse couche d'intermétallique fer-zinc lors d'un revêtement au trempé à chaud, couche d'intermétallique qui réduirait l'adhérence et la formabilité du revêtement. La présence d'une teneur en silicium supérieure à 8% en poids les rend ainsi plus particulièrement aptes à être durcies sous presse et en particulier à être mises en forme par emboutissage à chaud. On préfère utiliser à cette fin une quantité comprise entre 8 et 12% de silicium. Une teneur supérieure à 15% en poids n'est pas souhaitable car il se forme alors du silicium primaire qui pourrait dégrader les propriétés du revêtement, en particulier les propriétés de résistance à la corrosion.

[0018] Les revêtements des tôles selon l'invention peuvent également comprendre, en teneurs cumulées, jusqu'à 0,3% en poids, de préférence jusqu'à 0,1% en poids, voire moins de 0,05% en poids d'éléments additionnels tels que Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, La, Ce, Cr, Ni, Zr ou Bi. Ces différents éléments peuvent permettre, entre autres, d'améliorer la résistance à la corrosion du revêtement ou bien sa fragilité ou son adhésion, par exemple. L'homme du métier qui connaît leurs effets sur les caractéristiques du revêtement saura les employer en fonction du but complémentaire recherché, dans la proportion adaptée à cet effet qui sera généralement comprise entre 20 ppm et 50 ppm. On a en outre vérifié que ces éléments n'interfèrent pas avec les propriétés principales recherchées dans le cadre de l'invention.

[0019] Les revêtements des tôles selon l'invention comprennent aussi des éléments résiduels et impuretés inévitables provenant, notamment, de la pollution des bains de galvanisation au trempé à chaud par passage des bandes d'acier ou des impuretés provenant des lingots d'alimentation des mêmes bains ou des lingots d'alimentation des procédés de dépôt sous vide. On pourra notamment citer, comme élément résiduel, le fer qui est présent en des quantités allant de 2 à 5% en poids et en général de 2 à 4% en poids dans les bains de revêtement au trempé à chaud.

[0020] Les revêtements des tôles selon l'invention comprennent finalement de l'aluminium dont la teneur peut aller d'environ 20% à près de 90% en poids. Cet élément permet d'assurer une protection contre la corrosion des tôles par effet barrière. Il augmente la température de fusion et la température d'évaporation du revêtement, permettant ainsi de pouvoir le mettre en oeuvre plus facilement, en particulier par emboutissage à chaud et ce dans une gamme étendue de temps et de température. Ceci peut être particulièrement intéressant lorsque la composition de l'acier de la tôle et/ou la microstructure finale visée pour la pièce imposent de pas-

ser par une austénitisation à haute température et/ou pendant des temps longs.

[0021] On comprendra donc qu'en fonction des propriétés requises pour les pièces selon l'invention, le revêtement pourra être majoritairement composé de zinc ou d'aluminium.

[0022] L'épaisseur du revêtement sera de préférence comprise entre 10 et 50 μm . En effet, en dessous de 10 μm , la protection contre la corrosion de la bande risquerait d'être insuffisante. Au-delà de 50 μm , la protection contre la corrosion dépasse le niveau requis, en particulier dans le domaine de l'automobile. En outre, si un revêtement d'une telle épaisseur est soumis à une élévation de température importante et/ou pendant des durées longues, il risque de fondre en partie supérieure et de venir couler sur les rouleaux de four ou dans les outils d'emboutissage, ce qui les détériorerait.

[0023] En ce qui concerne à présent l'acier employé pour la tôle selon l'invention, la nature de celui-ci n'est pas critique tant que le revêtement peut y adhérer de façon suffisante.

[0024] Cependant, pour certaines applications nécessitant des résistances mécaniques élevées, comme pour les pièces de structure pour automobile, on préfère que l'acier présente une composition permettant à la pièce d'atteindre une résistance en traction de 500 à 1600 MPa, en fonction des conditions d'usage.

[0025] Dans cette gamme de résistances, on préférera en particulier utiliser une composition d'acier comprenant, en % en poids : $0,15\% < C < 0,5\%$, $0,5\% < \text{Mn} < 3\%$, $0,1\% < \text{Si} < 0,5\%$, $\text{Cr} < 1\%$, $\text{Ni} < 0,1\%$, $\text{Cu} < 0,1\%$, $\text{Ti} < 0,2\%$, $\text{Al} < 0,1\%$, $\text{P} < 0,1\%$, $\text{S} < 0,05\%$, $0,0005\% < \text{B} < 0,08\%$, le solde étant du fer et des impuretés inévitables issues de l'élaboration de l'acier. Un exemple d'un acier disponible dans le commerce est le 22MnB5.

[0026] Lorsque le niveau de résistance recherché est de l'ordre de 500 MPa, on préfère utiliser une composition d'acier comprenant : $0,040\% \leq C \leq 0,100\%$, $0,80\% \leq \text{Mn} \leq 2,00\%$, $\text{Si} \leq 0,30\%$, $\text{S} \leq 0,005\%$, $\text{P} \leq 0,030\%$, $0,010\% \leq \text{Al} \leq 0,070\%$, $0,015\% \leq \text{Nb} \leq 0,100\%$, $0,030\% \leq \text{Ti} \leq 0,080\%$, $\text{N} \leq 0,009\%$, $\text{Cu} \leq 0,100\%$, $\text{Ni} \leq 0,100\%$, $\text{Cr} \leq 0,100\%$, $\text{Mo} \leq 0,100\%$, $\text{Ca} \leq 0,006\%$, le solde étant du fer et des impuretés inévitables issues de l'élaboration de l'acier.

[0027] Les tôles d'acier peuvent être fabriquées par laminage à chaud et peuvent éventuellement être relaminées à froid, en fonction de l'épaisseur finale visée, qui peut varier, par exemple, entre 0,7 et 3 mm.

[0028] Elles peuvent être revêtues par tout moyen adapté tel qu'un procédé d'électrodéposition ou par un procédé de dépôt sous vide ou sous pression proche de la pression atmosphérique, tel que le dépôt par sputtering magnétron, par plasma froid ou par évaporation sous vide, par exemple, mais on préférera les obtenir par un procédé de revêtement au trempé à chaud dans un bain métallique fondu. On observe en effet que la protection cathodique superficielle est plus importante pour les revêtements obtenus par trempé à chaud que pour les re-

vêtements obtenus par d'autres procédés de revêtement.

[0029] Les tôles selon l'invention peuvent ensuite être mises en forme par tout procédé adapté à la structure et à la forme des pièces à fabriquer, tel que par exemple l'emboutissage à froid.

[0030] Cependant, les tôles selon l'invention sont plus particulièrement adaptées à la fabrication de pièces durcies sous presse, notamment par emboutissage à chaud.

[0031] Ce procédé consiste à approvisionner une tôle d'acier selon l'invention préalablement revêtue, puis à découper la tôle pour obtenir un flan. Ce flan est ensuite chauffé dans un four sous une atmosphère non protectrice jusqu'à une température d'austénitisation T_m comprise entre 840 et 950°C, de préférence comprise entre 880 et 930°C, puis à maintenir le flan à cette température T_m pendant une durée t_m comprise entre 1 et 8 minutes, de préférence comprise entre 4 et 6 minutes.

[0032] La température T_m et le temps de maintien t_m dépendent de la nature de l'acier mais aussi de l'épaisseur des tôles à emboutir qui doivent être entièrement dans le domaine austénitique avant leur mise en forme. Plus la température T_m est élevée, plus le temps de maintien t_m sera court et vice-versa. En outre, la vitesse de montée en température influe également sur ces paramètres, une vitesse élevée (supérieure à 30°C/s par exemple) permettant de réduire également le temps de maintien t_m .

[0033] Le flan est ensuite transféré vers un outil d'emboutissage à chaud puis embouti. La pièce obtenue est ensuite refroidie soit dans l'outil d'emboutissage lui-même, soit après transfert dans un outil de refroidissement spécifique.

[0034] La vitesse de refroidissement est dans tous les cas contrôlée en fonction de la composition de l'acier, afin que sa microstructure finale à l'issue de l'emboutissage à chaud comprenne au moins un constituant choisi parmi la martensite et la bainite, afin d'atteindre le niveau de résistance mécanique recherché.

[0035] Un point essentiel pour garantir que la pièce revêtue et emboutie à chaud présentera bien une protection cathodique sacrificielle est de régler la température T_m , le temps t_m , l'épaisseur du revêtement préalable et ses teneurs en élément(s) de protection, en zinc et éventuellement en magnésium de telle sorte que la teneur moyenne finale en fer dans la partie supérieure du revêtement de la pièce soit inférieure à 75% en poids, de préférence inférieure à 50% en poids voire inférieure à 30% en poids. Cette partie supérieure présente une épaisseur au moins égale à 5 μm .

[0036] En effet, sous l'effet du chauffage jusqu'à la température d'austénitisation T_m , du fer issu du substrat diffuse dans le revêtement préalable et augmente son potentiel électrochimique. Pour maintenir une protection cathodique satisfaisante, il est donc nécessaire de limiter la teneur moyenne en fer dans la partie supérieure du revêtement final de la pièce.

[0037] Pour cela, il est possible de limiter la tempéra-

ture T_m et/ou le temps de maintien t_m . Il est également possible d'augmenter l'épaisseur du revêtement préalable pour empêcher le front de diffusion du fer d'aller jusqu'en surface du revêtement. On préférera à cet égard utiliser une tôle présentant une épaisseur de revêtement préalable supérieure ou égale à 27 μm , de préférence supérieure ou égale à 30 μm voire à 35 μm .

[0038] Pour limiter la perte de pouvoir cathodique du revêtement final, on pourra également augmenter les teneurs en élément(s) de protection, en zinc et éventuellement en magnésium du revêtement préalable.

[0039] L'homme du métier est en tout cas à même de jouer sur ces différents paramètres, en tenant également compte de la nature de l'acier, pour obtenir une pièce d'acier revêtu durcie sous presse, et en particulier, emboutie à chaud présentant les qualités requises par l'invention.

[0040] Des essais de mise en oeuvre ont été réalisés pour illustrer certains modes de réalisation de l'invention.

Essais

Exemple 1 - Revêtement Al-Si-Zn-In-Fe

[0041] Des essais ont été réalisés avec des tôles de 22MnB5 laminé à froid d'épaisseur 1,5 mm, munies de revêtements au trempé à chaud comprenant en % en poids, 20% de zinc, 10% de silicium, 3% de fer, 0,1% d'indium, le reste étant constitué d'aluminium et d'impuretés inévitables, et dont les épaisseurs sont d'environ 15 μm .

[0042] Ces tôles ont fait l'objet de mesures électrochimiques classiques en milieu NaCl 5%, en référence à une électrode au calomel saturé.

[0043] On observe que le potentiel électrochimique de la tôle revêtue est de -0,95 V/ECS. La tôle selon l'invention présente donc bien une protection cathodique sacrificielle. Dans les mêmes conditions de mesure, on a vérifié qu'une tôle identique mais munie d'un revêtement ne comprenant ni zinc ni indium présente un potentiel électrochimique de -0,70 V/ECS, ce qui n'apporte pas de protection cathodique à l'acier.

[0044] Pour évaluer la protection résiduelle après emboutissage à chaud, des essais complémentaires ont consisté à chauffer des tôles selon l'invention, identiques à celles précédemment utilisées, à une température de 900°C pendant des durées variables. On observe que le potentiel électrochimique de la tôle traitée pendant 3 minutes est encore de -0,95 V/ECS, démontrant ainsi la préservation de la protection cathodique sacrificielle. Au-delà de ce temps de traitement, la teneur moyenne en fer de la partie supérieure du revêtement sur une épaisseur de 5 μm est supérieure à 75% en poids et le potentiel électrochimique retombe à -0,70 V/ECS.

[0045] En ce qui concerne la propagation de microfissures du revêtement vers la tôle, on observe la formation d'une couche épaisse d'intermétallique à l'interface acier-revêtement, couche d'intermétallique toujours pré-

sente à l'issue de l'austénitisation.

Exemple 2 - Revêtement Al-Si-Zn-Mg-Sn-Fe

[0046] Des essais ont été réalisés avec des tôles de 22MnB5 laminé à froid d'épaisseur 1,5 mm, munies de revêtements au trempé à chaud comprenant en % en poids, 10% de silicium, 10% de zinc, 6% de magnésium, 3% de fer et 0,1% d'étain, le reste étant constitué d'aluminium et d'impuretés inévitables, et dont les épaisseurs sont en moyenne de 17 μm .

[0047] Ces tôles ont fait l'objet de mesures électrochimiques classiques en milieu NaCl 5%, en référence à une électrode au calomel saturé.

[0048] On observe que le potentiel électrochimique de la tôle revêtue est de -0,95 V/ECS, tandis que le potentiel électrochimique d'une tôle identique munie d'un revêtement comprenant 10% de silicium, le reste étant constitué d'aluminium et d'impuretés inévitables, est de -0,70 V/ECS. La tôle selon l'invention présente donc bien une protection cathodique sacrificielle.

[0049] Pour évaluer la protection résiduelle après emboutissage à chaud, des essais complémentaires ont consisté à chauffer des tôles selon l'invention, identiques à celles précédemment utilisées, à une température de 900°C pendant des durées variables. On observe que le potentiel électrochimique de la tôle traitée pendant 2 minutes est encore de -0,95 V/ECS, démontrant ainsi la préservation de la protection cathodique sacrificielle. Au-delà de ce temps de traitement, la teneur moyenne en fer de la partie supérieure du revêtement sur une épaisseur de 5 μm est supérieure à 75% en poids et le potentiel électrochimique retombe à -0,70 V/ECS.

[0050] On vérifiera ensuite que l'emploi d'un revêtement d'épaisseur moyenne de 27 μm permet de pousser la durée d'austénitisation T_m à 5 minutes à 900°C avec conservation de cette protection cathodique.

[0051] En ce qui concerne la propagation de microfissures du revêtement vers la tôle, on observe la formation d'une couche épaisse d'intermétallique à l'interface acier-revêtement, couche d'intermétallique toujours présente à l'issue de l'austénitisation.

Exemple 3 - Revêtements Al- Zn- Si-Sn-Fe avec ou sans In

[0052] Des essais complémentaires similaires ont été effectués avec des tôles de 22MnB5 laminé à froid d'épaisseur 1,5 mm, munies de revêtements au trempé à chaud dont les caractéristiques sont reprises dans le tableau ci-dessous et dont les épaisseurs sont d'environ 32 μm .

Réf.	%Al	%Zn	%Si	%Sn	%Fe	%In
A	76	10	10	1	3	-
B	66	20	10	1	3	-

(suite)

Réf.	%Al	%Zn	%Si	%Sn	%Fe	%In
C	56	30	10	1	3	-
D	46	40	10	1	3	-
E	45,9	40	10	1	3	0,1

[0053] Les résultats de ces essais viendront confirmer que l'on atteint bien les propriétés recherchées par l'invention.

Revendications

1. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle comprenant de 5 à 50% en poids de zinc, de 0,1 à 15% en poids de silicium et éventuellement jusqu'à 10% en poids de magnésium et jusqu'à 0,3% en poids, en teneurs cumulées, d'éléments additionnels, et comprenant en outre un élément de protection à choisir parmi l'étain en un pourcentage en poids compris entre 0,1% et 5%, l'indium en un pourcentage en poids compris entre 0,01 et 0,5% et leurs combinaisons, le solde étant constitué d'aluminium et d'éléments résiduels, dont de 2 à 5% en poids de fer, ou d'impuretés inévitables,
2. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon la revendication 1, pour laquelle l'élément de protection est l'étain en un pourcentage en poids compris entre 1% et 3%.
3. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon la revendication 1, pour laquelle l'élément de protection est l'indium en un pourcentage en poids compris entre 0,02% et 0,1%.
4. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dont le revêtement comprend de 20 à 40% en poids de zinc, et éventuellement du magnésium en une teneur de 1 à 10% en poids.
5. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon la revendication 4, dont le revêtement comprend de 20 à 30 % en poids de zinc et éventuellement du magnésium en une teneur de 3 à 6% en poids.
6. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont le revêtement comprend de 8% à 12% en poids de silicium.
7. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon l'une quelconque des re-

vendications 1 à 6, dont l'acier comprend, en pourcents en poids, $0,15\% < C < 0,5\%$, $0,5\% < Mn < 3\%$, $0,1\% < \text{silicium} < 0,5\%$, $Cor < 1\%$, $Ni < 0,1\%$, $Cu < 0,1\%$, $Ti < 0,2\%$, $Al < 0,1\%$, $P < 0,1\%$, $S < 0,05\%$, $0,0005\% < B < 0,08\%$, le solde étant constitué de fer et d'impuretés inévitables dues à l'élaboration de l'acier.

8. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour laquelle ledit revêtement présente une épaisseur comprise entre 10 et 50 μm .
9. Tôle d'acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dont le revêtement est obtenu par trempé à chaud.
10. Procédé de fabrication d'une pièce en acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle comprenant les étapes suivantes, prises dans cet ordre et consistant à:
 - approvisionner une tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 revêtue préalablement, puis à
 - découper ladite tôle pour obtenir un flan, puis à
 - chauffer ledit flan sous une atmosphère non protectrice jusqu'à une température d'austénitisation T_m comprise entre 840 et 950°C, puis à
 - maintenir ledit flan à cette température T_m pendant une durée t_m comprise entre 1 et 8 minutes, puis à
 - emboutir à chaud ledit flan pour obtenir une pièce en acier revêtu que l'on refroidit à une vitesse telle que la microstructure dudit acier comprend au moins un constituant choisi parmi la martensite et la bainite,
 - la température T_m , le temps t_m , l'épaisseur du revêtement préalable et ses teneurs en élément de protection, en zinc et éventuellement en magnésium étant choisis de telle sorte que la teneur moyenne finale en fer dans la partie supérieure du revêtement de ladite pièce soit inférieure à 75% en poids.
11. Procédé selon la revendication 10, pour lequel l'épaisseur du revêtement préalable est supérieure ou égale à 27 μm , sa teneur en étain est supérieure ou égale à 1% en poids et sa teneur en zinc est supérieure ou égale à 20% en poids.
12. Pièce en acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle pouvant être obtenue par le procédé selon les revendications 10 ou 11.
13. Pièce en acier munie d'un revêtement à protection cathodique sacrificielle pouvant être obtenue par

emboutissage à froid d'une tôle selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

Patentansprüche

1. Stahlblech, welches versehen ist mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung, welche von 5 bis 50 Gew.-% an Zink, 0,1 bis 15 Gew.-% an Silizium und eventuell bis zu 10 Gew.-% an Magnesium und bis zu 0,3 Gew.-%, in kumulierten Gehalten, an zusätzlichen Elementen aufweist und ferner ein Schutzelement aufweist, welches aus Zinn in einem Gewichtsprozentsatz, der zwischen 0,1% und 5%, Indium in einem Gewichtsprozentsatz, der zwischen 0,01% und 0,5% liegt, und deren Kombinationen auszuwählen ist, wobei der Rest gebildet ist aus Aluminium und aus Restelementen, darunter 2 bis 5 Gew.-% Eisen, oder aus unvermeidbaren Verunreinigungen. 5
2. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß dem Anspruch 1, worin das Schutzelement Zinn in einem Gewichtsprozentsatz, der zwischen 1% und 3% liegt, ist. 10
3. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß dem Anspruch 1, wobei das Schutzelement Indium in einem Gewichtsprozentsatz, der zwischen 0,02% und 0,1% liegt, ist. 15
4. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem die Beschichtung 20 bis 40 Gew.-% Zink und eventuell Magnesium in einem Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% aufweist. 20
5. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß dem Anspruch 4, bei welchem die Beschichtung 20 bis 30 Gew.-% an Zink und eventuell Magnesium in einem Gehalt von 3 bis 6 Gew.-% aufweist. 25
6. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem die Beschichtung 8 Gew.-% bis 12 Gew.-% an Silizium aufweist. 30
7. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem der Stahl, in Gewichtsprozenten, $0,15\% < C < 0,5\%$, $0,5\% < Mn < 3\%$, $0,1\% < Silizium < 0,5\%$, $Cr < 1\%$, $Ni < 0,1\%$, $Cu < 0,1\%$, $Ti < 0,2\%$, $Al < 0,1\%$, $P < 0,1\%$, 35
8. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Beschichtung eine Dicke, welche zwischen 10 und 50 μm liegt, aufweist. 40
9. Stahlblech, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, bei welchem die Beschichtung mittels Heißtauchens erlangt wird. 45
10. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl, welches mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehen ist, aufweisend die folgenden Schritte, welche in dieser Reihenfolge durchgeführt werden und darin bestehen: 50
 - ein im Voraus beschichtetes Stahlblech gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 bereitzustellen, dann
 - das Blech zu zerschneiden, um einen Rohling zu erhalten, dann
 - den Rohling unter einer nichtschützenden Atmosphäre bis zu einer Austenitisierungstemperatur T_m , welche zwischen 840 und 950°C liegt, zu erhitzen, dann
 - den Rohling auf dieser Temperatur T_m während einer Dauer t_m , die zwischen 1 und 8 Minuten liegt, zu halten, dann
 - den Rohling warmtiefzuziehen, um ein Teil aus beschichtetem Stahl zu erhalten, wobei man dieses mit einer Geschwindigkeit abkühlt, so dass die Mikrostruktur des Stahls mindestens einen Bestandteil, welcher aus dem Martensit und dem Bainit ausgewählt ist, aufweist,
 - wobei die Temperatur T_m , die Zeit t_m , die Dicke der vorherigen Beschichtung und deren Gehalte an Schutzelement, an Zink und eventuell an Magnesium derart ausgewählt sind, dass der finale Durchschnittsgehalt an Eisen in dem oberen Abschnitt der Beschichtung des besagten Teils geringer als 75 Gew.-% wird.
11. Verfahren gemäß dem Anspruch 10, bei welchem die Dicke der vorherigen Beschichtung größer oder gleich 27 μm ist, ihr Gehalt an Zinn größer oder gleich 1 Gew.-% ist und ihr Gehalt an Zink größer oder gleich 20 Gew.-% ist. 55
12. Mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehenes Teil aus Metall, welches durch das Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 oder 11 erhältlich ist. 60

13. Mit einer kathodischen Opfer-Schutzbeschichtung versehenes Teil aus Metall, welches durch Kalttiefziehen eines Blechs gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 erhältlich ist.

µm.

Claims

1. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection coating comprising 5 to 50% by weight of zinc, from 0.1 to 15% by weight of silicon and possibly up to 10% by weight of magnesium and up to 0.3% by weight, cumulative content, of additional elements, and further comprising a protective element to be selected from among tin and a percentage by weight of between 0.1 % and 5% indium and a percent by weight of between 0.01 and 0.5% and combinations thereof, the balance being composed of aluminium and residual elements, whereof 2 to 5% by weight is of iron or inevitable impurities. 10
2. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to claim 1, for which the protective element is tin in a percentage by weight of between 1% and 3%. 15
3. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to claim 1, for which the protective element is indium in a percentage by weight of between 0.02% and 0.1% 20
4. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to any one of claims 1 to 3, whereof the coating comprises 20 to 40% by weight of zinc, and possibly magnesium in a content of 1 to 10% by weight. 25
5. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to claim 4, whereof the coating comprises 20 to 30% by weight of zinc, and possibly magnesium in a content of 3 to 6% by weight. 30
6. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to any one of claims 1 to 5, whereof the coating comprises 8 to 12% by weight of silicon. 35
7. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to any one of claims 1 to 6, whereof the steel comprises, in percent by weight, $0.15\% < C < 0.5\%$, $0.5\% < Mn < 3\%$, $0.1\% < silicon < 0.5\%$, $Cr < 1\%$, $Ni < 0.1\%$, $Cu < 0.1\%$, $Ti < 0.2\%$, $Al < 0.1\%$, $P < 0.1\%$, $S < 0.05\%$, $0.0005\% < B < 0.08\%$, the balance being composed of iron and inevitable impurities due to the preparation of the steel. 40
8. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to any one of claims 1 to 7, whereof the coating has a thickness of between 10 and 50 45
9. Sheet steel provided with a sacrificial cathodic protection according to any one of claims 1 to 8, whereof the coating is obtained by hot dipping. 50
10. Method of manufacturing a part from steel provided with a sacrificial cathodic protection comprising the following steps, taken in this order and consisting of: 55
- supplying sheet steel previously coated according to any one of claims 1 to 9, then of
 - cutting said sheet to obtain a blank, then of
 - heating said blank under a non-protective atmosphere up to an austenitisation temperature T_m of between 840 and 950°C, then of
 - maintaining said blank at said temperature T_m for a duration t_m of between 1 and 8 minutes, then of
 - hot stamping said blank to obtain a coated steel part that is cooled at a rate such that the microstructure of said steel comprises at least one constituent chosen between martensite and bainite,
 - the temperature T_m , the time t_m , the thickness of the prior coating and its protective element content of zinc and possibly magnesium are chosen such that the final average content of iron in the upper part of the coating of said part is less than 75% by weight.
11. Method according to claim 10, for which the thickness of the prior coating is equal to or greater than 27 µm, the tin content whereof is equal to or greater than 1% by weight and the zinc content whereof is equal to or greater than 20% by weight.
12. Steel part provided with a sacrificial cathodic protection that can be obtained by the method according to claims 10 or 11.
13. Steel part provided with a sacrificial cathodic protection that can be obtained by cold stamping a sheet according to any one of claims 1 to 9.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1225246 A [0004]