



(11) **EP 3 074 544 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

30.10.2019 Bulletin 2019/44

(21) Numéro de dépôt: **14802886.3**

(22) Date de dépôt: **25.11.2014**

(51) Int Cl.:

C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/06 (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)	C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)	C21D 6/00 (2006.01)
C21D 6/02 (2006.01)	C21D 6/04 (2006.01)
C21D 9/32 (2006.01)	C21D 1/25 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)	C21D 1/18 (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)	C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)	C21D 9/00 (2006.01)
C21D 8/00 (2006.01)	B22D 7/00 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2014/075534

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2015/075262 (28.05.2015 Gazette 2015/21)

(54) **ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE, PIÈCE RÉALISÉE EN CET ACIER ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION**

MARTENSITISCHER ROSTFREIER STAHL, TEIL AUS DIESEM STAHL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DAVON

MARTENSITIC STAINLESS STEEL, PART MADE OF SAID STEEL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(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**

(30) Priorité: **25.11.2013 FR 1361598**

(43) Date de publication de la demande:

05.10.2016 Bulletin 2016/40

(73) Titulaire: **Aubert&Duval**

75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **PUECH, Sylvain, Pierre**

63530 Volvic (FR)

(74) Mandataire: **Lavoix**

2, place d'Estienne d'Orves

75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:

WO-A1-02/079534 WO-A1-2007/003748

WO-A1-2012/002208 FR-A- 1 399 973

US-A1- 2005 126 662

EP 3 074 544 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 les aciers inoxydables à hautes résistance à la traction et ténacité, destinés notamment à la fabrication de pièces de structure aéronautique, notamment pour des trains d'atterrissage.

[0002] Des aciers inoxydables martensitique à durcissement structural ont été développés dans le but de répondre aux besoins liés, en particulier, à cette application. Traditionnellement, on utilise des aciers non inoxydables de type 40NiSiCrMo7, dit plus usuellement 300M, et contenant, notamment, 0,40% de C, 1,80% de Ni, 0,85% de Cr et 0,40% de Mo. Il s'agit de pourcentages pondéraux, comme le seront toutes les teneurs citées dans le texte. Après des traitements thermiques adéquats, cet acier peut présenter une résistance à la traction R_m de plus de 1930 MPa et une ténacité K_{1c} de plus de 55 MPa.m^{1/2}. Il serait avantageux de pouvoir disposer d'aciers présentant, en plus de ces propriétés mécaniques, des propriétés élevées de résistance à la corrosion. Dans ce but, différentes nuances ont été développées, mais sans qu'aucune ne donne entière satisfaction.

[0003] La nuance décrite dans le document US-A-3 556 776 et pour laquelle typiquement, $C \leq 0,050\%$, $Si \leq 0,6\%$, $Mn \leq 0,5\%$, $S \leq 0,015\%$, $Cr = 11,5-13,5\%$, $Ni = 7-10\%$, $Mo = 1,75-2,5\%$, $Al = 0,5-1,5\%$, $Ti \leq 0,5\%$, $Nb \leq 0,75\%$, $N \leq 0,050\%$, présente un niveau de résistance mécanique trop faible, inférieure à 1800 MPa.

[0004] La nuance décrite dans le document US-B-7 901 519, pour laquelle, typiquement, $C \leq 0,020\%$, $Cr = 11-12,5\%$, $Ni = 9-11\%$, $Mo = 1-2,5\%$, $Al = 0,7-1,5\%$, $Ti = 0,15-0,5\%$, $Cu = 0,5-2,5\%$, $W = 0,5-1,5\%$, $B \leq 0,0010\%$, a, elle aussi, une R_m insuffisante.

[0005] La nuance décrite dans le document US-A-5 855 844, pour laquelle, typiquement, $C \leq 0,030\%$, $Si \leq 0,75\%$, $Mn \leq 1\%$, $S \leq 0,020\%$, $P \leq 0,040\%$, $Cr = 10-13\%$, $Ni = 10,5-11,6\%$, $Mo = 0,25-1,5\%$, $Al \leq 0,25\%$, $Ti = 1,5-1,8\%$, $Cu \leq 0,95\%$, $Nb \leq 0,3\%$, $N \leq 0,030\%$, $B \leq 0,010\%$ a, elle aussi, une R_m insuffisante.

[0006] La nuance décrite dans le document US-A-2003/0049153, pour laquelle, typiquement, $C \leq 0,030\%$, $Si \leq 0,5\%$, $Mn \leq 0,5\%$, $S \leq 0,0025\%$, $P \leq 0,0040\%$, $Cr = 9-13\%$, $Ni = 7-9\%$, $Mo = 3-6\%$, $Al = 1-1,5\%$, $Ti \leq 1\%$, $Co = 5-11\%$, $Cu \leq 0,75\%$, $Nb \leq 1\%$, $N \leq 0,030\%$, $O \leq 0,020\%$, $B \leq 0,0100\%$, pourrait présenter les niveaux de propriétés mécaniques souhaités, mais aurait une résistance à la corrosion insuffisante. Elle pourrait aussi ne pas être suffisamment apte à être mise sous forme de pièces massives, car elle a été mise au point pour la fabrication de produits minces. Lors des traitements thermiques, elle doit subir une mise en solution à une température généralement élevée, de 930 à 980°C.

[0007] Le document WO-A-2012/002208 décrit un acier de composition typique $C \leq 0,200\%$, $Si \leq 0,1\%$, $Mn \leq 0,1\%$, $S \leq 0,008\%$, $P \leq 0,030\%$, $Cr = 9,5-14\%$, $Ni = 7-14\%$, $Mo = 0,5-3\%$, $Al = 0,25-1\%$, $Ti = 0,75-2,5\%$, $Co \leq 3,5\%$, $Cu \leq 0,1\%$, $N \leq 0,010\%$, $O \leq 0,005\%$, présenterait de bonnes propriétés mécaniques pour ce qui est des principales d'entre elles qui ont été citées. Mais sa ductilité serait insuffisante si on y ajoutait plus de 1% d'Al. La mise en solution est toujours effectuée à une température très élevée, de 940 à 1050°C, pendant 1/2h à 3h, de façon à être suffisamment complète sans entraîner un grossissement du grain excessif.

[0008] Le document EP-A-1 896 624 décrit un acier de composition typique $C \leq 0,025\%$, $Si \leq 0,25\%$, $Mn \leq 3\%$, $S \leq 0,005\%$, $P \leq 0,020\%$, $Cr = 9-13\%$, $Ni = 8-14\%$, $Mo = 1,5-3\%$, $Al = 1-2\%$, $Ti = 0,5-1,5\%$, $Co \leq 2\%$, $Cu \leq 0,5\%$, $W \leq 1\%$, $N \leq 0,006\%$, $O \leq 0,005\%$. Il a l'avantage de contenir peu ou pas de Co qui est un élément coûteux, et de tolérer des mises en solution à des températures pas très élevées (850-950°C), donc avec une moindre dépense d'énergie et un moindre risque de grossissement du grain. Mais son compromis résistance à la traction-ténacité n'est pas aussi favorable que ce qui serait souhaitable.

[0009] Le but de l'invention est de proposer un acier inoxydable martensitique à durcissement structural présentant simultanément des propriétés de résistance à la traction R_m et de ténacité K_{1c} élevées, une résistance à la corrosion élevée et une excellente aptitude à la mise sous forme de pièces massives.

[0010] A cet effet, l'invention a pour objet un acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- traces $\leq C \leq 0,030\%$, de préférence $\leq 0,010\%$;
- traces $\leq Si \leq 0,25\%$, de préférence $\leq 0,10\%$;
- traces $\leq Mn \leq 0,25\%$, de préférence $\leq 0,10\%$;
- traces $\leq S \leq 0,020\%$, de préférence $\leq 0,005\%$;
- traces $\leq P \leq 0,040\%$, de préférence $\leq 0,020\%$;
- $8\% \leq Ni \leq 14\%$, de préférence $11,3\% \leq Ni \leq 12,5\%$;
- $8\% \leq Cr \leq 14\%$, de préférence $8,5\% \leq Cr \leq 10\%$;
- $1,5\% \leq Mo + W/2 \leq 3,0\%$, de préférence $1,5 \leq Mo + W/2 \leq 2,5\%$;
- $1,05\% \leq Al \leq 2,0\%$;
- $0,5\% \leq Ti \leq 2,0\%$, de préférence $1,10\% \leq Ti \leq 1,55\%$;
- $2\% \leq Co \leq 9\%$, de préférence $2,5\% \leq Co \leq 6,5\%$; mieux entre 2,50 et 3,50% ;
- traces $\leq N \leq 0,030\%$, de préférence $\leq 0,0060\%$;
- traces $\leq O \leq 0,020\%$, de préférence $\leq 0,0050\%$;

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration ;
en ce que sa température de début de transformation martensitique M_s calculée par la formule

$$(1) M_s (^{\circ}\text{C}) = 1302 - 28\text{Si} - 50\text{Mn} - 63\text{Ni} - 42\text{Cr} - 30\text{Mo} + 20\text{Al} - 12\text{Co} - 25\text{Cu} + 10[\text{Ti} - 4(\text{C}+\text{N})]$$

dans laquelle les teneurs des différents éléments sont exprimées en pourcentages pondéraux, est supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 75°C ;
en ce que $\text{Creq}/\text{Nieq} \leq 1,05$, avec

$$\text{Cr eq} = \text{Cr} + 2 \text{Si} + \text{Mo} + 1,5 \text{Ti} + 5,5 \text{Al} + 0,6 \text{W}$$

$$\text{Ni eq} = 2 \text{Ni} + 0,5 \text{Mn} + 30 \text{C} + 25 \text{N} + \text{Co} + 0,3 \text{Cu} ;$$

et en ce que la proportion de ferrite delta dans sa microstructure est de préférence inférieure ou égale à 1%.

[0011] De préférence, $1,05\% \leq \text{Al} \leq 1,5\%$

[0012] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce que :

- on prépare un demi-produit en acier ayant la composition précitée par l'un des procédés suivants :

- * on prépare un acier liquide ayant la composition précitée, et à partir de cet acier liquide, on coule et on solidifie un lingot et on le transforme en un demi-produit par au moins une transformation à chaud ;

- * on prépare par métallurgie des poudres un demi-produit fritté en un acier ayant la composition précitée ;

- on réalise une mise en solution complète du demi-produit dans le domaine austénitique, à une température comprise entre 800 et 940°C ;

- on réalise une trempe du demi-produit jusqu'à une température finale de trempe inférieure ou égale à -60°C, de préférence inférieure ou égale à -75°C ;

- on réalise un vieillissement entre 450 et 600°C pendant 4 à 32 h.

[0013] Entre la solidification du lingot coulé et solidifié et la mise en solution du demi-produit, on peut réaliser une homogénéisation du lingot ou du demi-produit à 1200-1300°C pendant au moins 24h.

[0014] Entre la trempe et le vieillissement, on peut réaliser une transformation à froid du demi-produit.

[0015] La trempe peut être réalisée en deux étapes, dans deux milieux de trempe différents.

[0016] La première étape de trempe est effectuée dans l'eau.

[0017] On peut préparer l'acier liquide par un double traitement par fusion sous vide, le deuxième traitement sous vide étant un traitement de refusion ESR ou VAR.

[0018] L'invention a également pour objet une pièce en acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce qu'elle a été préparée par le procédé précédent.

[0019] Il peut s'agir d'une pièce de structure aéronautique.

[0020] Comme on l'aura compris, l'invention consiste à proposer une nuance d'acier inoxydable martensitique qui, après avoir subi des traitements thermomécaniques adéquats qui, combinés à ladite nuance, sont aussi un élément de l'invention, présente à la fois des propriétés de résistance à la traction, de ténacité et de ductilité qui la rendent adaptée à son usage pour la fabrication de pièces massives tels que des trains d'atterrissage, ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion par rapport aux nuances déjà utilisées à cet effet.

[0021] Les aciers de l'invention ont une structure martensitique qui est obtenue :

- par une mise en solution complète dans le domaine austénitique, donc réalisée au-delà de la température A_{c3} de l'acier concerné ; pour la nuance considérée, cette température de mise en solution est de 800 à 940°C ; la mise en solution est réalisée pendant une durée de 30 min à 3h ; une température de l'ordre de 850°C combinée à une durée de l'ordre de 1 h 30 min sont généralement adéquates pour, à la fois, obtenir une mise en solution complète et un grossissement du grain modéré ; un grain trop grossier serait néfaste aux propriétés de résilience, corrosion sous contrainte et ductilité ;

- puis une trempe, réalisée de préférence à partir d'une température proche de la température de mise en solution, ladite trempe étant prolongée jusqu'à une température cryogénique, à savoir -60°C ou plus bas, de préférence jusqu'à -75°C ou plus bas, typiquement jusqu'à -80°C.

[0022] La durée de maintien dans le milieu cryogénique doit être suffisante pour que le refroidissement à la température choisie et les transformations recherchées affectent la pièce d'acier dans tout son volume. Cette durée dépend donc fortement de la masse et des dimensions de la pièce traitée, et est, bien entendu, d'autant plus élevée que, par exemple, la pièce traitée est épaisse. Différents milieux de trempe peuvent être utilisés : air, eau, huile, gaz, polymère, azote liquide, neige carbonique (liste non limitative), et la trempe n'est pas forcément réalisée avec une vitesse de refroidissement très élevée.

[0023] On peut envisager d'utiliser successivement deux milieux de trempe différents, le premier milieu amenant l'acier par exemple à une température intermédiaire, et le deuxième milieu amenant ensuite l'acier à -60°C ou plus bas. Pour les pièces les plus massives, l'eau est un premier milieu de trempe privilégié car il permet d'assurer que le cœur de la pièce est refroidi suffisamment rapidement. La température de début de trempe est, de préférence, la température à laquelle a eu lieu la mise en solution, pour garantir qu'entre la mise en solution et la trempe il ne se produise pas de transformations métallurgiques difficiles à contrôler et qui pourraient défavorablement affecter les propriétés mécaniques finales du produit.

[0024] Si la trempe est interrompue pendant une certaine durée en-dessous de Ms et au-dessus de la température Mf de fin de transformation martensitique, l'interruption doit être courte pour éviter de risquer de bloquer la transformation lorsque la trempe sera reprise.

[0025] Une autre possibilité serait d'interrompre la trempe au-dessus de Ms et de la reprendre ensuite jusqu'à la température cryogénique.

[0026] Un avantage possible de telles interruptions est qu'elles permettent d'éviter de devoir utiliser immédiatement un milieu de trempe cryogénique, donc d'éviter d'avoir une vitesse de refroidissement d'emblée très élevée qui risquerait de conduire à l'apparition de tapures (fissurations superficielles), ou de fissures à l'intérieur du demi-produit qui pourraient être dues à des phénomènes de transformation martensitique différentielle entre la surface et le cœur encore chaud du demi-produit si celui-ci est relativement épais. Mais dans la pratique il est préférable de réaliser la trempe en une seule étape, pour plus de commodités et pour ne pas risquer d'effets métallurgiques indésirables sur la microstructure de l'acier, car une trempe en deux étapes est souvent difficile à maîtriser quant à la température finale de la première étape et à l'homogénéité de ses effets dans la pièce traitée.

[0027] Le passage à la température cryogénique peut se faire dans un milieu solide, gazeux ou liquide en fonction de la technologie de traitement disponible. Afin d'obtenir une structure entièrement martensitique le début de la transformation martensitique au refroidissement, Ms, doit être maîtrisé. Ce point Ms dépend de la composition de l'alliage et est calculé suivant l'Équation (1) :

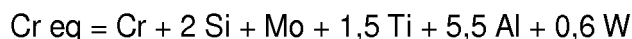
$$(1) \text{ Ms } (^{\circ}\text{C}) = 1302 - 28\text{Si} - 50\text{Mn} - 63\text{Ni} - 42\text{Cr} - 30\text{Mo} + 20\text{Al} - 12\text{Co} - 25\text{Cu} + 10[\text{Ti} - 4(\text{C} + \text{N})]$$

dans laquelle les teneurs des différents éléments sont exprimées en pourcentages pondéraux.

[0028] Dans le cadre de l'invention, Ms est nécessairement supérieure ou égale à 50°C et préférentiellement supérieure ou égale à 75°C. Si cette condition n'est pas remplie, l'acier présente de l'austénite résiduelle de trempe qui est préjudiciable aux propriétés mécaniques, en particulier à la résistance à la rupture.

[0029] Après la mise en solution et la trempe prolongée jusqu'à la température cryogénique visée, les propriétés mécaniques finales sont obtenues à l'issue d'un vieillissement entre 450 et 600°C d'une durée de 4 à 32 heures. Le durcissement obtenu est assuré par la formation de précipités intermétalliques type NiAl et Ni₃Ti de taille nanométrique. Au cours du vieillissement, de l'austénite de réversion peut se former et contribuer à la ténacité de l'acier. Ce vieillissement peut, éventuellement, être interrompu à l'aide d'une trempe à l'eau pour améliorer la ténacité.

[0030] La structure finale, pour les applications envisagées de façon privilégiée, notamment dans l'aéronautique, doit être exempte de ferrite delta qui dégrade les propriétés mécaniques. Un maximum de 1% de ferrite delta est tolérable. La composition de l'acier selon l'invention est choisie, justement, pour éviter autant que possible que de la ferrite delta subsiste à la fin des traitements exécutés lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention. De ce point de vue, il est très préférable, pour assurer cette absence de subsistance de ferrite delta, que le rapport Cr eq / Ni eq de l'acier, c'est-à-dire le rapport entre la somme pondérée des teneurs des principaux éléments alphas comme Cr (chrome équivalent) et la somme pondérée des teneurs des principaux éléments gammagènes comme Ni (nickel équivalent), soit inférieur ou égal à 1,05, avec :



[0031] La solidification des nuances de l'invention doit être contrôlée pour limiter la ségrégation des lingots qui peut être préjudiciable aux propriétés mécaniques, notamment lorsque la sollicitation mécanique se fait en sens travers, et les teneurs en inclusions d'oxydes et de nitrures doivent être minimisées autant que possible. A cet effet, un mode privilégié de préparation des aciers selon l'invention est une double élaboration par fusion sous vide avec fusion par induction (Vacuum Induction Melting, VIM) puis coulée de l'acier en lingot pour l'obtention d'une électrode, qui est ensuite traitée par refusion à l'arc sous vide (Vacuum Arc Remelting, VAR) ou par refusion sous un laitier électroconducteur (Electroslag Remelting, ESR). Les élaborations sous vide permettent d'éviter les oxydations de Al et Ti par l'air, donc la formation excessive d'inclusions oxydées, et permettent aussi d'éliminer une partie de l'azote et de l'oxygène dissous. On peut ainsi obtenir des durées de vie en fatigue élevées.

[0032] Après l'obtention du lingot solidifié, on réalise les transformations à chaud (laminage, forgeage, matriçage ...) qui le mettent sous forme d'un demi-produit (barre, plat, bloc, pièce forgée ou matricée...) pour lui donner des dimensions au moins proches de ses dimensions définitives. Ces transformations à chaud sont tout simplement celles qui sont habituelles pour les demi-produits visés de compositions générales comparables à celles de l'invention, aussi bien pour ce qui est des déformations que des températures de traitement.

[0033] De préférence, on réalise aussi un traitement d'homogénéisation du lingot ou du demi-produit à une température de 1200 à 1300°C pendant au moins 24 h pour limiter la ségrégation des différents éléments présents et assurer ainsi plus aisément l'obtention des propriétés mécaniques visées. Cependant, l'homogénéisation n'a, généralement, de préférence, pas lieu lors des dernières opérations de mise en forme à chaud ou après celles-ci, afin de conserver plus assurément une taille de grains acceptable sur les produits, en fonction de leur utilisation future.

[0034] Le demi-produit subit ensuite, selon l'invention, un traitement thermique consistant en :

- Une mise en solution entre 800 et 940°C pratiquée, comme il est classique, pendant une durée suffisante pour dissoudre les précipités présents dans l'intégralité du demi-produit et qui dépend donc étroitement des dimensions dudit demi-produit, suivie d'une trempe jusqu'à une température de -60°C ou inférieure, de préférence -75°C ou inférieure, ladite trempe débutant, de préférence, à une température proche de la température de mise en solution, et pouvant être réalisée en deux étapes séparées par un séjour à une température intermédiaire (par exemple l'ambiante, ou une température comprise entre le début et la fin de transformation martensitique, ou une température supérieure à la température de début de la transformation martensitique) ;
- Puis, éventuellement, une mise en forme à froid du demi-produit ;
- Puis un vieillissement entre 450 et 600°C pendant 4 à 32 heures permettant d'équilibrer les propriétés de résistance, ténacité et ductilité selon les critères suivants :
 - La résistance maximale atteinte diminue lorsque la température de vieillissement croît, mais réciproquement la ductilité et la ténacité croissent ;
 - La durée de vieillissement nécessaire pour provoquer un durcissement donné augmente lorsque la température du vieillissement diminue ;
 - A chaque niveau de température, la résistance passe par un maximum pour une durée déterminée, qui est appelé « pic de durcissement » ;
 - Pour chaque niveau de résistance visé, qui peut être atteint par plusieurs couples de variables temps-température de vieillissement, il existe un seul tel couple qui confère le meilleur compromis résistance/ductilité à l'acier ; ces conditions optimales correspondent à un début de survieillessement de la structure, et sont obtenues lorsqu'on va au-delà du pic de durcissement ; l'homme du métier peut déterminer expérimentalement quel est le couple optimal à l'aide de réflexions et d'essais de routine.

[0035] Les éléments d'alliage de l'acier selon l'invention sont présents dans les quantités indiquées pour les raisons qui vont être exposées. Comme on l'a dit, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux.

[0036] La teneur en C est d'au plus 0,030% (300 ppm), de préférence au plus 0,010% (100 ppm). Dans la pratique il n'est généralement présent qu'à l'état d'élément résiduel résultant de la fusion des matières premières et de l'élaboration, sans qu'un ajout volontaire soit effectué. Il pourrait former des carbures de Cr de type M_{23}C_6 et pénaliser ainsi la résistance à la corrosion en captant du Cr qui n'est ainsi plus disponible pour assurer le caractère inoxydable de l'acier de façon satisfaisante. Il pourrait aussi s'associer au Ti pour former des carbures et carbonitrures néfastes pour la tenue

en fatigue, et la consommation de Ti sous ces formes diminuerait la quantité d'intermétalliques durcissants formée.

[0037] La teneur en Si est d'au plus 0,25%, de préférence au plus 0,10% pour mieux assurer le bon compromis entre Rm et K1C recherché. Typiquement il n'est qu'un élément résiduel non ajouté volontairement. Il tend à abaisser Ms (voir l'équation (1)) et à fragiliser l'acier, d'où son caractère non souhaitable en quantités plus importantes que ce qui a été dit.

[0038] La teneur en Mn est d'au plus 0,25%, de préférence au plus 0,10%. Typiquement il n'est qu'un élément résiduel non ajouté volontairement. Il tend à abaisser Ms (voir l'équation (1)). Il pourrait éventuellement être utilisé en substitution partielle du Ni pour éviter la présence de ferrite delta et contribuer à la présence d'austénite de réversion lors du vieillissement de durcissement. Mais la facilité avec laquelle il s'évapore lors des traitements sous vide le rend difficile à maîtriser et conduit à un encrassement des dispositifs de dépoussiérage des fumées des fours. On ne préconise donc pas une présence significative de Mn dans les aciers de l'invention.

[0039] La teneur en S est d'au plus 0,020% (200 ppm), de préférence au plus 0,005% (50 ppm), pour mieux assurer le bon compromis entre Rm et K1C recherché. Là encore il est présent à l'état de résiduel et, si nécessaire, sa teneur doit être contrôlée par un choix soigneux des matières premières et/ou un traitement métallurgique de désulfuration lors de l'étape de fusion et de réglage de la composition de l'acier. Il réduit la ténacité par ségrégation aux joints de grains, et forme des sulfures dommageables pour les propriétés mécaniques.

[0040] La teneur en P est d'au plus 0,040% (400 ppm), de préférence au plus 0,020% (200 ppm) pour mieux assurer le bon compromis entre Rm et K1C recherché. Il s'agit là encore d'un élément résiduel qui tend à ségréger aux joints de grains et, donc, diminue la ténacité.

[0041] La teneur en Ni est comprise entre 8 et 14%, de préférence entre 11,3 et 12,5%. C'est un élément gammagène, et il doit être à un niveau suffisamment élevé pour éviter la stabilisation de la ferrite delta lors des opérations de mise en solution et d'homogénéisation. Mais il doit aussi être maintenu à un niveau suffisamment bas pour assurer une complète transformation martensitique lors de la trempe puisqu'il a fortement tendance à abaisser Ms selon l'équation (1). D'autre part, il participe au durcissement de l'acier lors du vieillissement par précipitation des phases durcissantes NiAl et Ni3Ti qui donnent aux aciers de l'invention leur niveau de résistance mécanique. Il a aussi pour fonction de former de l'austénite de réversion lors du vieillissement, qui précipite finement entre les lattes de martensite et procure leur ductilité et leur ténacité aux aciers de l'invention.

[0042] La teneur en Cr est comprise entre 8 et 14%, de préférence entre 8.5 et 10%. Il est l'élément principal qui procure la résistance à la corrosion, ce qui justifie la limite inférieure de 8%. Mais on doit limiter sa teneur à 14% pour qu'il ne contribue pas à la stabilisation de la ferrite delta et qu'il ne fasse pas passer Ms, calculée selon l'équation (1), au-dessous de 50°C.

[0043] La teneur en Mo + W/2 est comprise entre 1,5 et 3,0%, de préférence entre 1,5 et 2,5%. Mo participe à la résistance à la corrosion et est susceptible de former une phase durcissante Fe₇Mo₆. Cependant, l'ajout d'une quantité excessive de Mo peut conduire à la formation d'une phase μ Fe₆Mo₇ et diminuer ainsi la quantité de Mo disponible pour limiter la corrosion. Eventuellement, on peut remplacer au moins une partie du Mo par du W. Il est bien connu que dans les aciers, ces deux éléments sont fonctionnellement souvent comparables, et que, à pourcentage massique égal, W est deux fois plus efficace que Mo.

[0044] La teneur en Al est comprise entre 1,05 et 2,0%, mieux entre 1,05 et 1,5%. Lors du vieillissement, il forme la phase durcissante NiAl. L'Al a, habituellement, la réputation de dégrader la ductilité, mais cet inconvénient est annulé par la possibilité offerte par l'invention de réaliser la mise en solution à des températures relativement basses.

[0045] La teneur en Ti est comprise entre 0,5 et 2,0%, de préférence entre 1,10 et 1,55%. Lui aussi participe au durcissement lors du vieillissement en formant la phase Ni3Ti. Il permet aussi de fixer C et N sous forme de carbures et carbonitrures de Ti et d'éviter ainsi les effets néfastes du C. Toutefois, comme on l'a dit, ces carbures et carbonitrures sont néfastes à la tenue en fatigue, et on ne peut se permettre d'en former en trop grande quantité. Les teneurs en C, N et Ti doivent donc être maintenues dans les limites prescrites.

[0046] La teneur en Co est comprise entre 2 et 9%, de préférence entre 2,50 et 6,5%, mieux entre 2,50 et 3,50%. Il permet de stabiliser l'austénite aux températures d'homogénéisation et de mise en solution, et donc d'éviter la formation de ferrite delta. Il participe au durcissement par sa présence en solution solide et aussi en ce qu'il favorise la précipitation des phases NiAl et Ni3Ti. On peut l'ajouter en substitution au Ni de façon à élever la température Ms et assurer qu'elle est supérieure à 50°C. Par rapport à l'acier décrit dans EP-A-1 896 624 où Co doit être d'au plus 2%, le but est ici d'utiliser Co pour contribuer de façon importante au durcissement, ceci en combinaison avec les autres éléments présents et les traitements thermiques requis. La teneur préférentielle visée de 2,50-3,50% représente le meilleur compromis entre le coût de l'acier et ses performances.

[0047] N doit être d'au plus 0,030% (300 ppm), de préférence au plus 0,0060% (60 ppm) pour mieux assurer le bon compromis entre Rm et K1C recherché. On n'ajoute pas volontairement d'azote au métal liquide, et les traitements sous vide qui sont généralement pratiqués pendant l'élaboration permettent de protéger l'acier liquide contre les reprises d'azote atmosphérique, voire d'enlever une partie de l'azote dissous. N est défavorable à la ductilité de l'acier et forme des nitrures de Ti anguleux qui sont susceptibles d'être des sites d'amorçage de fissures lors de sollicitations en fatigue.

EP 3 074 544 B1

[0048] O doit être d'au plus 0,020% (200 ppm), de préférence 0,0050% (50 ppm) pour mieux assurer le bon compromis entre Rm et K1C recherché. Il est lui aussi défavorable à la ductilité, et les inclusions oxydées qu'il forme sont aussi potentiellement des sites d'amorçage de fissures en fatigue. La teneur en O devra être choisie selon les critères habituels pour l'homme du métier, en fonction des caractéristiques mécaniques précises requises pour le produit final.

[0049] De manière générale, les propriétés mécaniques de l'acier de l'invention sont défavorablement affectées par les inclusions d'oxydes et de nitrures. L'utilisation de procédés d'élaboration visant à minimiser leur présence dans l'acier final (VIM, ESR, VAR) est préférée notamment pour cette raison.

[0050] Les autres éléments présents dans l'acier de l'invention sont du fer et les impuretés résultant de l'élaboration.

[0051] Il doit être entendu que les gammes données comme préférentielles pour chaque élément sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire que la composition de l'acier peut ne se situer dans ces gammes préférentielles que pour certains éléments seulement.

[0052] Des essais ont été effectués sur des échantillons issus de coulées de lingots ayant les compositions exposées dans le tableau 1. Les compositions des échantillons A à E correspondent à des aciers de référence : A, D et E sont conformes à l'enseignement de EP-A-1 896 624. B et C sont deux exemples de référence qui permettent de mettre en valeur l'intérêt d'imposer Ms selon l'invention. Les compositions des échantillons 1 à 16 correspondent à des aciers selon l'invention. Les échantillons A, B, C et 1 à 5 sont issus de lingots de 6 kg, et les autres échantillons sont issus de lingots de 150 kg. Les lingots de 6 kg ont été élaborés dans un premier temps pour une première validation du concept de l'invention, et leurs propriétés encourageantes ont conduit à poursuivre les expériences avec des coulées de 150 kg pour confirmer et affiner la définition de l'invention. Les lingots de 6 kg ont aussi permis de réaliser directement des essais de traction, alors qu'il a été nécessaire de former les lingots de 150 kg pour en extraire ensuite les échantillons sur lesquels les mesures des paramètres régissant la ténacité ont été effectuées.

	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Al %
A	0,0031	0,031	< 0,010	0,0005	< 0,0050	12,41	9,80	2,03	1,38
B	< 0,0020	0,024	< 0,010	0,0004	< 0,0050	12,38	9,75	2,04	1,38
C	< 0,0020	0,028	< 0,010	0,0005	< 0,0050	12,41	9,68	2,03	1,36
D	0,0020	0,057	< 0,010	0,0012	< 0,0050	12,24	10,03	2,01	1,47
E	0,0042	0,087	< 0,010	0,0001	< 0,0050	12,48	9,97	2,05	1,42
F	0,0130	0,064	< 0,010	0,0011	< 0,0050	8,21	10,63	4,99	1,19
1	< 0,0020	0,030	< 0,010	0,0004	< 0,0050	12,41	9,70	2,03	1,38
2	0,0039	0,022	< 0,010	0,0006	< 0,0050	12,01	9,66	2,02	1,40
3	0,0022	0,035	< 0,010	0,0004	< 0,0050	11,47	9,74	2,03	1,33
4	< 0,0020	0,026	< 0,010	0,0004	< 0,0050	10,52	9,71	2,05	1,39
5	0,0026	0,035	< 0,010	0,0005	< 0,0050	9,52	9,80	2,06	1,37
6	0,0059	0,046	< 0,010	0,0013	< 0,0050	11,86	10,04	2,01	1,25
7	0,0049	0,046	< 0,010	0,0015	< 0,0050	11,33	10,18	2,00	1,23
8	0,0018	0,023	< 0,010	0,0016	< 0,0050	10,32	10,15	2,01	1,33
9	0,0130	0,029	< 0,010	0,0014	< 0,0050	11,47	10,14	1,99	1,32
10	0,0018	0,041	< 0,010	0,0013	< 0,0050	12,21	9,12	2,05	1,31
11	0,0020	0,036	< 0,010	0,0016	< 0,0050	11,26	9,16	2,00	1,35
12	0,0030	0,063	< 0,010	0,0001	< 0,0050	12,43	8,98	2,08	1,38
13	0,0023	0,061	< 0,010	0,0001	< 0,0050	11,75	9,40	2,06	1,39
14	0,0048	0,022	< 0,010	0,0003	< 0,0050	11,82	9,60	2,03	1,09
15	0,0052	0,024	< 0,010	0,0004	< 0,0050	11,77	9,39	2,01	1,72
16	0,0049	0,024	< 0,010	0,0004	< 0,0050	11,15	9,55	2,00	1,05

EP 3 074 544 B1

Tableau 1 : Compositions des échantillons d'essai, avec leurs Ms calculées suivant l'équation (1)

	Ti %	Co %	N %	O %	Fe	Ms (°C) suivant équation (1)
A	1,18	< 0,010	0,0029	0,0008	reste	85
B	1,17	6,11	0,0021	0,0009	reste	16
C	1,16	9,11	0,0006	0,0009	reste	-19
D	1,15	< 0,010	0,0024	0,0010	reste	88
E	1,17	< 0,010	0,0022	0,0013	reste	72
F	0,051	8,22	0,0018	0,0008	reste	210
1	1,18	3,06	0,0015	0,0015	reste	53
2	1,18	3,07	0,0017	0,0019	reste	81
3	1,17	6,13	0,0014	0,0012	reste	73
4	1,18	6,11	0,0015	0,0010	reste	135
5	1,18	6,14	0,0004	0,0013	reste	193
6	1,20	3,19	0,0009	0,0010	reste	69
7	1,23	6,02	0,0008	0,0006	reste	63
8	1,17	6,22	0,0021	0,0026	reste	128
9	1,16	5,00	0,0009	0,0007	reste	70
10	1,22	3,09	0,0016	0,0006	reste	88
11	1,17	6,20	0,0019	0,0008	reste	111
12	1,23	3,12	0,0039	0,0009	reste	79
13	1,21	3,09	0,0029	0,0005	reste	106
14	1,45	3,06	0,0044	0,0003	reste	91
15	0,94	3,03	0,0036	0,0013	reste	112
16	1,45	4,08	0,0016	0,0010	reste	124

[0053] Les lingots de 6 kg (A, B, C 1 à 5) ont été élaborés par traitement sous vide du métal liquide avant leur coulée. Ils ont été homogénéisés à 1250°C pendant 48h. Ils ont ensuite été filés après chauffage à 940°C pour être mis sous forme de barres de diamètre 22 mm. Le tableau 2 indique quels traitements ces barres ont ensuite subis, et quelles étaient leurs principales propriétés mécaniques finales mesurées en sens long : résistance à la traction Rm, limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% Rp_{0,2}, allongement à la rupture A, striction à la rupture Z, dureté Vickers. La taille réduite des échantillons filés n'a pas permis d'en extraire des éprouvettes qui auraient eu les dimensions nécessaires pour réaliser les essais de ténacité.

Tableau 2 : Conditions de traitement et propriétés mécaniques des échantillons issus des lingots de 6 kg

Ech.	Traitement thermique		Vieillessement		Rm (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Z (%)	Dureté (Hv)
	Mise en solution (°C/h)	Température de trempe (°C)	Température (°C)	Durée (h)					
A	850/1,5	-80	510	16	1868	1758	11	48	548
B	850/1,5	-80	510	16	Essais non réalisés (trop d'austénite dans la structure)				216
C	850/1,5	-80	510	16					146
1	850/1,5	-80	510	16	1826	1678	11	48	546
2	850/1,5	-80	510	16	1947	1797	11	49	577

EP 3 074 544 B1

(suite)

Ech.	Traitement thermique		Vieillissement		Rm (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Z (%)	Dureté (Hv)
	Mise en solution (°C/ h)	Température de trempe (°C)	Température (°C)	Durée (h)					
3	850/1,5	-80	510	16	1910	1794	11	50	574
4	850/1,5	-80	510	16	1966	1872	11	49	590
5	850/1,5	-80	510	16	1977	1893	8	25	583

[0054] On notera que la présence excessive d'austénite dans la structure s'est traduite, pour les échantillons de référence B et C, par une dureté très faible, qui était l'indice d'une résistance à la traction médiocre et assurément insuffisante par rapport aux exigences de l'invention. On a donc jugé inutile de procéder à d'autres essais mécaniques sur ces échantillons. Ces échantillons avaient des compositions qui, pour ce qui est des teneurs individuelles de chaque élément, étaient conformes aux exigences de l'invention, mais qui, prises ensemble, procuraient une température de transformation martensitique Ms trop basse (inférieure à 50°C). La trempe, effectuée dans les conditions d'expérimentation, qui correspondent à ce qui est habituellement pratiqué industriellement, n'a pas permis d'obtenir une structure suffisamment martensitique dans le cas de ces échantillons. Cela montre que la condition posée sur Ms est importante à considérer dans le cadre de l'invention.

[0055] Concernant les lingots de 150 kg (D, E, 6 à 16), ils ont été élaborés sous vide, coulés, puis refondus également sous vide par le procédé VAR pour donner des lingots de diamètre 200 mm. Ils ont ensuite été homogénéisés à 1250°C pendant 48 h, puis forgés à cette température en demi-produits de section octogonale de 110 mm, puis, après un réchauffage à 940°C, à nouveau forgés, cette fois en barres de section 80x40 mm. Le tableau 3 expose les conditions dans lesquelles ont été réalisés les traitements thermiques qui ont suivi, et les propriétés mécaniques mesurées en sens long sur les échantillons. Par rapport aux essais du tableau 2, on n'a pas réalisé de mesure de la dureté qui auraient fait double emploi avec les mesures de Rm, et on a réalisé des essais de résilience (mesure de Kv) et de ténacité (mesure de K1C).

Tableau 3 : Conditions de traitement et propriétés mécaniques des échantillons issus des lingots de 150 kg

	Traitement thermique		Vieillessement		Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ^{1/2})
	Mise en solution (°C/h)	Température de trempe (°C)	Température (°C)	Durée (h)						
D	850/1,5	-80	480	16	1952	1825	10	47	7	43
D	850/1,5	-80	490	16	1900	1696	10	48	9	46
D	850/1,5	-80	510	16	1829	1733	11	53	12	49
D	850/1,5	-80	530	16	1701	1593	13	58	25	66
E	850/1,5	-80	490	16	1872	1712	12	47	10	46
E	850/1,5	-80	510	16	1845	1685	13	53	11	58
E	900/1,5	-80	510	16	1885	1761	12	48	7	56
F	930/1,5	-80	540	4	1949	1809	14	52	8	50
F	930/1,5	-80	510	4	1908	1756	12	48	14	52
6	850/1,5	-80	490	16	1892	1748	13	53	15	67
6	850/1,5	-80	510	16	1814	1675	14	58	22	90
6	850/1,5	-80	530	16	1692	1563	16	59	32	115
7	850/1,5	-80	480	16	1888	1659	12	45	10	52
7	850/1,5	-80	490	16	1897	1755	13	53	19	63
7	850/1,5	-80	510	16	1809	1660	14	58	20	79
7	850/1,5	-80	530	16	1682	1521	16	61	31	125
8	850/1,5	-80	490	16	2078	1970	10	42	5	31
8	850/1,5	-80	510	16	2021	1952	10	51	6	40
8	850/1,5	-80	530	16	1820	1753	11	50	12	63
9	850/1,5	-80	490	16	1920	1768	12	52	16	56
9	850/1,5	-80	510	16	1868	1719	13	53	17	68
9	850/1,5	-80	530	16	1721	1585	15	59	28	104
10	850/1,5	-80	490	16	1957	1803	13	57	15	59
10	850/1,5	-80	500	16	1949	1822	13	54	13	63

(suite)

	Traitement thermique		Vieillessement		Rm (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ^{1/2})
	Mise en solution (°C/h)	Température de trempe (°C)	Température (°C)	Durée (h)						
10	850/1,5	-80	510	16	1917	1787	13	59	18	65
10	850/1,5	-80	530	16	1785	1675	14	60	22	84
10	850/1,5	-80	490	4	1968	1839	11	43	10	46
10	850/1,5	-80	510	4	1969	1878	11	49	10	52
10	850/1,5	-80	530	4	1943	1812	12	53	10	58
11	850/1,5	-80	490	16	2014	1933	9	51	14	43
11	850/1,5	-80	500	16	2040	1940	12	53	7	45
11	850/1,5	-80	510	16	2004	1920	10	50	12	49
11	850/1,5	-80	530	16	1800	1727	12	54	27	69
11	850/1,5	-80	490	4	2011	1883	11	42	4	41
11	850/1,5	-80	510	4	2019	1934	10	46	7	38
11	850/1,5	-80	530	4	1983	1889	12	54	7	45
12	850/1,5	-80	490	16	1989	1840	13	55	14	52
12	850/1,5	-80	510	16	1953	1822	13	57	13	57
12	850/1,5	-80	530	16	1835	1721	13	61	16	74
13	850/1,5	-80	490	16	2028	1897	12	55	11	47
13	850/1,5	-80	510	16	1982	1870	12	56	15	55
13	850/1,5	-80	530	16	1851	1752	14	60	21	60
14	850/1,5	-80	490	16	1991	1833	9	41	9	53
14	850/1,5	-80	510	16	1943	1831	9	38	8	60
14	850/1,5	-80	530	16	1818	1698	11	48	16	72
14	875/1,5	-80	490	16	1984	1838	12	52	8	54
14	875/1,5	-80	510	16	1940	1815	12	55	7	55
14	875/1,5	-80	530	16	1819	1707	14	57	15	67

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(suite)

	Traitement thermique		Vieillessement		Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	A (%)	Z (%)	Kv (J)	K1C (MPa.m ^{1/2})
	Mise en solution (°C/h)	Température de trempe (°C)	Température (°C)	Durée (h)						
15	850/1,5	-80	490	16	2045	1917	12	54	6	40
15	850/1,5	-80	510	16	1995	1883	12	55	7	48
15	850/1,5	-80	530	16	1856	1757	13	60	9	62
16	850/1,5	-80	490	16	2000	1875	11	49	8	44
16	850/1,5	-80	510	16	1953	1856	12	53	7	49
16	850/1,5	-80	530	16	1841	1758	13	58	8	61

[0056] Les propriétés des différents échantillons peuvent être commentées comme suit.

[0057] Les échantillons de référence A, D et E correspondent aux aciers à teneur en Co faible ou nulle décrits dans EP-A-1 896 624. Par rapport aux aciers de l'invention, on voit que leur Rm est relativement faible.

[0058] Les échantillons de référence B et C ont une Ms de moins de 50°C, donc trop faible pour être conforme à l'invention. Cela explique la présence excessive d'austénite résiduelle qui empêche d'obtenir une Rm suffisante, traduite par une faible dureté.

[0059] L'échantillon de référence F montre qu'une teneur en Mo trop élevée et une teneur en Ti trop basse par rapport aux exigences de l'invention conduisent à l'obtention de propriétés mécaniques qui sont seulement au niveau de celles des autres échantillons de référence.

[0060] L'échantillon 1 est conforme à l'invention, mais a une Ms inférieure à l'optimum de 75°C et davantage. Sa Rm est donc relativement faible et ne conviendra pas pour toutes les applications envisageables. On peut dire la même chose, mais dans une moindre mesure, de l'échantillon 3.

[0061] L'échantillon 2 a, au contraire, une Ms conforme à l'optimum, et sa Rm de 1947 MPa est excellente.

[0062] Les échantillons 4 et 5, à haute Ms du fait de leur substitution importante du Ni par Co, ont une excellente Rm de 1966 et 1977 MPa respectivement.

[0063] L'échantillon 6 a une Ms qui n'est pas optimale par rapport à l'échantillon 2 qui a lui aussi environ 3% de Co. De même pour l'échantillon 7 qui a une teneur en Co d'environ 6%, mais une moins bonne Rm que l'échantillon 4 du fait de sa plus basse Ms.

[0064] La Rm très élevée de l'échantillon 8 est due à sa Ms élevée combiné à une teneur en Co d'environ 6%.

[0065] L'échantillon 9 à 5% de Co présente une Ms inférieure à l'optimum et sa Rm est relativement limitée. Cela montre bien qu'une teneur relativement élevée en Co n'est pas suffisante pour assurer une Rm élevée dans le cadre de l'invention.

[0066] Les échantillons 10 et 12 sont ceux qui présentent le meilleur compromis entre Rm et K1C. De fait, leurs compositions sont conformes aux teneurs préférentielles sur tous les éléments.

[0067] L'échantillon 11 présente une Ms élevée, et une Rm élevée. L'équilibre entre Rm et K1C est meilleur que pour l'échantillon 8 du fait d'un meilleur équilibrage entre les teneurs en Ni et Cr.

[0068] La comparaison entre les échantillons 13, 14 et 15 met en évidence l'effet avantageux de la substitution partielle de Al par Ti : l'échantillon 14 est celui qui a le meilleur compromis entre Rm et K1C. On notera aussi que ces échantillons ont une teneur en Cr (9,4-9,6%) plus élevée que celle (9% environ) des échantillons 10 et 12.

[0069] L'échantillon 16 présente une Ms élevée. Sa Rm est équivalente à celle de l'échantillon 12 mais sa K1C est moins favorable à cause d'une teneur en Cr un peu plus forte.

[0070] La figure 1 traduit les résultats du tableau 3 en termes de compromis entre Rm et K1C pour les échantillons issus de lingots de 150 kg, ceux-ci étant les seuls pour lesquels la ténacité a été mesurée. Globalement, K1C diminue lorsque Rm augmente, et les aciers selon l'invention présentent un meilleur compromis entre ces deux propriétés que les aciers de référence D et E dont les compositions sont relativement voisines de l'invention sauf sur la teneur en Co.

[0071] Pour les échantillons de référence, une Rm de 1701 MPa correspond à une ténacité de 66 MPa.m^{1/2}. Cet acier ne serait donc pas du tout adapté aux utilisations privilégiées envisagées du fait de sa Rm très insuffisante. La Rm maximale des échantillons de référence est de 1952 MPa, ce qui serait correct pour lesdites utilisations, mais la ténacité correspondante n'est que de 43 MPa.m^{1/2}, ce qui serait très insuffisant. Les meilleurs compromis résistance/ténacité sont obtenus pour des Rm de 1845 à 1900 MPa, auxquelles correspondent des ténacités de l'ordre de 46 à 56 MPa.m^{1/2}. Ces propriétés mécaniques prises dans leur ensemble ne sont donc pas aussi favorables que pour les aciers au carbone de type 300M.

[0072] Pour ce qui est des échantillons selon l'invention, on voit sur la figure 1 qu'un très bon compromis entre Rm et K1C est généralement obtenu pour des Rm de l'ordre de 1950 MPa, qui correspondent à des K1C de l'ordre de 46 à 63 MPa.m^{1/2}, le plus souvent supérieures à 50 MPa.m^{1/2}. On retombe donc sur les ordres de grandeur des propriétés correspondantes des aciers 300M.

[0073] On voit également que si une diminution de Rm était acceptable, la ténacité serait augmentée dans des proportions importantes, et inversement. Les aciers selon l'invention procurent donc à l'utilisateur une grande souplesse dans le choix de leurs propriétés, qui sont modulables par la composition, les traitements thermiques et le vieillissement final choisis dans le cadre qui a été cité.

[0074] Concernant la ductilité, les valeurs de A% et Z% des échantillons selon l'invention sont très comparables à celles que l'on obtient sur les aciers de type 300M. L'invention ne procure donc aucune dégradation par rapport au 300M de ce point de vue.

[0075] Sur certains de ces mêmes échantillons issus de coulées de lingots de 150 kg (les échantillons D, 6 à 8 et 10 à 16), on a aussi réalisé des essais de corrosion au brouillard salin, dans une solution aqueuse à 50 g/l de NaCl à 35°C. Ils avaient tous, auparavant, été soumis au même traitement thermique de mise en solution à 850°C pendant 1 h 30 min, à une trempe à -80°C et à un vieillissement à 510°C pendant 16 h. Aucun de ces échantillons ne montrait de traces de corrosion après 200 h d'exposition. Les aciers selon l'invention ne voient donc pas leurs résultats en corrosion au

brouillard salin dégradés par rapport à l'acier de référence D qui ne contient pas de Co.

[0076] On a également réalisé des essais de corrosion sous contrainte, dans un milieu aqueux à 3,5% de NaCl à 23°C, sur les échantillons E et 10, soumis à une mise en solution à 850°C pendant 1 h 30 min, à une trempe à -80°C et vieillis à 510°C pendant 16 h. On a mesuré la ténacité K1C dans l'air et les durées avant rupture pour des charges égales à 75% de K1C. Dans les deux cas, les échantillons ont résisté pendant plus de 500 h avant la rupture. C'est un bon résultat, et l'invention ne dégrade donc pas la tenue à la corrosion sous contrainte par rapport aux aciers de référence sans Co.

[0077] Les aciers selon l'invention peuvent donc se substituer de façon mécaniquement satisfaisante aux aciers de type 300M, avec en plus le fait qu'ils présentent des performances de résistance à la corrosion en brouillard salin et en corrosion sous contrainte qui sont tout à fait favorables, car comparables à celles des aciers inoxydables par lesquels on pouvait envisager de remplacer les 300M.

[0078] Il doit être entendu que dans toute cette description, le « lingot » solidifié qui est coulé à partir du métal liquide peut avoir toute forme susceptible de conduire, après les diverses déformations, à un produit final ayant la forme et les dimensions souhaitées pour son utilisation. En particulier, la coulée dans une lingotière classique munie d'un fond et de parois latérales fixes n'est qu'une des façons possibles de procéder, et les différents procédés de coulée continue dans une lingotière sans fond à parois fixes ou mobiles peuvent être utilisés pour réaliser la solidification du « lingot ».

[0079] Une solution alternative à celle qui vient d'être décrite est de réaliser la suite de traitements thermiques sur un demi-produit issu non d'un lingot transformé à chaud par laminage, forgeage, matriçage ou autre, mais sur un demi-produit fritté fabriqué par métallurgie des poudres, auquel il serait donc possible de conférer directement une forme, éventuellement complexe, et des dimensions très proches de celles de la pièce définitive. La poudre utilisée est une poudre métallique qui a la composition de l'acier selon l'invention. Dans son cas, une homogénéisation du demi-produit fritté n'est pas nécessaire. Mais le processus de fabrication peut comporter préalablement au frittage proprement dit, comme cela est classique pour l'homme du métier, une étape de pré-frittage effectuée dans des conditions moins sévères que le frittage en termes de température et/ou de durée. De manière générale, le processus de frittage est conduit comme l'homme du métier le ferait en utilisant ses connaissances habituelles.

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce que** sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- traces $\leq C \leq 0,030\%$, de préférence $\leq 0,010\%$;
- traces $\leq Si \leq 0,25\%$, de préférence $\leq 0,10\%$;
- traces $\leq Mn \leq 0,25\%$, de préférence $\leq 0,10\%$;
- traces $\leq S \leq 0,020\%$, de préférence $\leq 0,005\%$;
- traces $\leq P \leq 0,040\%$, de préférence $\leq 0,020\%$;
- $8\% \leq Ni \leq 14\%$, de préférence $11,3\% \leq Ni \leq 12,5\%$;
- $8\% \leq Cr \leq 14\%$, de préférence $8,5\% \leq Cr \leq 10\%$;
- $1,5\% \leq Mo + W/2 \leq 3,0\%$, de préférence $1,5 \leq Mo + W/2 \leq 2,5\%$;
- $1,05\% \leq Al \leq 2,0\%$;
- $0,5\% \leq Ti \leq 2,0\%$, de préférence $1,10\% \leq Ti \leq 1,55\%$;
- $2\% \leq Co \leq 9\%$, de préférence $2,5\% \leq Co \leq 6,5\%$; mieux entre 2,50 et 3,50% ;
- traces $\leq N \leq 0,030\%$, de préférence $\leq 0,0060\%$;
- traces $\leq O \leq 0,020\%$, de préférence $\leq 0,0050\%$;

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration ;

en ce que sa température de début de transformation martensitique Ms calculée par la formule

$$(1) Ms (^{\circ}C) = 1302 - 28Si - 50Mn - 63Ni - 42Cr - 30Mo + 20Al - 12Co - 25Cu + 10[Ti - 4(C+N)]$$

dans laquelle les teneurs des différents éléments sont exprimées en pourcentages pondéraux, est supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 75°C ; **en ce que** Creq/Nieq $\leq 1,05$, avec

$$Cr_{eq} = Cr + 2 Si + Mo + 1,5 Ti + 5,5 Al + 0,6 W$$

$$\text{Ni eq} = 2 \text{ Ni} + 0,5 \text{ Mn} + 30 \text{ C} + 25 \text{ N} + \text{Co} + 0,3 \text{ Cu} ;$$

et **en ce que** la proportion de ferrite delta dans sa microstructure est inférieure ou égale à 1%.

2. Acier inoxydable martensitique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** $1,05\% \leq \text{Al} \leq 1,5\%$.

3. Procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce que** :

- on prépare un demi-produit en acier ayant la composition selon la revendication 1 ou 2 par l'un des procédés suivants :

* on prépare un acier liquide ayant la composition selon la revendication 1 ou 2, et à partir de cet acier liquide, on coule et on solidifie un lingot et on le transforme en un demi-produit par au moins une transformation à chaud ;

* on prépare par métallurgie des poudres un demi-produit fritté en un acier ayant la composition selon la revendication 1 ou 2 ;

- on réalise une mise en solution complète du demi-produit dans le domaine austénitique, à une température comprise entre 800 et 940°C ;

- on réalise une trempe du demi-produit jusqu'à une température finale de trempe inférieure ou égale à -60°C, de préférence inférieure ou égale à -75°C ;

- on réalise un vieillissement entre 450 et 600°C pendant 4 à 32 h.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce qu'**on coule et solidifie un lingot, et **en ce que**, entre la solidification du lingot et la mise en solution du demi-produit, on réalise une homogénéisation du lingot ou du demi-produit à 1200-1300°C pendant au moins 24h.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** entre la trempe et le vieillissement, on réalise une transformation à froid du demi-produit.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** la trempe est réalisée en deux étapes, dans deux milieux de trempe différents.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** la première étape de trempe est effectuée dans l'eau.

8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce qu'**on prépare l'acier liquide par un double traitement par fusion sous vide, le deuxième traitement sous vide étant un traitement de refusion ESR ou VAR.

9. Pièce en acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce qu'**elle a été préparée par le procédé selon l'une des revendications 3 à 8.

10. Pièce en acier inoxydable martensitique selon la revendication 9, **caractérisée en ce qu'**il s'agit d'une pièce de structure aéronautique.

Patentansprüche

1. Martensitischer rostfreier Stahl, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Zusammensetzung in Gewichtsprozent ist:

- Spuren $\leq \text{C} \leq 0,030\%$, bevorzugt $\leq 0,010\%$,
- Spuren $\leq \text{Si} \leq 0,25\%$, bevorzugt $\leq 0,10\%$,
- Spuren $\leq \text{Mn} \leq 0,25\%$, bevorzugt $\leq 0,10\%$,
- Spuren $\leq \text{S} \leq 0,020\%$, bevorzugt $\leq 0,005\%$,
- Spuren $\leq \text{P} \leq 0,040\%$, bevorzugt $\leq 0,020\%$,
- $8\% \leq \text{Ni} \leq 14\%$, bevorzugt $11,3\% \leq \text{Ni} \leq 12,5\%$,
- $8\% \leq \text{Cr} \leq 14\%$, bevorzugt $8,5\% \leq \text{Cr} \leq 10\%$,

EP 3 074 544 B1

- $1,5\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 3,0\%$, bevorzugt $1,5 \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 2,5\%$,
- $1,05\% \leq \text{Al} \leq 2,0\%$,
- $0,5\% \leq \text{Ti} \leq 2,0\%$, bevorzugt $1,10\% \leq \text{Ti} \leq 1,55\%$,
- $2\% \leq \text{Co} \leq 9\%$, bevorzugt $2,5\% \leq \text{Co} \leq 6,5\%$, besser zwischen 2,50 und 3,50%,
- Spuren $\leq \text{N} \leq 0,030\%$, bevorzugt $\leq 0,0060\%$,
- Spuren $\leq \text{O} \leq 0,020\%$, bevorzugt $\leq 0,0050\%$,

wobei der Rest Eisen und Verunreinigungen sind, die aus der Erstellung resultieren,
und dass seine Temperatur am Anfang der Martensitumwandlung M_s , die berechnet wird mittels der Formel

$$(1) \quad M_s (^{\circ}\text{C}) = 1302 - 28\text{Si} - 50\text{Mn} - 63\text{Ni} - 42\text{Cr} - 30\text{Mo} + 20\text{Al} - 12\text{Co} - 25\text{Cu} + 10[\text{Ti} - 4(\text{C} + \text{N})],$$

wobei die Gehalte der unterschiedlichen Elemente in Gewichtsprozent ausgedrückt sind, größer oder gleich 50°C , bevorzugt größer oder gleich 75°C , ist,
und dass $\text{C}_{\text{req/Nieq}} \leq 1,05$, mit

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + 2\text{Si} + \text{Mo} + 1,5\text{Ti} + 5,5\text{Al} + 0,6\text{W}$$

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = 2\text{Ni} + 0,5\text{Mn} + 30\text{C} + 25\text{N} + \text{Co} + 0,3\text{Cu},$$

und dass der Anteil an Delta-Ferrit in seiner Mikrostruktur kleiner oder gleich 1% ist.

2. Martensitischer nichtrostender Stahl gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** $1,05\% \leq \text{Al} \leq 1,5\%$.

3. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus martensitischem rostfreiem Stahl, **dadurch gekennzeichnet, dass:**

- man ein Halbzeug aus Stahl erstellt, der die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 hat, durch einen der nachfolgenden Prozesse:

* man erstellt einen flüssigen Stahl, der die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 hat, und man gießt und man verfestigt, ausgehend von diesem flüssigen Stahl, einen Barren und man formt diesen um in ein Halbzeug mittels wenigstens einer Warmumformung,

* man erstellt ein gesintertes Halbzeug durch PulverMetallurgie aus einem Stahl, der die Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 hat,

- man realisiert ein komplettes in-Lösung-Bringen des Halbzeugs im austenitischen Bereich bei einer Temperatur, die zwischen 800 und 940°C liegt,

- man realisiert ein Härten des Halbzeugs bis auf eine Härten-Endtemperatur von kleiner oder gleich -60°C , bevorzugt kleiner oder gleich -75°C ,

- man realisiert ein Vergüten zwischen 450 und 600°C während 4 bis 32h.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen Barren gießt und verfestigt, und dass man, zwischen dem Verfestigen des Barrens und dem in-Lösung-Bringen des Halbzeugs, eine Homogenisierung des Barrens oder des Halbzeugs bei 1200 - 1300°C realisiert während 24h.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zwischen dem Härten und dem Vergüten ein Kaltumformen des Halbzeugs realisiert.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Härten realisiert wird in Schritten in zwei unterschiedlichen Härten-Milieus.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Härten-Schritt in Wasser durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3-7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den flüssigen Stahl erstellt durch eine Doppelbehandlung durch Schmelzen unter Vakuum, wobei die zweite Behandlung unter Vakuum eine ESR oder VAR Umschmelzbehandlung ist.
9. Bauteil aus martensitischem rostfreiem Stahl, **dadurch gekennzeichnet, dass** es erstellt worden ist durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 8.
10. Bauteil aus martensitischem rostfreiem Stahl gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Luftfahrt-Strukturbauteil handelt.

Claims

1. A martensitic stainless steel, **characterized in that** its composition is, in weight percentages:

- trace amounts $\leq C \leq 0.030\%$, preferably $\leq 0.010\%$;
- trace amounts $\leq Si \leq 0.25\%$, preferably $\leq 0.10\%$;
- trace amounts $\leq Mn \leq 0.25\%$, preferably $\leq 0.10\%$;
- trace amounts $\leq S \leq 0.020\%$, preferably $\leq 0.005\%$;
- trace amounts $\leq P \leq 0.040\%$, preferably $\leq 0.020\%$;
- $8\% \leq Ni \leq 14\%$, preferably $11.3\% \leq Ni \leq 12.5\%$;
- $8\% \leq Cr \leq 14\%$, preferably $8.5\% \leq Cr \leq 10\%$;
- $1.5\% \leq Mo + W/2 \leq 3.0\%$, preferably $1.5 \leq Mo + W/2 \leq 2.5\%$;
- $1.05\% \leq Al \leq 2.0\%$
- $0.5\% \leq Ti \leq 2.0\%$, preferably $1.10\% \leq Ti \leq 1.55\%$;
- $2\% \leq Co \leq 9\%$, preferably $2.5\% \leq Co \leq 6.5\%$; better between 2.50 and 3.50%;
- trace amounts $\leq N \leq 0.030\%$, preferably $\leq 0.0060\%$;
- trace amounts $\leq O \leq 0.020\%$, preferably $\leq 0.0050\%$;

the remainder being iron and impurities resulting from the steelmaking;
and **in that** its martensitic transformation beginning temperature M_s calculated by the formula

$$(1) M_s (^{\circ}C) = 1302 - 28Si - 50Mn - 63Ni - 42Cr - 30Mo + 20Al - 12Co - 25Cu + 10[Ti - 4(C+N)]$$

wherein the contents of the different elements are expressed in weight percentages, is greater than or equal to $50^{\circ}C$, preferably greater than or equal to $75^{\circ}C$;
in that $C_{req}/N_{eq} \leq 1.05$ with

$$Cr_{eq} = Cr + 2 Si + Mo + 1.5 Ti + 5.5 Al + 0.6 W$$

$$Ni_{eq} = 2 Ni + 0.5 Mn + 30 C + 25 N + Co + 0.3 Cu ;$$

and **in that** the proportion of delta ferrite in its microstructure is less than or equal to 1%.

2. The martensitic stainless steel according to claim 1, **characterized in that** $1.05\% \leq Al \leq 1.5\%$.

3. A method for manufacturing a part in martensitic stainless steel, **characterized in that**:

- a semi-finished product in steel is prepared having the composition according to claim 1 or 2 by one of the following methods:

* liquid steel having the composition according to claim 1 or 2, is prepared and from this liquid steel, an ingot is cast and solidified and is transformed into a semi-finished product by at least one hot transformation;

* a sintered semi-finished product in a steel having the composition according to claim 1 or 2, is prepared by power metallurgy;

- complete solution heat treatment of the semi-finished product is achieved in the austenitic domain, at a temperature comprised between 800 and 940°C;
- quenching of the semi-finished product is performed down to a final quenching temperature of less than or equal to -60°C, preferably less than or equal to -75°C;
- ageing is carried out between 450 and 600°C for 4 to 32 h.

4. The method according to claim 3, **characterized in that** an ingot is cast and solidified and **in that**, between the solidification of the ingot and the solution heat treatment of the semi-finished product, homogenization of the ingot or of the semi-finished product is carried out at 1,200-1,300°C for at least 24h.

5. The method according to claim 3 or 4, **characterized in that** between the quenching and the ageing, a cold transformation of the semi-finished product is achieved.

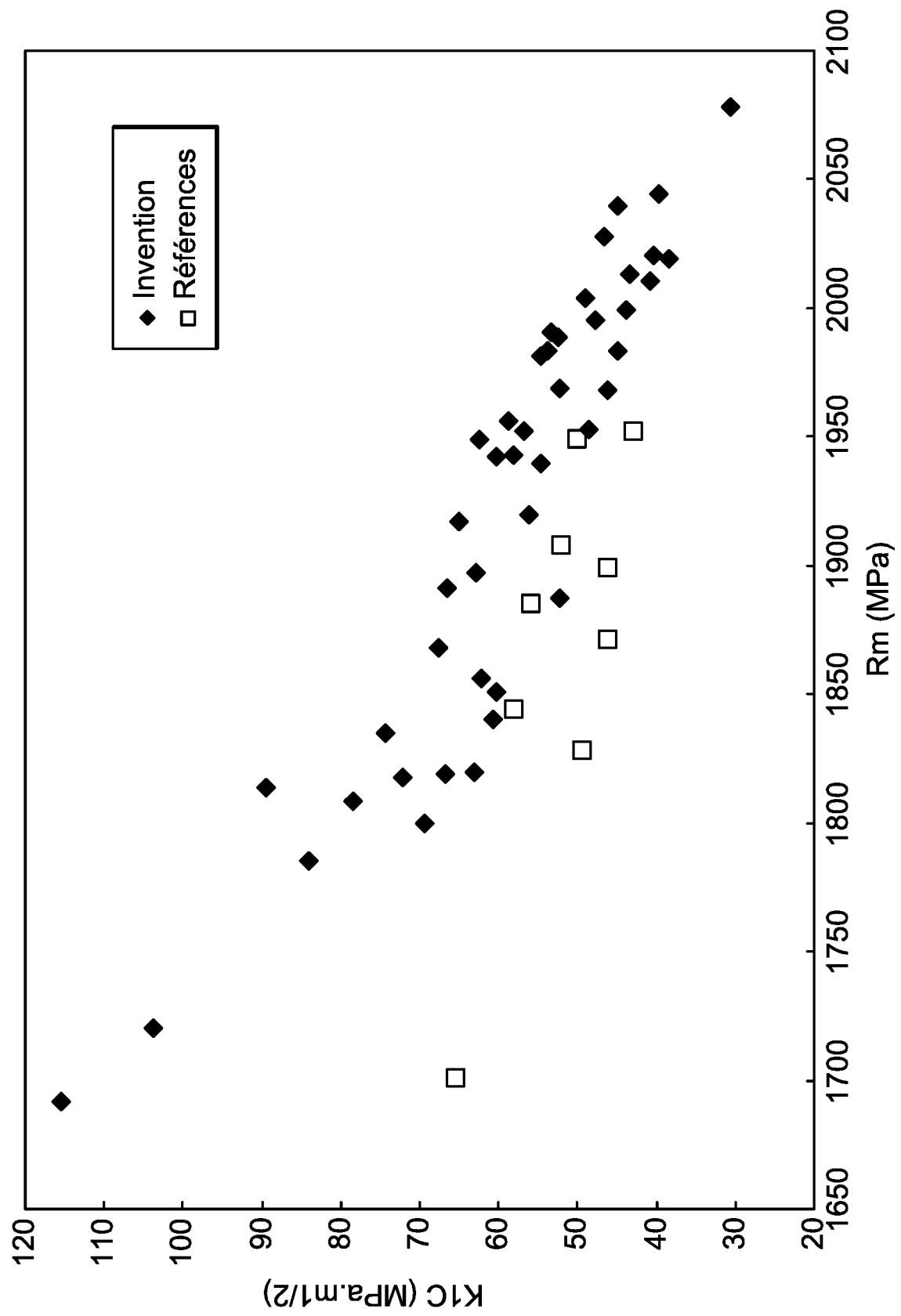
6. The method according to one of claims 3 to 5, **characterized in that** the quenching is carried out in two steps, in two different quenching media.

7. The method according to claim 6, **characterized in that** the first quenching step is carried out in water.

8. The method according to one of claims 3 to 7, **characterized in that** liquid steel is prepared by a dual treatment by melting *in vacuo*, the second treatment *in vacuo* being an ESR or VAR re-melting treatment.

9. A martensitic stainless steel part, **characterized in that** it was prepared by the method according to one of claims 3 to 8.

10. The martensitic stainless steel part according to claim 9, **characterized in that** this is an aeronautical structural part.



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

- US 3556776 A [0003]
- US 7901519 B [0004]
- US 5855844 A [0005]
- US 20030049153 A [0006]
- WO 2012002208D A [0007]
- EP 1896624 A [0008] [0046] [0052] [0057]