

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 novembre 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/86009 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C21D 6/00,
C22C 38/58, 38/48

AVANCEE (S.I.M.A.) [FR/FR]; Tour Maine Montpar-
nasse, 33, avenue du Maine, F-75755 Paris Cedex 15 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01388

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MON-
TAGNON, Jacques [FR/FR]; 29, rue Blatin, F-63000
Clermont-Ferrand (FR). PERDRISET, Frédéric [FR/FR];
Avenue des Volcans, F-63780 Saint-Georges de Mons
(FR).

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2001 (07.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(74) Mandataire : ROGER-PETIT, Georges; Office Bletry,
94, rue Saint-Lazare, F-75009 Paris (FR).

(30) Données relatives à la priorité :
00/05967 10 mai 2000 (10.05.2000) FR

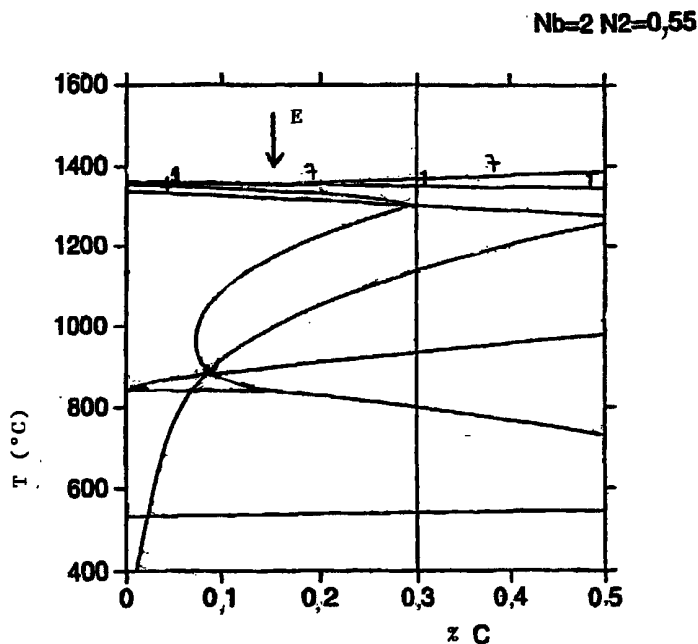
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOCIETE INDUSTRIELLE DE METALLURGIE

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: STEEL COMPOSITION, METHOD FOR MAKING SAME AND PARTS PRODUCED FROM SAID COMPOSI-
TIONS, PARTICULARLY VALVES

(54) Titre : COMPOSITION D'ACIER, PROCEDE DE FABRICATION ET PIECES FORMEES DANS CES COMPOSITIONS,
EN PARTICULIER SOUPAPES



(57) Abstract: The invention concerns a steel composition comprising, expressed in weight percentages: 0.25-0.35 % of C, 24-28 % of Cr, 10-15 % of Ni, 3-6 % of Mn, 1.75-2.50 % of Nb, 0.50-0.70 % of N, 0-0.30 % of Si, provided that $C+N \geq 0.8$ %, the rest consisting mainly of iron and unavoidable impurities. The invention also concerns a method for making said compositions and valves produced from said compositions or using said method and exhibiting excellent mechanical strength and oxidation resistance at temperatures between 800 and 900 °C.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/86009 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

- (84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abbrégé** : L'invention concerne une composition d'acier comprenant, exprimés en pourcentages en poids: C 0,25-0,35 %, Cr 24-28 %, Ni 10-15 %, Mn 3-6 %, Nb 1,75-2,50 %, N 0,50-0,70 %, Si 0-0,30 % étant entendu que C+N $\geq$ 0,8 %, le complément étant principalement constitué de fer et d'impuretés inévitables, ainsi qu'un procédé de préparation de ces compositions et des soupapes fabriquées dans ces compositions ou à l'aide de ce procédé et présentant une tenue mécanique et une tenue à l'oxydation excellentes dans la gamme de 800 à 900 °C.

Composition d'acier, procédé de fabrication et pièces formées dans ces compositions, en particulier soupapes

La présente invention concerne des compositions d'acier plus particulièrement destinées à la fabrication de soupapes d'admission et d'échappement pour véhicules à moteur à combustion interne.

5 Lors de leur utilisation, ce type de pièces est soumis à d'importantes sollicitations mécaniques à des températures qui ne cessent de croître avec l'augmentation de la puissance et des rendements des moteurs. A l'heure actuelle, lorsque l'admission du moteur comporte un turbo, cette température est généralement comprise entre 200 et 400°C, mais peut
10 atteindre 800°C au niveau de l'échappement lorsque le combustible utilisé est de l'essence. Les soupapes d'échappement peuvent ainsi être soumises à des températures allant jusqu'à 900°C à chaque explosion suivie d'un échappement. Les matériaux utilisés pour ces soupapes doivent également résister à des variations brutales et importantes de température.

15 Cette augmentation des températures en service des soupapes les rend encore plus sensibles à l'oxydation et à la corrosion par certains composants contenus dans les combustibles utilisés, tels que le plomb, le soufre ou le pentoxyde de vanadium, réduisant d'autant leur durée de vie.

Quant à l'oxydation directe du métal, elle représente le mécanisme
20 prépondérant dans les pays européens où la réglementation tend à imposer l'essence sans plomb et à diminuer les teneurs en soufre des combustibles à des valeurs très faibles, pour des raisons de pollution atmosphérique.

Outre ces différentes contraintes lors de l'utilisation des pièces finies, l'acier ou l'alliage utilisé pour leur fabrication doit également remplir certains
25 critères supplémentaires. En effet, la fabrication des soupapes a généralement lieu en deux temps. Le métallurgiste va tout d'abord élaborer une nuance d'acier ou d'alliage qu'il va ensuite livrer au fabricant de soupapes sous forme de barres rectifiées, mais aussi écrouîtées ou selon tout autre état de surface spécifié par le client. Ce fabricant va alors
30 procéder au cisailage de ces barres, opération encore appelée coupe en

lopins. Dans un premier procédé de fabrication, la coupe en lopins est effectuée à haute température, et est suivie de la transformation par extrusion des lopins en soupapes à des températures allant de 1150 à 1200°C, ce qui suppose que la structure granulaire de la barre livrée reste stable jusqu'aux températures de forgeage.

Dans un second procédé de fabrication, appelé refoulage, les lopins sont obtenus par cisailage à température ambiante, ce qui nécessite un métal peu fragile pour éviter un cisailage non uniforme et la fissuration de ces lopins. On rencontre en outre, lors de ce cisailage à froid, des problèmes liés aux ségrégations de carbures dans les lopins, ce qui entraîne, notamment, une usure excessive des outils.

Les aciers de l'art antérieur posent notamment problème lors du cisailage car l'apparition de fissures dans les pièces impose des réglages fréquents des lignes de production.

Les matériaux traditionnellement utilisés pour la fabrication de telles soupapes sont, notamment, les aciers austénitiques inoxydables, qui ont une base fer-nickel-chrome et se répartissent entre les aciers à haute teneur en manganèse (jusqu'à 10% en poids) et les aciers à haute teneur en nickel (jusqu'à 21% en poids). Leur tenue à l'oxydation à haute température n'est pas toujours satisfaisante, en particulier lorsque, par exemple, le moteur fonctionne en atmosphère marine et ingère du chlore, ou bien encore lorsqu'un accroissement du rendement du moteur implique des gaz de combustion plus chauds. Ces insuffisances amènent les élaborateurs à augmenter la teneur en chrome toujours davantage, ce qui a pour inconvénient de favoriser la formation de ferrite à haute température et de phases intermétalliques fragilisantes aux températures d'utilisation.

La présente invention a donc essentiellement pour but de remédier aux inconvénients susmentionnés des compositions d'acier connues, en mettant à disposition des compositions d'acier présentant notamment une tenue à l'oxydation, des caractéristiques mécaniques ainsi que des propriétés de mise en œuvre améliorées, qui soient en particulier aptes à permettre la fabrication de soupapes d'échappement ayant une tenue

mécanique et une tenue à l'oxydation excellentes dans la gamme de 800 à 900°C.

A cet effet, un premier objet de l'invention est constitué par une composition d'acier comprenant, exprimés en pourcentages en poids :

5	C	0,25 - 0,35 %
	Cr	24 - 28 %
	Ni	10 - 15 %
	Mn	3 - 6 %
	Nb	1,75 - 2,50 %
10	N	0,50 - 0,70 %
	Si	0 - 0,30 %

étant entendu que $C+N \geq 0,8\%$,

le complément étant principalement constitué de fer et d'impuretés inévitables.

15 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition d'acier comprend, exprimés en pourcentages en poids :

	C	0,25 - 0,32 %
	Cr	25 - 26 %
	Ni	11,50 - 12,50 %
20	Mn	4,80 - 5,20 %
	Nb	1,90 - 2,30 %
	N	0,61 - 0,70 %
	Si	0 - 0,30 %

étant entendu que $C+N \geq 0,9\%$,

25 le complément étant principalement constitué de fer et d'impuretés inévitables.

En effet, les présents inventeurs ont découvert de façon surprenante que les compositions d'acier ainsi définies présentaient toutes un mode de solidification très proche d'un eutectique entre la phase γ de l'austénite et une phase qui s'est avérée être un carbonitride de niobium Nb(C,N). On a représenté trois diagrammes de phase en figures 1 à 3, qui correspondent respectivement à :

30

- en figure 1 : des compositions d'acier non conformes à la présente invention comportant 0,286% de C, 4,93% de Mn, 11,92% de Ni, 25,21% de Cr, 0,292% de Si, mais 1,5% de niobium et 0,5% d'azote,
- 5 – en figure 2 : des compositions d'acier selon la présente invention identiques aux précédentes mais comportant 1,75% de niobium et 0,525% d'azote,
- en figure 3 : des compositions d'acier selon la présente invention identiques aux précédentes mais comportant 2% de niobium et
10 0,55% d'azote.

Les figures 4, 6 et 7 représentent des structures d'acier selon l'invention à différents stades de mise en œuvre. La figure 5 représente une structure d'acier de l'art antérieur.

Ces diagrammes de phase théoriques ont été tracés en fonction de
15 la teneur en carbone des compositions, car celle-ci doit impérativement être comprise entre 0,25 et 0,35% en poids pour des problèmes de dureté mais aussi car, au-delà de cet intervalle, des précipités à base de carbures extrêmement néfastes se forment.

Si on considère la figure 1, sur laquelle la courbe surmontée d'un 1
20 représente la phase d'austénite et la courbe surmontée d'un 7 représente la phase de carbonitruure de niobium, on peut voir que la courbe du carbonitruure de niobium ne passe au-dessus de celle de l'austénite que pour des teneurs en carbone supérieures à 0,5% en poids, ce qui implique que l'eutectique théorique $\gamma/\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ (représenté par la lettre E) est situé à
25 droite du diagramme.

Par contre, si on considère la figure 2, sur laquelle les courbes ont les mêmes significations que pour la figure 1, on voit que l'eutectique est obtenu pour une teneur en carbone de 0,30% en poids.

Lors du refroidissement d'une coulée d'acier ayant la composition
30 théorique de l'eutectique, on constate que les carbonitruures de niobium qui se forment lorsqu'on arrive à la température dudit eutectique précipitent très tôt, et se répartissent alors uniformément dans le reste de la coulée liquide

qui les entoure. La structure qui en découle à l'issue des opérations conventionnelles de transformation thermomécanique par laminage puis refroidissement des barres laminées est homogène et tout à fait remarquable. Elle est présentée en figure 4. Cette structure conserve une

5 bonne homogénéité dans toute la section des barres à la suite des traitements thermiques ou des réchauffages à très haute température (>1100°C) comme l'indique la figure 6.

A des fins de comparaison, on a également présenté en figure 5 la structure en bandes classiquement obtenue avec les compositions d'acier austénitiques inoxydables de l'art antérieur. Ces bandes ségrégées ne sont

10 pas homogènes, les bandes sombres contenant des carbures tandis que les bandes claires n'en comportent pas. Ces bandes sont en fait obtenues après étirement de la pièce d'acier, qui contient des dendrites de la phase austénitique et d'un réseau interdendritique et intergranulaire de carbures

15 issus d'une réaction de fin de solidification.

Ces différences de structure entraînent des différences de comportement importantes, notamment lors de la transformation à chaud des coulées d'acier venant d'être élaborées. En effet, si la structure de la composition d'acier est hétérogène, comme c'est le cas des compositions

20 de l'art antérieur, la structure finale des pièces produites sera elle-même hétérogène entraînant des variations des propriétés de l'acier.

Par ailleurs, l'hétérogénéité de la structure peut avoir d'autres inconvénients lors de la fabrication des pièces. Ainsi, lors de la fabrication de soupapes pour véhicules à moteurs à combustible par refoulement, le

25 constructeur automobile cisaille des fils ronds en acier ayant un diamètre de 6 à 13 mm dans des lignes de production automatisées. La structure de l'acier n'étant pas homogène, le cisailage ne sera pas uniforme ce qui entraîne l'apparition de fissures et nécessite des réglages fréquents des lignes de production.

Dans un mode de réalisation préféré, les teneurs en azote, en niobium et en carbone, qui sont les trois éléments formant le carbonitride de niobium $Nb(C,N)$, sont choisies de telle sorte que les compositions

30

résultantes soient hyper-eutectiques dans les diagrammes de phase théoriques. Le diagramme de phases de la figure 3 représente un exemple d'une telle composition pour laquelle l'eutectique E correspond à une teneur en carbone de 0,15% en poids environ. Les compositions hyper-eutectiques selon l'invention, pour lesquelles la teneur en carbone est comprise entre 0,25 et 0,35%, de préférence entre 0,25 et 0,32% en poids, présentent l'avantage de voir la précipitation des carbonitrides de niobium avoir lieu très tôt lors du processus de solidification permettant ainsi une répartition optimale des précipités au sein de la coulée.

Notons, bien que les compositions puissent être qualifiées d'hyper-eutectiques dans les diagrammes de phase théorique, qu'en pratique industrielle les inventeurs observent encore la précipitation primaire de la phase austénite : ce désaccord entre la théorie et la réalité expérimentale peut se justifier par des phénomènes de surfusion, de germination et croissance des phases.

Comme on le voit sur ces diagrammes, l'un des avantages des compositions selon l'invention est que l'eutectique $\gamma/\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ est conservé même avec de faibles teneurs en carbone, car l'azote se substitue au carbone dans le composé $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$. On peut donc conserver l'effet favorable de l'eutectique sur les structures de solidification tout en limitant le taux de carbone dans l'acier, ce qui a plusieurs conséquences intéressantes, comme cela va être vu à présent.

L'une des conséquences favorables des teneurs limitées en carbone est qu'il existe un très large domaine de températures (1 175°C à 1 300°C environ) dans lequel la structure est constituée exclusivement d'austénite et de carbonitrides de niobium. En particulier, le carbure néfaste M_{23}C_6 est complètement dissous, ce qui permet un bon comportement du métal lors des opérations de transformations thermomécaniques telles que le laminage ou l'extrusion / forgeage.

La présence du carbonitride de niobium dans ce domaine de températures présente en outre l'avantage de limiter le grossissement des grains lors des traitements thermiques de recristallisation, mise en solution,

et/ou adoucissement des produits finis. Les structures recristallisées sont donc homogènes, propriété très appréciable et très difficile à obtenir de façon reproductible en mettant en œuvre les compositions d'acier de l'art antérieur.

5 Les présents inventeurs ont aussi cherché à limiter la teneur en carbone des compositions selon l'invention afin de diminuer le taux potentiel de précipitation intergranulaire du carbure nocif $M_{23}C_6$, lors du traitement thermique final de stabilisation des pièces ou lors de l'utilisation de ces

10 compositions selon l'invention, l'azote se substituant au carbone pour former des nitrures et des carbonitrures. Mais, on constate de manière tout à fait surprenante que la ductilité à température ambiante, mesurée par l'allongement à l'essai de traction A_{5d} , reste très bonne. Les caractéristiques de tenue à l'oxydation sont elles aussi excellentes.

15 Les présents inventeurs ont également constaté que la structure obtenue à l'issue de la solidification des lingots subit une modification importante après les opérations classiques de transformation thermomécanique (laminage, etc...).

20 En effet, on constate que le réseau de bâtonnets des carbonitrures eutectiques $Nb(C,N)$ disparaît, laissant la place à une distribution relativement homogène de carbonitrures $Nb(C,N)$ globulaires dans les produits transformés, tels que des barres laminées, par exemple, comme on peut le voir en figure 6.

25 Lorsque les teneurs en azote, en niobium et en carbone sont telles que les compositions résultantes soient hypo-eutectiques dans les diagrammes de phases théoriques, les carbonitrures de niobium ne précipitent qu'en fin de solidification, entraînant une répartition a priori moins avantageuse. On obtient alors une structure dite en "caractères chinois"

30 (Chinese scripts) telle que présentée en figure 7. Cependant, on constate là-aussi de manière surprenante que le réseau de bâtonnets se globulise

après forgeage permettant une transformation ultérieure sans problèmes particuliers. En revanche, la structure en bandes est davantage apparente.

Les excellentes propriétés observées pour les compositions d'acier selon l'invention sont obtenues grâce à l'équilibrage précis des éléments d'alliage.

Le chrome sert essentiellement à obtenir une bonne tenue à l'oxydation grâce à la couche passivée d'oxyde qu'il forme à la surface du métal. Il a également une influence bénéfique sur la tenue mécanique à haute température. Sa teneur dans les compositions selon l'invention est de 24 à 28%, de préférence 25 à 26% en poids.

Le nickel a un effet gammagène recherché. Il est limité en raison de son prix, à une teneur juste suffisante pour la solidification de la matrice en mode austénitique. Sa teneur dans les compositions selon l'invention est de 10 à 15%, de préférence 11,5 à 12,5% en poids.

Le carbone a un effet durcissant recherché, mais une teneur trop élevée entraîne la précipitation de carbures fragilisants et néfastes pour la tenue à l'oxydation. Sa teneur dans les compositions selon l'invention est de 0,25 à 0,35% en poids, préférentiellement de 0,25 à 0,32%.

L'azote est un élément fortement gammagène qui permet notamment aux compositions selon l'invention de rester dans le domaine austénitique en retardant la précipitation des phases intermétalliques. Sa teneur est cependant limitée en raison des difficultés qu'on rencontre pour l'introduire dans les compositions d'acier en raison de sa faible limite de solubilité dans l'acier liquide. Sa teneur est de 0,5 à 0,7%, de préférence de 0,61 à 0,7% en poids. Ces teneurs correspondent en outre à la quasi-saturation à l'équilibre du métal liquide aux températures conventionnelles d'élaboration, ce qui est un avantage, car cette addition est alors aisée avec les moyens habituels connus de l'homme de l'art. En outre, comme la solidification de l'acier selon l'invention donne naissance à deux phases (l'austénite et le carbonitride de niobium) qui peuvent accepter beaucoup d'azote, il n'y a pas de réaction intempestive de dégazage dans les lingots qui pourraient générer des bulles ou des soufflures indésirables.

Le manganèse permet de faciliter l'introduction de l'azote dans la composition en augmentant la valeur de sa limite de solubilité en phases liquide et solide, mais sa quantité est limitée en raison de sa nocivité pour la tenue à l'oxydation. Sa teneur dans les compositions selon l'invention est de 3 à 6%, de préférence 4,8 à 5,2% en poids.

Le niobium, outre ses propriétés carburigènes qui sont favorables pour la tenue mécanique à chaud, permet d'obtenir l'eutectique précédemment décrit. Sa teneur dans les compositions selon l'invention est de 1,75 à 2,50%, de préférence 1,90 à 2,30% en poids.

Le silicium est limité à une teneur de 0,30% en poids au maximum, bien qu'il améliore la résistance à l'oxydation, car il est fortement sigmagène et abaisse en outre la solubilité de l'azote.

Les compositions d'acier selon l'invention peuvent être fabriquées selon les procédés applicables aux matériaux usuels cités en référence, en tenant compte de ces particularités.

Ainsi, on ne peut pas élaborer sous vide, car il faut saturer le liquide en azote. On pourra utiliser à cet effet un four électrique ou un réacteur AOD ou tout autre moyen adapté à l'élaboration d'aciers contenant des teneurs élevées de l'élément d'alliage azote, y compris les procédés d'affinage secondaire par refusion sous laitier électroconducteur. La refusion peut se faire, par exemple, sous laitier avec électrode consommable si l'on recherche une grande propreté inclusionnaire.

Ces opérations sont éventuellement suivies d'un procédé de transformation thermomécanique à chaud classique comme le forgeage ou le laminage puis d'un traitement d'adoucissement, qui sera de préférence effectué par maintien à 1 050-1 100°C pendant 1 à 16 heures dans l'air ou dans un autre fluide, ce qui permet de garantir une recristallisation complète à grains fins, et des caractéristiques de ductilité satisfaisantes.

Les traitements thermiques de mise en solution et recristallisation ainsi que le préchauffage des produits pour fabrication des soupapes pourront être réalisés entre 1 100 et 1 200°C ; les températures les plus élevées amenant un grossissement de grain qui reste limité.

Le traitement thermique de stabilisation est destiné à garantir une certaine stabilité structurale et dimensionnelle aux températures d'utilisation. Il pourra être réalisé, par exemple, sous la forme d'un maintien à 700-1000°C pendant 1 à 16 heures dans l'air ou dans un autre fluide. D'une façon générale, il est préférable de réaliser ce traitement à une température supérieure ou égale à la température d'emploi de la pièce en service.

ESSAIS

Les symboles utilisés dans la suite ont les significations suivantes :

- 10 R_m = résistance maximale
 $R_{p0,2}$ = limite élastique conventionnelle à 0,2% de déformation
 A_{5d} = allongement en % sur la base 5 d (d = diamètre de l'éprouvette).

Tous les pourcentages mentionnés sont des pourcentages en poids.

- 15 Les différents essais ont été effectués d'une part sur deux compositions selon l'invention appelées A et B, et d'autre part sur une composition C en dehors des revendications du présent brevet et créée spécifiquement à des fins de comparaison, ainsi que sur trois compositions d'acier de référence connus D, E et F.

- 20 Les trois aciers de référence connus sont les suivants :

D : X50CrMnNiNbN 21.9 (norme DIN = 1.4882)

E : X33CrNiMnN 23.8 (norme DIN 1.4866)

F : X35CrNiMnMoW 25.9.

- 25 R_m , $R_{p0,2}$ et A_{5d} sont mesurées à l'aide d'un essai de traction.

Tableau 1

	A*	B*	C	D	E	F
C	0,30 %	0,30 %	0,286 %	0,52 %	0,35 %	0,35 %
Cr	25,46 %	25,35 %	25,21 %	20,70 %	22,75 %	25,50 %
Ni	12,00 %	12,10 %	11,92 %	3,60 %	7,50 %	9,00 %
Mn	4,90 %	4,84 %	4,93 %	8,60 %	3,25 %	5,00 %
Nb	2,00 %	1,98 %	1,55 %	2,10 %	-	0,45 %
N	0,644 %	0,55 %	0,50 %	0,47 %	0,275 %	0,515 %
Si	0,22 %	0,25 %	0,292 %	0,35 %	0,70 %	0,18 %
W	-	-	-	0,99 %	-	0,725 %
Mo	-	-	-	-	-	0,725 %
V	-	-	-	-	-	0,45 %
Fe	complément	complément	complément	complément	complément	complément
C + N	0,944	0,850	0,786	0,990	0,625	0,865

* : coulées selon l'invention

5 Propriétés mécaniques à température ambiante et à températures élevées

Les valeurs de résistance mécanique des aciers à soupape étant très fortement dépendantes de leur état thermique, les valeurs qui vont être comparées dans la suite sont des valeurs moyennes obtenues pour différents états thermiques d'emploi comprenant tous une mise en solution à haute température suivie d'un vieillissement à plus basse température.

10

En effet, hormis les fluctuations statistiques des niveaux de résistance d'un lot à un autre (de l'ordre de quelques dizaines de MPa), on constate que l'élévation de la température de vieillissement et/ou l'accroissement du temps de maintien à la température de vieillissement induisent un affaissement des niveaux de résistance, en particulier de la limite élastique, phénomène qui est lié à la coalescence des carbures et autres précipités.

15

Ceci implique que les valeurs de résistance mécanique mesurées sur un prélèvement traité par vieillissement de courte durée à une température

inférieure à celle en service n'ont aucune signification car ces valeurs vont diminuer rapidement lors de la mise en service des pièces.

L'homme du métier considérera d'ailleurs les données de la littérature avec circonspection, en particulier lorsque l'état thermique des pièces testées n'est pas précisé.

5

C'est pourquoi les compositions testées ont été mises en solution à 1 160°C pendant 1 heure puis refroidies dans de l'eau, puis vieilles pendant 4 heures à 850°C, à l'exception de la nuance F qui a été mise en solution à 1 120°C pendant 1 heure puis refroidie dans l'eau puis vieillie à 820°C pendant 4 heures.

10

Le vieillissement à 850°C correspond à une température estimée supérieure ou égale à la température d'emploi des soupapes dans les moteurs modernes où règnent de très hautes températures.

Tableau 2

15

Matériaux	Température d'essai (°C)	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A _{5d} (%)
A*	ambiante	1001	605	26
	800°C	419	263	27
	850°C	348	226	29
B*	ambiante	964	563	26,5
	800°C	394	249	35,5
	850°C	342	226	40
C	ambiante	957	558	28,5
	800°C	375	234	36
	850°C	298	203	30
D	ambiante	968	555	23,8
	800°C	350	209	41
	850°C	281	187	41
E	ambiante	916	491	32
	800°C	352	209	51,5
	850°C	286	175	68,5
F	ambiante	1033	606	24
	800°C	373	244	34
	850°C	307	191	49

* : coulées selon l'invention

On constate donc que pour des vieillissements adaptés à une utilisation à très haute température, les alliages selon l'invention présentent

des niveaux de résistance mécanique plus élevés que les aciers de référence, d'autant plus que la teneur en azote est comprise entre 0,64% et 0,70% en poids, au moins.

5 Tenue de fluage-allongement

Cette tenue est déterminée à partir de la valeur de la contrainte amenant 1% d'allongement par fluage en 100 heures.

10 Les trois nuances A, B et C ont été préalablement traitées par mise en solution et vieillissement à 850°C pendant 4 heures, tandis que les nuances d'acier de référence ont été traitées de façon conventionnelle pour chaque acier, ce qui leur est favorable dans le comparatif.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3

15

Matériaux	Température d'essai (°C)	Contrainte pour 1% d'allongement (MPa)
A	815	76
B	815	62
C	815	59
D	815	27
E	815	82*
F	815	60

* donnée de la littérature

Essais de tenue à la corrosion et à l'oxydation

1. Résistance à la corrosion par le sulfate de sodium + NaCl

20

Ce test permet de reproduire l'environnement des soupapes lorsqu'elles sont en contact avec les fumées de combustion des moteurs diesel en milieu marin, milieu dans lequel la corrosion est aggravée par la présence de chlorures.

25

L'éprouvette d'acier est un cylindre de 12 mm de diamètre sur 12 mm de long découpée dans l'axe des produits. On pèse l'éprouvette puis on la dispose dans un creuset froid en alumine qu'on remplit d'un mélange de 90% en poids de sulfate de sodium et de 10% en poids de chlorure de sodium préalablement fondu pendant 20 minutes dans le four électrique

porté à 927°C environ. On laisse l'ensemble pendant 1 heure à température dans le four.

L'éprouvette est ensuite sortie du creuset et on la laisse refroidir à l'air. On la décape ensuite par immersion pendant 15 minutes environ dans une solution aqueuse, préalablement chauffée à 100°C, et contenant 12% de sulfate ferrique et 2,6% d'une solution de HF à 40%, puis on mesure la masse perdue.

On réitère le cycle décapage/pesée plusieurs fois, puis on réalise le graphique de la masse de l'éprouvette en fonction de la durée cumulée des décapages. Ce graphique doit faire apparaître une première droite qui représente l'attaque de l'oxyde formé au contact du mélange corrosif, puis une seconde droite qui représente l'attaque de l'acier sain par la solution de décapage. L'intersection de ces deux droites permet d'obtenir la perte de masse de l'éprouvette Δm due à la corrosion par l'oxyde de plomb fondu.

On calcule ensuite le taux de corrosion C selon la formule suivante :

$$C = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Δm : perte de masse de l'éprouvette, en g,

S : surface initiale de l'éprouvette en dm^2 ,

t : durée de l'essai de corrosion en heure.

2. Résistance à l'oxydation à l'air

L'éprouvette d'acier est un cylindre de 6 mm de diamètre sur 20 mm de long découpée dans l'axe des produits, et comportant un trou de diamètre 3 à 4 mm.

Cet essai consiste à porter l'éprouvette, préalablement placée dans un creuset en alumine à une température de 871°C pendant 100 heures dans un four électrique, puis à laisser l'éprouvette refroidir. On pèse cette éprouvette avant et après l'oxydation et on détermine la prise de poids selon la formule :

$$\text{Prise de poids} = \frac{P_f - P_i}{S}$$

Pf : poids après oxydation,

Pi : poids initial,

S : surface initiale de l'éprouvette en dm².

- 5 On procède ensuite à plusieurs décapages successifs comme pour l'essai 1. Les premiers décapages sont effectués pendant 10 minutes, puis leur durée est progressivement amenée à 20, 40 puis 60 minutes. On arrête le décapage lorsque le métal sain est attaqué.

- 10 Le graphique de la masse de l'éprouvette en fonction de la durée cumulée des décapages fournit là encore deux droites de pentes différentes dont l'intersection donne la valeur de la masse Pr de métal sain. On calcule alors la perte de masse suivant :

$$\text{Perte de masse} = \frac{P_i - P_r}{S}$$

Les résultats des essais de corrosion et d'oxydation sont rassemblés dans le tableau suivant :

15 Tableau 4

Matériaux	Corrosion dans les sels fondus C (g/dm ² /h)	Oxydation à l'air	
		Evolution de la masse à la fin de l'essai (g/dm ² /100 h)	Masse oxydée - Perte après décapage (g/dm ² /100 h)
A ¹⁾	0,3	0,120-0,180	0,80-1,10
B ¹⁾	12,5	- 0,020	0,36-0,52
C ¹⁾	19,2	0,020	0,71-0,78
D ²⁾	-	- 0,091	1,45-2,50
E ²⁾	0,2	0,047	0,45-0,75
F ²⁾	63-70	-	0,45-0,60

1) métal traité par mise en solution et vieillissement de 4 h à 850°C

2) traitement conventionnel selon l'acier

- 20 Bien que les états thermiques de ces aciers ne soient pas rigoureusement identiques, on constate que les taux d'oxydation des aciers selon l'invention (A et B) sont inférieurs à ceux de l'acier de référence D, et sont du même ordre que ceux des meilleurs aciers de l'art antérieur, voire meilleurs dans le cas de la nuance B.

Un accroissement de la teneur en niobium, toutes choses égales par ailleurs (C / B) améliore la tenue à l'oxydation, car il semble que l'azote forme préférentiellement le nitrure NbN plutôt que le nitrure Cr₂N, laissant ainsi davantage de chrome libre non fixé.

5 On voit donc que l'acier selon l'invention peut procurer une très bonne tenue à l'oxydation malgré des concentrations en C + N aussi élevées que 1%.

10 D'une façon très surprenante, les présents inventeurs ont constaté une amélioration très marquée de la tenue à la corrosion dans le milieu Na₂SO₄ + NaCl avec l'accroissement de la teneur en azote de l'acier selon l'invention. Lorsque la teneur en azote se trouve dans la fourchette la plus élevée, cette tenue à la corrosion dans les sels fondus est équivalente à celle du meilleur acier de référence, malgré un taux de précipitation intergranulaire en nitrures et carbures beaucoup plus fort.

15 On constate donc que les aciers selon l'invention présentent à la fois d'excellentes propriétés mécaniques à température ambiante et à très hautes températures ainsi que d'excellentes tenues à l'oxydation et à la corrosion par les sels fondus.

20 Il va de soi que les formes de réalisation de l'invention qui ont été décrites ci-dessus ont été données à titre purement indicatif et nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent être facilement apportées par l'homme de l'art sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

25 Ainsi, si la principale application des compositions selon l'invention décrite ici est la fabrication de soupapes pour véhicules à moteur à combustion interne, il est clair que l'invention ne se limite pas à une telle application et qu'on pourra l'utiliser pour fabriquer toutes les pièces devant résister à des contraintes similaires ou de même nature, comme ce peut être le cas pour des outils pour déformation à chaud, des éléments de
30 fixation (vis, écrous) ou des organes de commande, par exemple.

REVENDICATIONS

1. Composition d'acier comprenant, exprimés en pourcentages en poids :

5	C	0,25 - 0,35 %
	Cr	24 - 28 %
	Ni	10 - 15 %
	Mn	3 - 6 %
	Nb	1,75 - 2,50 %
	N	0,50 - 0,70 %
	Si	0 - 0,30 %

étant entendu que $C+N \geq 0,8\%$,

- 10 le complément étant principalement constitué de fer et d'impuretés inévitables.

2. Composition d'acier selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend 25 à 26% en poids de chrome.

- 15 3. Composition d'acier selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend 1,90 à 2,30% en poids de niobium.

4. Composition d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend 0,61 à 0,70% en poids d'azote.

5. Composition d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que $C+N \geq 0,9\%$.

- 20 6. Composition d'acier selon la revendication 1, comprenant, exprimés en pourcentages en poids :

25	C	0,25 - 0,32 %
	Cr	25 - 26 %
	Ni	11,50 - 12,50 %
	Mn	4,80 - 5,20 %
	Nb	1,90 - 2,30 %
	N	0,61 - 0,70 %
	Si	0 - 0,30 %

étant entendu que $C+N \geq 0,9\%$,

le complément étant principalement constitué de fer et d'impuretés inévitables.

- 5 7. Composition d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les teneurs en carbone, azote et niobium sont en outre choisies de telle sorte que lesdites compositions soient hyper-eutectiques dans les diagrammes de phase théoriques.
- 10 8. Procédé de préparation d'une pièce en acier ayant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant :
– l'élaboration d'une électrode ayant la composition dudit acier, et
– la refusion de ladite électrode consommable sous laitier électroconducteur,
– et éventuellement la mise en forme dudit acier par un procédé thermomécanique à chaud comme le forgeage ou le laminage.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un traitement thermique d'adoucissement de l'acier entre 1050 et 1100°C, après les éventuelles opérations de transformation thermomécaniques.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes ultérieures suivantes :
– la mise en solution de l'acier à 1 100–1 200°C, et
– un traitement thermique de stabilisation à une température supérieure ou égale à la température d'emploi de ladite pièce.
- 25 11. Pièces, en particulier soupapes, formées dans un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10.
12. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de soupapes de moteurs fonctionnant en atmosphère marine.

1 / 4

Fig.1

Nb=1,5 N2=0,5

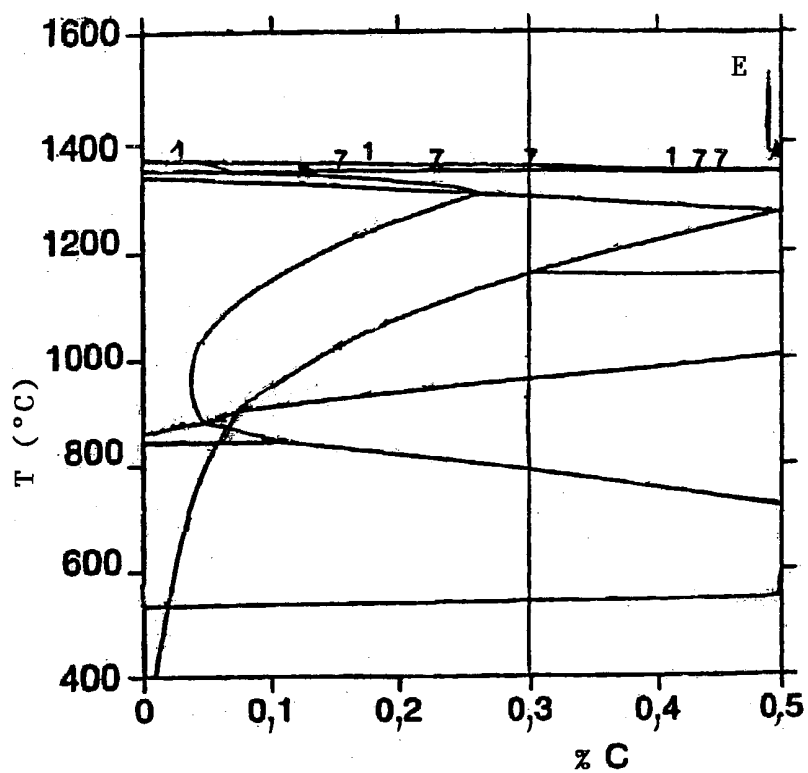
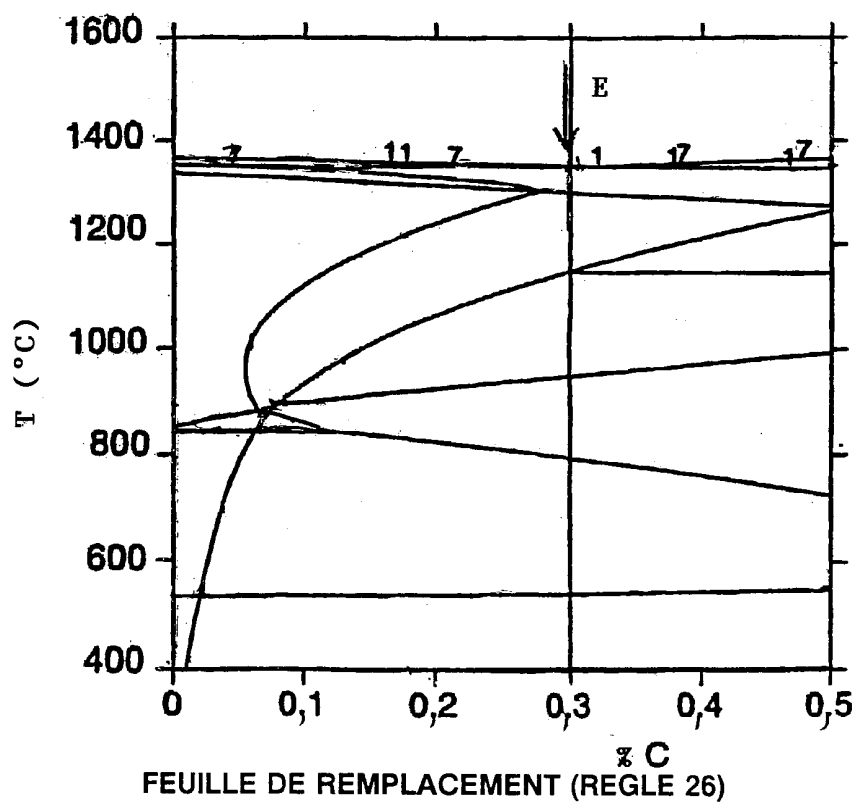


Fig.2

Nb=1,75 N2=0,525



2 / 4

Fig.3

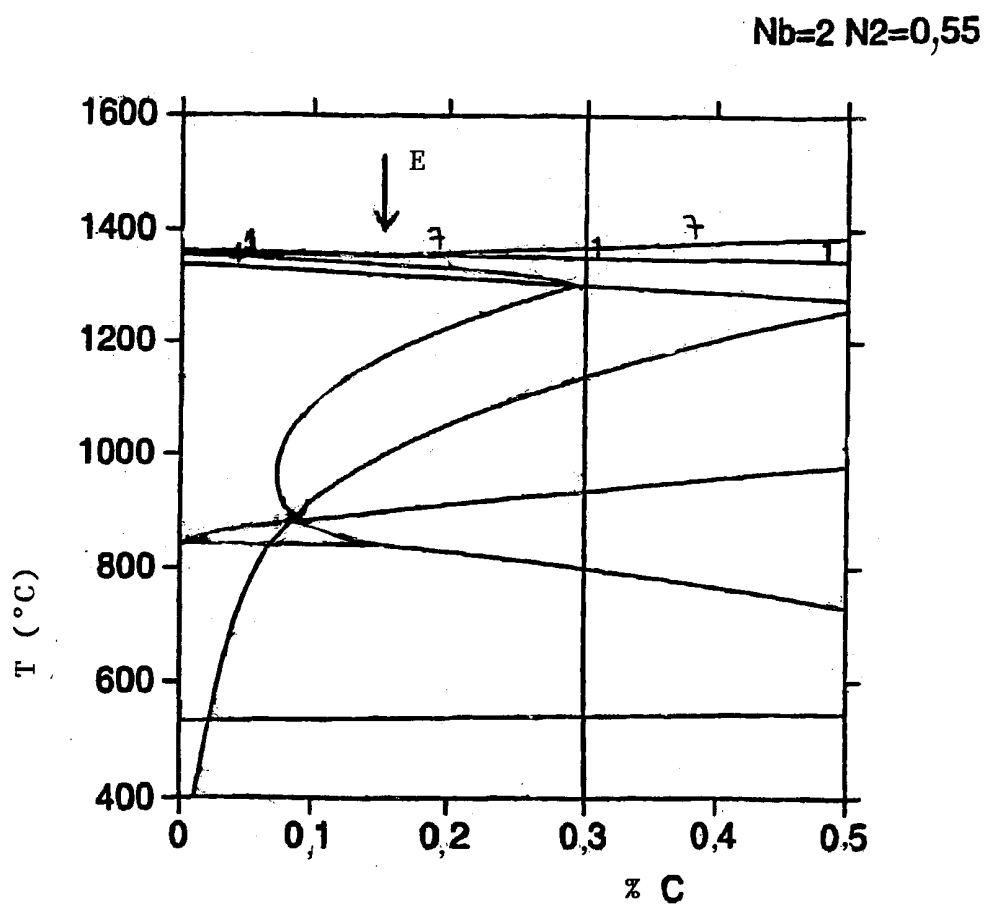
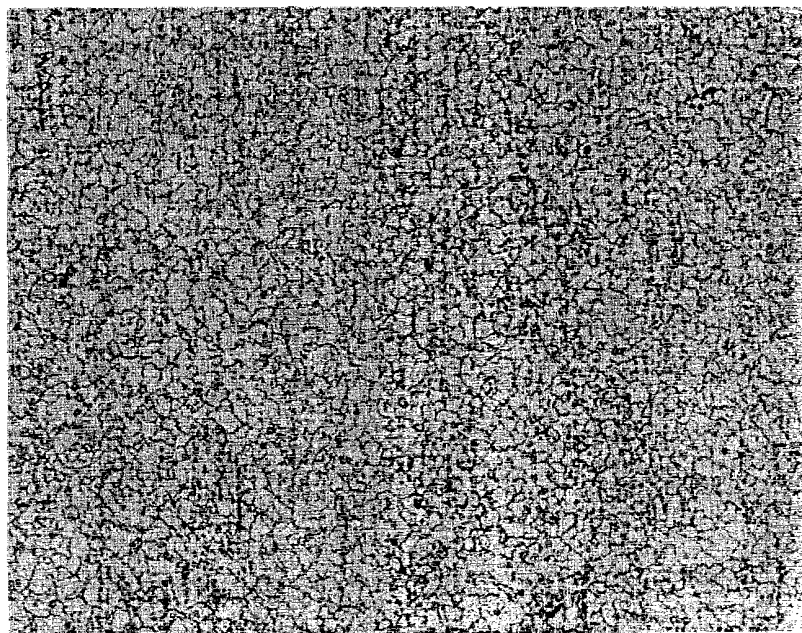


Fig.4



3 / 4

Fig.5

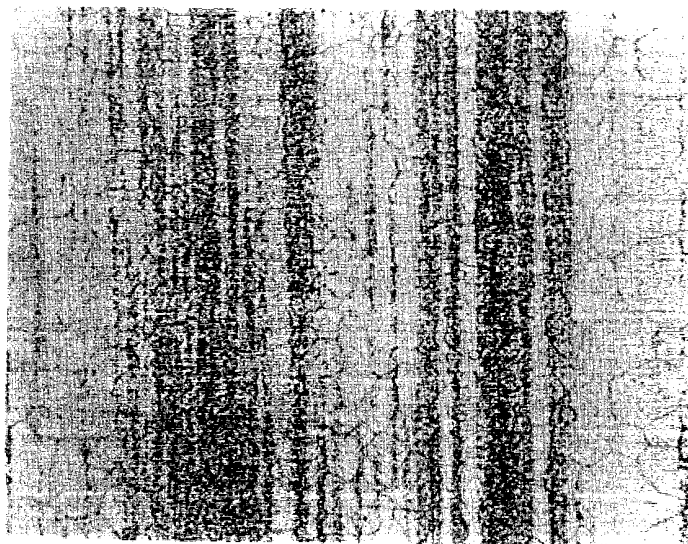
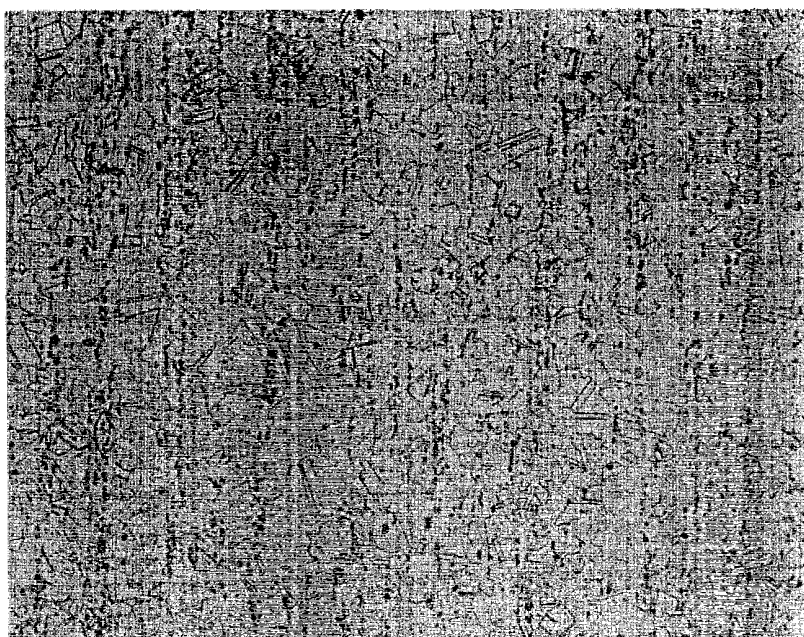


Fig.6



4 / 4

Fig.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 01/01388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C21D6/00 C22C38/58 C22C38/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 425 (C-0879), 29 October 1991 (1991-10-29) -& JP 03 177543 A (TOYOTA MOTOR CORP; OTHERS: 02), 1 August 1991 (1991-08-01) abstract ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) -& JP 11 236653 A (KUBOTA CORP), 31 August 1999 (1999-08-31) abstract --- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2001

Date of mailing of the international search report

31/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 467 756 A (AUBERT & DUVAL ACIERIES ;RENAULT (FR)) 22 January 1992 (1992-01-22) claims 1-12 table I page 4, line 8 - line 57 ---	1-12
A	EP 0 526 174 A (TRW INC) 3 February 1993 (1993-02-03) claims 1-21 ---	1-12
A	US 6 033 626 A (TAKAHASHI MAKOTO) 7 March 2000 (2000-03-07) claims 1-8 ---	1-12
A	US 3 826 689 A (OHTA S ET AL) 30 July 1974 (1974-07-30) claims 1-5 column 3, line 1 -column 13, line 42 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 1/FR 01/01388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03177543 A	01-08-1991	JP 2543417 B	16-10-1996
JP 11236653 A	31-08-1999	NONE	
EP 0467756 A	22-01-1992	FR 2664909 A	24-01-1992
		AT 132202 T	15-01-1996
		DE 69115779 D	08-02-1996
		DE 69115779 T	30-05-1996
		ES 2084793 T	16-05-1996
EP 0526174 A	03-02-1993	US 5257453 A	02-11-1993
		DE 69206347 D	11-01-1996
		DE 69206347 T	09-05-1996
		EP 0686442 A	13-12-1995
		JP 2018633 C	19-02-1996
		JP 5269539 A	19-10-1993
		JP 7059339 B	28-06-1995
US 6033626 A	07-03-2000	JP 2000096192 A	04-04-2000
US 3826689 A	30-07-1974	JP 50040099 B	22-12-1975
		AT 327260 B	26-01-1976
		AT 189872 A	15-04-1975
		BE 780455 A	03-07-1972
		CA 965994 A	15-04-1975
		DE 2211229 A	21-09-1972
		FR 2129518 A	27-10-1972
		GB 1381170 A	22-01-1975
		IT 975590 B	10-08-1974
		NL 7203139 A	12-09-1972
		SE 407238 B	19-03-1979
		SU 660596 A	30-04-1979

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PC1/FR 01/01388

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C21D6/00 C22C38/58 C22C38/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C21D C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 425 (C-0879), 29 octobre 1991 (1991-10-29) -& JP 03 177543 A (TOYOTA MOTOR CORP;OTHERS: 02), 1 août 1991 (1991-08-01) abrégé ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 novembre 1999 (1999-11-30) -& JP 11 236653 A (KUBOTA CORP), 31 août 1999 (1999-08-31) abrégé --- -/--	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *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
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vlassi, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière Internationale No
PCT/FR 01/01388

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 467 756 A (AUBERT & DUVAL ACIERIES ;RENAULT (FR)) 22 janvier 1992 (1992-01-22) revendications 1-12 tableau I page 4, ligne 8 - ligne 57 ----	1-12
A	EP 0 526 174 A (TRW INC) 3 février 1993 (1993-02-03) revendications 1-21 ----	1-12
A	US 6 033 626 A (TAKAHASHI MAKOTO) 7 mars 2000 (2000-03-07) revendications 1-8 ----	1-12
A	US 3 826 689 A (OHTA S ET AL) 30 juillet 1974 (1974-07-30) revendications 1-5 colonne 3, ligne 1 -colonne 13, ligne 42 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

Dem. de l'Organisation Internationale No

PCT/FR 01/01388

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 03177543 A	01-08-1991	JP 2543417 B	16-10-1996
JP 11236653 A	31-08-1999	AUCUN	
EP 0467756 A	22-01-1992	FR 2664909 A AT 132202 T DE 69115779 D DE 69115779 T ES 2084793 T	24-01-1992 15-01-1996 08-02-1996 30-05-1996 16-05-1996
EP 0526174 A	03-02-1993	US 5257453 A DE 69206347 D DE 69206347 T EP 0686442 A JP 2018633 C JP 5269539 A JP 7059339 B	02-11-1993 11-01-1996 09-05-1996 13-12-1995 19-02-1996 19-10-1993 28-06-1995
US 6033626 A	07-03-2000	JP 2000096192 A	04-04-2000
US 3826689 A	30-07-1974	JP 50040099 B AT 327260 B AT 189872 A BE 780455 A CA 965994 A DE 2211229 A FR 2129518 A GB 1381170 A IT 975590 B NL 7203139 A SE 407238 B SU 660596 A	22-12-1975 26-01-1976 15-04-1975 03-07-1972 15-04-1975 21-09-1972 27-10-1972 22-01-1975 10-08-1974 12-09-1972 19-03-1979 30-04-1979