

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 738 783 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
08.03.2000 Bulletin 2000/10

(51) Int Cl.7: **C22C 38/40**

(21) Numéro de dépôt: **96400736.3**

(22) Date de dépôt: **05.04.1996**

(54) **Acier inoxydable austénitique pour l'élaboration notamment de fil**

Rostfreier austenitischer Stahl geeignet für die Herstellung von Drähte

Stainless austenitic steel suitable for the manufacture of wires

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

(30) Priorité: **21.04.1995 FR 9504782**

(43) Date de publication de la demande:
23.10.1996 Bulletin 1996/43

(73) Titulaire: **UGINE-SAVOIE IMPHY
73400 UGINE (FR)**

(72) Inventeur: **Descaves, Frédéric
62330 Isbergues (FR)**

(74) Mandataire: **Ventavoli, Roger et al
TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR),
Immeuble " La Pacific "
11/13 Cours Valmy
La Défense 7,
TSA 10001
92070 Paris La Défense Cédex (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 567 365 FR-A- 2 456 785
US-A- 3 933 480 US-A- 5 314 549**

EP 0 738 783 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un acier inoxydable austénitique pour l'élaboration notamment de fil, ayant une propreté inclusionnaire adaptée pour une utilisation dans le domaine du tréfilage de fil de diamètre inférieur à 0,3 mm et dans le domaine de la réalisation de pièces soumises à la fatigue.

[0002] On désigne par aciers inoxydables, les alliages de fer contenant au moins 10,5% de chrome. D'autres éléments entrent dans la composition des aciers afin de modifier leur structure et leurs propriétés.

[0003] Les aciers inoxydables austénitiques ont une composition déterminée. La structure austénitique est assurée après transformation, par un traitement thermique de type hypertrempe.

[0004] Du point de vue métallurgique, il est connu que certains éléments d'alliage entrant dans la composition des aciers favorisent l'apparition de la phase ferrite de structure métallographique de type cubique centré. Ces éléments sont dit alpha-gènes. Parmi ceux-ci figurent le chrome, le molybdène, le silicium.

[0005] D'autres éléments dits gamma-gènes favorisent l'apparition de la phase austénite de structure métallographique de type cubique à faces centrées. Parmi ces éléments figurent le carbone, l'azote, le manganèse, le cuivre, le nickel.

[0006] Dans le domaine par exemple du tréfilage, il est connu que pour obtenir un fil de diamètre inférieur à 0,3 mm, dit fin, l'acier inoxydable utilisé ne doit pas comporter d'inclusions dont la taille génère la casse de fil lors du tréfilage.

[0007] Dans l'élaboration des aciers inoxydables austénitiques, comme pour tous les autres aciers élaborés avec des moyens conventionnels et économiquement adaptés à la production de masse, la présence d'inclusions de type sulfures ou oxydes est systématique et irrémédiable. En effet, les aciers inoxydables peuvent, à l'état liquide, contenir en solution, du fait des procédés d'élaboration, des teneurs en oxygène et en soufre inférieures à $100 \cdot 10^{-4}\%$. Au cours du refroidissement de l'acier à l'état liquide ou solide, la solubilité des éléments oxygène et soufre diminue et l'énergie de formation des oxydes ou des sulfures est atteinte. On assiste alors à l'apparition d'inclusions formées d'une part, de composés de type oxydes contenant des atomes d'oxygène et des éléments d'alliage avides de réagir avec l'oxygène tels que calcium, magnésium, aluminium, silicium, manganèse, chrome, et d'autre part, de composés de type sulfures contenant des atomes de soufre et des éléments d'alliage avides de réagir avec le soufre tels que manganèse, chrome, calcium, magnésium. Il peut apparaître également des inclusions qui sont des composés mixtes de type oxysulfure.

[0008] Il est connu le brevet EP-A-0 567 365 concernant un acier austénitique contenant notamment du cuivre et du calcium associé à de l'oxygène dans un rapport Ca/O élevé pour former des oxydes malléables. Ces oxydes ont des compositions qui se situent sur le diagramme Al_2O_3 - SiO_2 - CaO, dans la zone du point triple anorthite, gehlénite et pseudo-wollastonite. Dans ce document qui concerne un acier à usinabilité améliorée, les oxydes sont introduits en nombre, volontairement.

[0009] Il est possible de réduire la quantité d'oxygène contenu dans l'acier inoxydable en utilisant des réducteurs puissants tels que magnésium, aluminium, calcium, titane ou une combinaison de plusieurs d'entre eux mais ces réducteurs conduisent tous à la création d'inclusions riches en MgO, Al_2O_3 , CaO ou TiO_2 qui sont sous la forme de réfractaires cristallisés, durs et indéformables dans les conditions de laminage de l'acier inoxydable. La présence de ces inclusions génère des incidents par exemple de tréfilage et des casses de fatigue sur les produits élaborés avec l'acier inoxydable.

[0010] L'invention a pour but la réalisation d'un acier inoxydable austénitique ayant une propreté inclusionnaire sélectionnée, acier pouvant être utilisé notamment dans le domaine du tréfilage en diamètre inférieur à 0,3 mm et dans le domaine de la réalisation de pièces soumises à la fatigue.

[0011] L'invention a pour objet un acier inoxydable austénitique qui se caractérise par la composition pondérale suivante:

- carbone $\leq 200 \cdot 10^{-3}\%$
- azote $\leq 200 \cdot 10^{-3}\%$
- $0,3\% \leq \text{manganèse} \leq 4\%$,
- $14\% \leq \text{chrome} \leq 23\%$
- $5\% \leq \text{nickel} \leq 17\%$,
- $0,3\% \leq \text{silicium} \leq 2\%$,
- soufre $\leq 10 \cdot 10^{-3}\%$,
- $50 \cdot 10^{-4}\% \leq \text{oxygène total} \leq 120 \cdot 10^{-4}\%$,
- $0,1 \cdot 10^{-4}\% \leq \text{aluminium} \leq 20 \cdot 10^{-4}\%$
- magnésium $\leq 2 \cdot 10^{-4}\%$
- $0,1 \cdot 10^{-4}\% \leq \text{calcium} \leq 5 \cdot 10^{-4}\%$
- titane $\leq 5 \cdot 10^{-3}\%$
- éventuellement molybdène $< 3\%$, cuivre $< 3\%$

- des impuretés inhérentes à la fabrication, reste fer

et dans lequel des inclusions d'oxydes ont, sous forme de mélange vitreux, les proportions pondérales suivantes:

- 5 - $40\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\%$
- $5\% \leq \text{MnO} \leq 50\%$
- $1\% \leq \text{CaO} \leq 30\%$
- $0,1\% \leq \text{MgO} \leq 20\%$
- $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$
- 10 - $0,1\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 10\%$

[0012] Les autres caractéristiques de l'invention sont:

- La composition de l'acier comprend moins de $5 \cdot 10^{-3}$ % de soufre.
- 15 - La composition de l'acier comprend en outre moins de 3% de molybdène.
- La composition de l'acier comprend en outre moins de 3% de cuivre.
- L'acier contient en nombre, après laminage à chaud en fil de diamètre supérieur à 5 mm, moins de 5 inclusions d'oxyde de plus de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de 1000 mm^2
- L'acier contient en nombre, après laminage à chaud en fil de diamètre supérieur à 5 mm, moins de 10 inclusions
- 20 de sulfure de plus de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de 1000 mm^2

[0013] La description qui suit et les figures annexées, le tout donné à titre d'exemple non limitatif fera bien comprendre l'invention.

[0014] Les figures 1 et 2 présentent respectivement une image d'un exemple d'inclusion peu déformée, épaisse et une image d'un exemple d'inclusions contenues dans un acier selon l'invention.

[0015] L'acier selon l'invention contient dans sa composition pondérale moins de $200 \cdot 10^{-3}\%$ de carbone, moins de $200 \cdot 10^{-3}\%$ d'azote, de 0,3% à 4% de manganèse, de 14% à 23% de chrome, de 5% à 17% de nickel, de 0,3% à 2% de silicium, moins de $10 \cdot 10^{-3}\%$ de soufre, de $50 \cdot 10^{-4}\%$ à $120 \cdot 10^{-4}\%$ d'oxygène total, de $0,1 \cdot 10^{-4}\%$ à $20 \cdot 10^{-4}\%$ d'aluminium, moins de $2 \cdot 10^{-4}\%$ de magnésium, de $0,1 \cdot 10^{-4}\%$ à $5 \cdot 10^{-4}\%$ de calcium, moins de $5 \cdot 10^{-3}\%$ de titane.

[0016] Le carbone, l'azote, le chrome, le nickel, le manganèse, le silicium sont les éléments habituels permettant l'obtention d'un acier inoxydable austénitique.

[0017] Les teneurs en manganèse, chrome, soufre, en proportion sont choisies pour générer des sulfures déformables de composition bien déterminée.

[0018] Les intervalles de composition des éléments en silicium et manganèse, en proportion, assurent selon l'invention, la présence d'inclusions de type silicate, riches en SiO_2 et contenant une quantité non négligeable de MnO .

[0019] Le molybdène peut être ajouté à la composition de l'acier inoxydable austénitique pour améliorer la tenue en corrosion.

[0020] Le cuivre peut être également ajouté à la composition de l'acier selon l'invention car il améliore les propriétés de déformation à froid et de ce fait, stabilise l'austénite. Cependant le teneur en cuivre est limitée à 3% pour éviter des difficultés de transformation à chaud car le cuivre abaisse sensiblement la limite supérieure de température de réchauffage de l'acier avant laminage.

[0021] Les intervalles en oxygène total, aluminium et calcium permettent, selon l'invention, d'obtenir des inclusions de type silicate de manganèse contenant une fraction non nulle de Al_2O_3 et de CaO . Notamment, les teneurs en aluminium et en calcium sont supérieures à $0,1 \cdot 10^{-4}\%$ pour que les inclusions recherchées contiennent plus de 1 % de CaO et plus de 3% de Al_2O_3 .

[0022] Les valeurs des teneurs en oxygène total sont selon l'invention comprises entre 50 ppm et 120 ppm.

[0023] Pour une teneur en oxygène total inférieure à 50 ppm, l'oxygène fixe les éléments magnésium, calcium, aluminium et ne forme pas d'inclusion d'oxydes riches en SiO_2 et MnO .

[0024] Pour une teneur en oxygène total supérieure à 120 ppm, il y aura dans la composition des oxydes plus de 10% de Cr_2O_3 , ce qui favorise la cristallisation, ce que l'on cherche à éviter.

[0025] La teneur en calcium est inférieure à $5 \cdot 10^{-4}\%$ de façon que les inclusions recherchées ne contiennent pas plus de 30% de CaO .

[0026] La teneur en aluminium est inférieure à $20 \cdot 10^{-4}\%$ pour éviter que les inclusions recherchées contiennent plus de 25% de Al_2O_3 , ce qui favorise également la cristallisation.

[0027] Il est concevable, après avoir réalisé selon un procédé conventionnel et économique, un acier contenant des inclusions de type oxyde et sulfure, de le raffiner pour faire disparaître ces inclusions en utilisant des procédés de refusion lents et peu rentables économiquement tels que les procédés de refusion sous vide (Vacuum Argon Remelting) ou de refusion sous laitier (Electro Slag Remelting).

[0028] Ces procédés de refusion ne permettent d'éliminer que partiellement, par décantation dans la flaque de liquide, les inclusions déjà présentes sans modifier leur nature et leur composition.

[0029] L'invention concerne un acier inoxydable austénitique contenant des inclusions de composition choisie obtenue volontairement, la composition étant en relation avec la composition globale de l'acier, de telle sorte que les propriétés physiques de ces inclusions favorisent leur déformation lors de la transformation à chaud de l'acier.

[0030] Selon l'invention, l'acier inoxydable austénitique contient des inclusions de composition déterminée qui ont leur point de ramollissement proche de la température de laminage de l'acier et telles que l'apparition de cristaux plus durs que l'acier à la température de laminage comme notamment les composées définies, SiO_2 , sous forme de tridymite, cristobalite, quartz; 3CaO-SiO_2 ; CaO ; MgO ; Cr_2O_3 ; anorthite, mullite, gehlenite, corindon, spinelle du type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO-MgO}$; $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 est inhibée.

[0031] Selon l'invention, l'acier contient principalement des inclusions d'oxyde de composition telle que celles-ci forment un mélange vitreux ou amorphe pendant toutes les opérations successives de mise en forme de l'acier. La viscosité des inclusions choisies est suffisante pour que la croissance des particules cristallisées d'oxydes dans les inclusions résultantes de l'invention soit totalement inhibée du fait que, dans une inclusion d'oxyde, la diffusion à courte distance est faible et les déplacements convectifs sont très limités. Ces inclusions restées vitreuses dans le domaine de température des traitements à chaud de l'acier présentent également une dureté et un module d'élasticité plus faibles que des inclusions cristallisées de composition correspondante. Ainsi les inclusions peuvent être encore déformées, écrasées et allongées, lors d'opération par exemple, de tréfilage et la concentration de contraintes au voisinage des inclusions est fortement diminuée, ce qui atténue de façon importante le risque d'apparition, par exemple, de fissures de fatigue ou des casses au tréfilage.

[0032] Selon l'invention, l'acier inoxydable austénitique contient des inclusions d'oxydes de composition définie telle que leur viscosité dans le domaine des températures de laminage à chaud de l'acier ne soit pas trop élevée. De ce fait, la contrainte d'écoulement de l'inclusion est nettement plus faible que celle de l'acier dans les conditions de laminage à chaud dont les températures sont généralement comprises entre 800°C et 1350°C . Ainsi les inclusions d'oxydes se déforment en même temps que l'acier lors du laminage à chaud et donc après laminage, ces inclusions sont parfaitement allongées, et d'épaisseur très faible ce qui permet d'éviter tout problème de casse lors, par exemple, d'une opération de tréfilage.

[0033] Les inclusions décrites ci-dessus sont selon l'invention, réalisées avec les moyens d'élaboration classiques et très productifs d'une aciérie électrique pour aciers inoxydables tels que four électrique, convertisseur AOD ou VOD, métallurgie en poche et coulée continue.

[0034] Avec les procédés classiques d'élaboration et de coulée, décrits précédemment, la distribution en taille des inclusions sur le produit brut de coulée est relativement indépendante de la composition de celles-ci. Donc, avant laminage à chaud, on retrouve dans les aciers les mêmes tailles et la même distribution d'inclusions.

[0035] Les inclusions d'oxydes ci dessous présentant les propriétés favorables décrites sont selon l'invention composées d'un mélange vitreux de SiO_2 , MnO , CaO , Al_2O_3 , MgO et Cr_2O_3 , et éventuellement, de trace de FeO et ou de TiO_2 , dans les proportions pondérales suivantes:

- $40\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\%$
- $5\% \leq \text{MnO} \leq 50\%$
- $1\% \leq \text{CaO} \leq 30\%$
- $0,1\% \leq \text{MgO} \leq 20\%$
- $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$
- $0,1\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 10\%$

[0036] Si la teneur en SiO_2 est inférieure à 40%, la viscosité des inclusions d'oxydes est trop faible et le mécanisme de croissance de cristaux d'oxyde n'est pas inhibé. Si SiO_2 est supérieur à 60%, il se forme des particules nocives très dures de silice sous forme de trydimite ou de cristobalite ou de quartz.

[0037] La teneur en MnO , comprise entre 5% et 50% permet d'abaisser fortement le point de ramollissement du mélange d'oxydes contenant notamment SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , et favorise la création d'inclusions qui restent dans un état vitreux dans les conditions de laminage de l'acier selon l'invention.

[0038] Pour une teneur en CaO inférieure à 1%, il se forme des cristaux de $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ ou de mullite. Lorsque la teneur en CaO est supérieure à 30%, il se forme alors, des cristaux de CaO-SiO_2 ou $(\text{Ca,Mn})\text{O-SiO}_2$.

Pour une teneur en MgO supérieur à 20%, il se forme des cristaux de MgO ; 2MgO-SiO_2 ; MgO-SiO_2 ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, qui sont des phases extrêmement dures.

[0039] Si Al_2O_3 est inférieur à 3%, il se forme des cristaux de wollastonite et lorsque Al_2O_3 est supérieur à 25%, apparaissent des cristaux de mullite, d'anorthite, de corindon, de spinelles notamment de type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$ ou bien encore d'aluminates du type $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, ou de gehlenite.

[0040] Avec plus de 10% de Cr_2O_3 apparaissant également des cristaux durs de Cr_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$,

EP 0 738 783 B1

CaO-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₃.

Selon une forme de l'invention la teneur en soufre doit être inférieure à 0,010% pour obtenir des inclusions de sulfure d'épaisseur ne dépassant pas 5 µm sur produit laminé. En effet, les inclusions de type sulfure de manganèse et de chrome sont parfaitement déformables dans les conditions suivantes:

5% < Cr < 30%
30% < Mn < 60 %
35 % < S < 45%

[0041] Les inclusions de type oxydes et sulfures sont généralement considérées comme néfastes vis à vis des propriétés d'emploi dans le domaine du tréfilage en fil fin et dans le domaine de la tenue en fatigue, notamment, en flexion et/ou en torsion. Il est usuel de caractériser la concentration en inclusions de type oxyde et sulfure par l'observation d'une coupe polie en sens long de laminage sur un fil machine laminé à chaud de diamètre compris entre 5 et 10 mm. On appelle propreté inclusionnaire le résultat de cette caractérisation réalisée selon différentes normes en fonction de l'utilisation finale.

[0042] Pour une inclusion observée, sur coupe polie de fil laminé, on mesure sa longueur et son épaisseur, puis on définit un facteur de forme qui est le rapport de la longueur sur l'épaisseur. Pour une inclusion qui s'est très bien déformée au cours des opérations de laminage, le facteur de forme est en général très élevé, c'est à dire pouvant atteindre 10 ou 20 et en conséquence, l'épaisseur de l'inclusion est extrêmement faible. Au contraire, une inclusion qui ne se déforme pas ou subit une faible déformation est caractérisée par un facteur de forme peu élevé, c'est à dire de l'ordre de 1, donc, l'épaisseur de l'inclusion reste élevée et du même ordre de grandeur que la taille de l'inclusion originelle sur produit brut de coulée. En conséquence, dans la suite de la description, on retient comme critère de caractérisation simple et efficace vis à vis des propriétés d'emploi du fil laminé, l'épaisseur de chaque inclusion observée sur le fil laminé.

[0043] Les figures 1 et 2 présentent respectivement sur une coupe polie de fil laminé de diamètre 5,5 mm, un exemple d'inclusion très épaisse et peu déformée et un exemple d'inclusions fines et très bien déformées contenues dans l'acier selon l'invention.

[0044] La figure 1 montre une inclusion mixte dite biphasée, constituée d'une partie centrale cristallisée indéformable de type Al₂O₃-MgO, notée AlMg sur la figure, et de deux parties d'extrémité, notée sur la figure SiAlMg, constituées d'une phase peu déformable riche en SiO₂, Al₂O₃ et MgO. Cette inclusion présente une épaisseur de 11 micromètres, une longueur de 40 micromètres et est particulièrement nocive pour des applications de tréfilage ou de réalisation de pièces soumises à la fatigue.

[0045] La figure 2 présente quatre exemples d'inclusions de moins de 2 micromètres d'épaisseur, de longueur variable, telles que celles contenues dans l'acier selon l'invention.

[0046] Ces dernières inclusions ne présentent pas de nocivité vis à vis des applications de tréfilage fin en fil de diamètre inférieur à 0,3 mm ou de pièce soumises à la fatigue telles que des ressorts, renfort de pneumatique.

[0047] Les caractéristiques inclusionnaires sont définies par le comptage du nombre d'inclusions d'une épaisseur égale ou supérieure à une cote donnée pour une surface d'échantillon de 1000 mm².

[0048] Les tableaux 1 et 2 suivants présentent des aciers montrant l'influence de la composition de l'acier et de la composition des inclusions d'oxydes sur le nombre d'inclusions d'épaisseur donnée.

TABLEAU 1

ACIER	A	B	C	D	E	F	G
%C	0,093	0,065	0,067	0,093	0,060	0,055	0,083
%N	0,030	0,045	0,045	0,026	0,041	0,056	0,040
%Si	1,81	0,49	0,54	1,75	0,48	0,56	0,75
%Mn	1,32	0,26	0,30	1,25	0,58	0,53	1,08
%Cr	17,65	18,46	18,32	17,60	18,27	18,24	17,95
%Ni	7,85	8,49	8,47	7,75	8,61	8,57	8,30
%Mo	0,71	0,10	0,17	0,73	0,24	0,28	0,33
%Cu	0,22	0,32	0,33	0,15	0,48	0,51	0,25
Ot ppm	25	40	48	28	129	138	65
Al ppm	43	10	8	26	25	13	18
Ca ppm	9	13	2	1	54	11	2
Mg ppm	1	1	1	3	2	1	1

EP 0 738 783 B1

TABLEAU 1 (suite)

	ACIER	A	B	C	D	E	F	G
5	Ti ppm	28	32	45	62	56	36	39
	S ppm	31	25	46	40	279	286	126
	nature des inclusions							
10	%SiO ₂	4	36	39	48	39	61	42
	%CaO	3	24	16	2	36	2	13
	%MnO	1	2	8	6	1	20	22
	%Al ₂ O ₃	69	33	25	2	20	2	15
	%MgO	21	2	4	40	2	1	3
	%Cr ₂ O ₃	2	3	8	2	2	14	5
15	Cotation inclusionnaire sur fil machine laminé à chaud de diamètre 5.5mm							
	ACIER	A	B	C	D	E	F	G
20	Cotation nombre de sulfures épaisseur. > 5µm par 1000mm ²	0	0	0	0	71	98	17,6
	cotation nombre d'oxydes épaisseur. > 10µm par 1000mm ²	13,9	8	6	6,1	39	19	3,5

TABLEAU 2

25	ACIER	H	I	J	K	L	M	N	O
	%C	0,069	0,088	0,079	0,079	0,075	0,078	0,081	0,099
	%N	0,045	0,030	0,035	0,039	0,048	0,058	0,056	0,034
30	%Si	0,51	1,71	0,78	0,83	0,69	0,63	0,66	0,68
	%Mn	0,32	1,29	1,05	0,96	0,74	0,70	0,72	0,85
	%Cr	18,39	17,75	17,80	17,60	18,52	18,52	18,50	17,65
	%Ni	8,40	7,85	8,36	8,24	8,86	8,87	8,85	7,82
	%Mo	0,17	0,69	0,29	0,17	0,15	0,17	0,15	0,32
35	%Cu	0,34	0,21	0,28	0,21	0,34	0,36	0,35	0,25
	Ot ppm	52	51	70	65	53	71	50	95
	Al ppm	9	19	17	16	12	9	11	9
	Ca ppm	5	1	2	2	2	2	2	2
	Mg ppm	1	1	1	1	1	1	1	1
40	Ti ppm	35	15	22	23	30	18	25	23
	S ppm	8	37	35	31	50	35	37	30
	nature des inclusions								
45	%SiO ₂	45	54	45	46	47	49	48	50
	%CaO	15	2	11	2	17	1	14	4
	%MnO	10	14	25	42	8	38	11	30
	%Al ₂ O ₃	22	7	12	5	24	3	18	7
	%MgO	1	18	2	0,1	2	1	3	1
50	%Cr ₂ O ₃	7	4	5	5	2	8	3	8
	Cotation inclusionnaire sur fil machine laminé à chaud de diamètre 5.5mm								
	ACIER	H	I	J	K	L	M	N	O
55	Cotation nombre de sulfures épaisseur. > 5µm par 1000mm ²	0	0	0	0	0	0	0	0

EP 0 738 783 B1

TABLEAU 2 (suite)

ACIER	H	I	J	K	L	M	N	O
cotation nombre d'oxydes épaisseur. > 10µm par 1000mm ²	3,5	2,4	2,6	3,1	1,2	0	1,2	0,5

[0049] Le tableau 1 présente des compositions d'aciers considérées de qualité insuffisante et le tableau 2 présente des compositions d'acier selon l'invention ayant une propreté inclusionnaire remarquable.

[0050] Les caractéristiques inclusionnaires sont matérialisées par le fait de la présence sur une surface échantillonnée de 1000 mm² de moins de 5 inclusions d'oxydes d'épaisseur de plus de 10 µm. Les inclusions de sulfure sont, en nombre, moins de 10 ayant une épaisseur de plus de 5 µm, pour une surface de 1000 mm².

[0051] L'acier A a une faible teneur en oxygène total et une forte teneur en aluminium. De ce fait, les inclusions vues dans l'acier sont pauvres en SiO₂ et en MnO, très riches en Al₂O₃ et MgO, de type spinelle Al₂O₃-MgO cristallisées. Cela se traduit par la présence, dans le fil laminé à chaud, de nombreuses inclusions d'épaisseur supérieures à 10 µm, c'est à dire environ 14 inclusions pour 1000 mm².

[0052] L'acier B a une faible teneur en oxygène total et une forte teneur en calcium. Malgré une teneur en aluminium acceptable, les inclusions observées contiennent trop d'Al₂O₃ et cela se traduit, sur le fil laminé à chaud, par la présence d'inclusions épaisses.

[0053] L'acier C a une teneur en oxygène assez faible alors que les autres éléments tels que l'aluminium, le calcium, le magnésium sont dans des teneurs acceptables. Cela conduit à observer des inclusions qui contiennent insuffisamment de SiO₂. On remarque par ailleurs, que la quantité d'Al₂O₃ est de l'ordre de 25%. Les inclusions observées ne sont pas parfaitement déformables dans les conditions de laminage et on observe sur le fil laminé un nombre encore conséquent d'inclusions peu déformées.

[0054] L'acier D a, comme l'acier C, une faible teneur en oxygène total mais une forte teneur en aluminium et en magnésium. On observe sur l'acier des inclusions riches en SiO₂ et MgO, inclusions qui ne sont pas suffisamment déformables.

[0055] L'acier E présente une forte teneur en soufre qui provoque l'apparition de très nombreux sulfures peu déformés. De plus, il a une forte teneur en oxygène, en aluminium, en calcium. Cela entraîne l'apparition d'inclusions contenant peu de SiO₂, beaucoup de CaO, et très peu de MnO. Ces inclusions sont peu déformables et nombreuses. L'acier F présente également de fortes teneurs en soufre et en oxygène mais les teneurs en aluminium et en calcium sont assez basses. Dans cet acier, les inclusions sont riches en SiO₂ et en Cr₂O₃, ce qui conduit à l'apparition de cristaux de Cr₂O₃ très durs et de phases SiO₂ visqueuses.

[0056] L'acier G a une teneur en soufre élevée, ce qui se traduit par l'apparition de sulfures nombreux. Par ailleurs, les autres teneurs de la composition sont dans des intervalles acceptables et les inclusions d'oxydes obtenues sont d'une nature vitreuse, sur fil et déformables comme dans l'acier selon l'invention.

[0057] Dans les exemples du tableau 2 selon l'invention, lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 15.10⁻⁴% et lorsque la teneur en calcium est inférieure à 4.10⁻⁴%, il est constaté une diminution très nette du nombre des inclusions grossières d'oxydes d'épaisseur supérieure à 10µm.

Revendications

1. Acier inoxydable austénitique pour la réalisation de fil pouvant être utilisé dans le domaine du tréfilage en diamètre inférieur à 0,3 mm et dans le domaine de la réalisation de pièces soumises à la fatigue, caractérisé par la composition pondérale suivante :

- carbone ≤ 200. 10⁻³%
- azote ≤ 200.10⁻³%
- 0,3% ≤ manganèse ≤ 4%,
- 14% ≤ chrome ≤ 23%
- 5% ≤ nickel ≤ 17%,
- 0,3% ≤ silicium ≤ 2%,
- soufre ≤ 10.10⁻³%,
- 50.10⁻⁴% ≤ oxygène total ≤ 120.10⁻⁴%,
- 0,1.10⁻⁴% ≤ aluminium ≤ 20.10⁻⁴%
- magnésium ≤ 2.10⁻⁴%

- $0,1 \cdot 10^{-4} \% \leq \text{calcium} \leq 5 \cdot 10^{-4} \%$
- titane $\leq 5 \cdot 10^{-3} \%$
- éventuellement molybdène $< 3\%$, cuivre $< 3\%$
- des impuretés inhérentes à la fabrication, reste fer

5 et dans lequel des inclusions d'oxydes ont, sous forme de mélange vitreux, les proportions pondérales suivantes:

- $40\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\%$
- $5\% \leq \text{MnO} \leq 50\%$
- $1\% \leq \text{CaO} \leq 30\%$
- $0,1\% \leq \text{MgO} \leq 20\%$
- $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$
- $0,1\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 10\%$

- 10
- 15 **2.** Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition comprend moins de $5 \cdot 10^{-3} \%$ de soufre.
- 3.** Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition comprend en outre moins de 3% de molybdène.
- 20 **4.** Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition comprend en outre moins de 3% de cuivre.
- 5.** Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en nombre, après laminage à chaud en diamètre supérieur à 5 mm, moins de 5 inclusions d'oxyde de plus de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de 1000 mm^2
- 25 **6.** Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en nombre, après laminage à chaud en diamètre supérieur à 5 mm, moins de 10 inclusions de sulfure de plus de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une surface de 1000 mm^2 .

Patentansprüche

- 30 **1.** Rostfreier austenitischer Stahl zur Drahtherstellung, der auf dem Gebiet des Ziehens von Drähten mit einem Durchmesser von weniger als 0,3 mm und auf dem Gebiet der Herstellung von Stücken, die einer Ermüdung ausgesetzt sind, einsetzbar ist, gekennzeichnet durch folgende Gewichtszusammensetzung:

- 35
- Kohlenstoff $\leq 200 \cdot 10^{-3} \%$
 - Stickstoff $\leq 200 \cdot 10^{-3} \%$
 - $0,3\% \leq \text{Mangan} \leq 4\%$
 - $14\% \leq \text{Chrom} \leq 23\%$
 - $5\% \leq \text{Nickel} \leq 17\%$

40

 - $0,3\% \leq \text{Silicium} \leq 2\%$
 - Schwefel $\leq 10 \cdot 10^{-3} \%$
 - $50 \cdot 10^{-4} \% \leq \text{Gesamtsauerstoff} \leq 120 \cdot 10^{-4} \%$
 - $0,1 \cdot 10^{-4} \% \leq \text{Aluminium} \leq 20 \cdot 10^{-4} \%$
 - Magnesium $\leq 2 \cdot 10^{-4} \%$

45

 - $0,1 \cdot 10^{-4} \% \leq \text{Calcium} \leq 5 \cdot 10^{-4} \%$
 - Titan $\leq 5 \cdot 10^{-3} \%$
 - gegebenenfalls Molybdän $< 3\%$, Kupfer $< 3\%$
 - herstellungsbedingte Verunreinigungen, Rest Eisen

50 und der Oxideinschlüsse als glasartiges Gemisch mit folgenden Gewichtsanteilen aufweist:

- $40\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\%$
- $5\% \leq \text{MnO} \leq 50\%$
- $1\% \leq \text{CaO} \leq 30\%$

55

- $0,1\% \leq \text{MgO} \leq 20\%$
- $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$
- $0,1\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 10\%$

2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Zusammensetzung weniger als $5 \cdot 10^{-3}\%$ Schwefel umfaßt.
3. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Zusammensetzung unter anderem weniger als 3% Molybdän umfaßt.
4. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Zusammensetzung unter anderem weniger als 3% Kupfer umfaßt.
5. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er in Zahlen nach dem Warmwalzen auf einen Durchmesser von mehr als 5 mm weniger als 5 Oxideinschlüsse mit einer Dicke von mehr als $10 \mu\text{m}$ auf einer Oberfläche von 1000 mm^2 enthält.
6. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er in Zahlen nach dem Warmwalzen auf einen Durchmesser von mehr als 5 mm weniger als 10 Schwefeleinschlüsse mit einer Dicke von mehr als $5 \mu\text{m}$ auf einer Oberfläche von 1000 mm^2 enthält.

Claims

1. Austenitic stainless steel for the production of wire that can be used in the field of wire drawing down to a diameter of less than 0.3 mm and in the field of the production of components subjected to fatigue, characterized by the following composition by weight:

- carbon $\leq 200 \times 10^{-3}\%$
- nitrogen $\leq 200 \times 10^{-3}\%$
- $0.3\% \leq \text{manganese} \leq 4\%$
- $14\% \leq \text{chromium} \leq 23\%$
- $5\% \leq \text{nickel} \leq 17\%$
- $0.3\% \leq \text{silicon} \leq 2\%$
- sulphur $\leq 10 \times 10^{-3}\%$
- $50 \times 10^{-4}\% \leq \text{total oxygen} \leq 120 \times 10^{-4}\%$
- $0.1 \times 10^{-4}\% \leq \text{aluminium} \leq 20 \times 10^{-4}\%$
- magnesium $\leq 2 \times 10^{-4}\%$
- $0.1 \times 10^{-4}\% \leq \text{calcium} \leq 5 \times 10^{-4}\%$
- titanium $\leq 5 \times 10^{-3}\%$
- optionally, molybdenum $\leq 3\%$ and copper $\leq 3\%$
- impurities inherent in the manufacture, and

the balance iron

and in which steel oxide inclusions have, in the form of a vitreous mixture, the following proportions by weight:

- $40\% \leq \text{SiO}_2 \leq 60\%$
- $5\% \leq \text{MnO} \leq 50\%$
- $1\% \leq \text{CaO} \leq 30\%$
- $0.1\% \leq \text{MgO} \leq 20\%$
- $3\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\%$
- $0.1\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 10\%$.

2. Steel according to Claim 1, characterized in that its composition includes less than $5 \times 10^{-3}\%$ sulphur.
3. Steel according to Claim 1, characterized in that its composition furthermore includes less than 3% molybdenum.
4. Steel according to Claim 1, characterized in that its composition furthermore includes less than 3% copper.
5. Steel according to Claim 1, characterized in that it contains, in terms of number, after hot rolling to a diameter of greater than 5 mm, less than 5 oxide inclusions of more than $10 \mu\text{m}$ in thickness over an area of 1000 mm^2 .

EP 0 738 783 B1

6. Steel according to Claim 1, characterized in that it contains, in terms of number, after hot rolling to a diameter of greater than 5 mm, less than 10 sulphide inclusions of more than 5 μm in thickness over an area of 1000 mm^2 .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

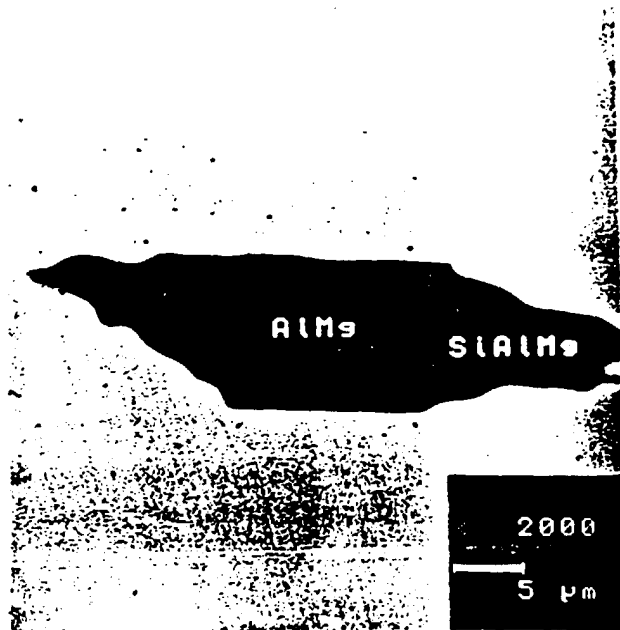


FIG. 1

Exemple d'inclusion peu déformée

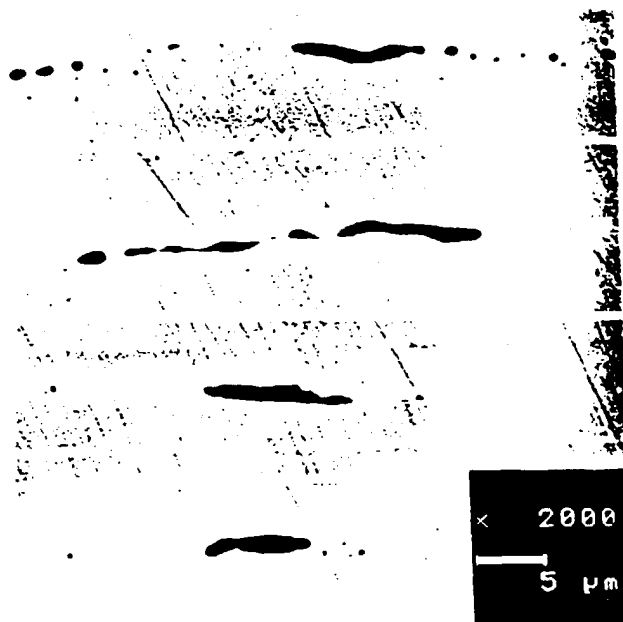


FIG. 2

Exemples d'inclusions très bien déformées