



(11)

EP 2 488 671 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
25.11.2020 Bulletin 2020/48

(51) Int Cl.:
C21D 3/06 (2006.01) **C21D 9/00** (2006.01)
C21D 9/70 (2006.01) **B21B 45/02** (2006.01)
C22B 9/18 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10781971.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2010/052142

(22) Date de dépôt: **11.10.2010**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/045515 (21.04.2011 Gazette 2011/16)

(54) **TRAITEMENTS THERMIQUES D'ACIERS MARTENSITIQUES INOXYDABLES APRES REFUSION
SOUS LAITIER**

WÄRMEBEHANDLUNG VON MARTENSITISCHEM EDELSTAHL NACH DEM UMSCHMELZEN
UNTER EINER SCHLACKESCHICHT

HEAT TREATMENT OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL AFTER REMELTING UNDER A LAYER
OF SLAG

(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**

JP-A- 2001 262 286 US-B1- 6 451 136

(30) Priorité: **12.10.2009 FR 0957110**

(43) Date de publication de la demande:
22.08.2012 Bulletin 2012/34

(73) Titulaire: **Safran Aircraft Engines
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **FERRER, Laurent
F-77125 Lieusaint (FR)**
• **PHILIPSON, Patrick
F-77590 Bois Le Roi (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
WO-A1-01/40526 WO-A2-2006/081401

- **DATABASE COMPENDEX [Online]
ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK,
NY, US; octobre 2004 (2004-10), SURESH M R ET
AL: "Relative anisotropy of structures and
ultrasound attenuation response between
laboratory casting in permanent mould (vacuum
induction melted) and casting processed through
electroslag refining", XP002586494, Database
accession no. E2004528741702 & M.R. SURESH
ET AL: "Relative anisotropy of structures and
ultrasound attenuation response between
laboratory casting in permanent mould (vacuum
induction melted) and casting processed through
electroslag refining", IRONMAKING AND
STEELMAKING, vol. 31, no. 5, 1 octobre 2004
(2004-10-01), pages 409-416,**
- **FRATESI R ET AL: "Hydrogen-inclusion
interaction in tempered martensite embrittled
SAE 4340 steels", MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING A: STRUCTURAL
MATERIALS: PROPERTIES, MICROSTRUCTURE
& PROCESSING, LAUSANNE, CH LNKD-
DOI:10.1016/0921-5093(89)90519-4, vol. 119, 1
novembre 1989 (1989-11-01), pages 17-22,
XP024167015, ISSN: 0921-5093 [extrait le
1989-11-01]**

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).

EP 2 488 671 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable comportant une étape de refusion sous laitier d'un lingot de cet acier puis une étape de refroidissement de ce lingot puis au moins un cycle thermique austénitique consistant en un chauffage de ce lingot au dessus de sa température austénitique. La refusion sous laitier est connue par exemple des documents JP 2001-262286 et WO 01/40526.

[0002] Dans la présente invention, les pourcentages de composition sont des pourcentages massiques, à moins qu'il en soit précisé autrement.

[0003] Un acier martensitique inoxydable est un acier dont la teneur en Chrome est supérieure à 10,5%, et dont la structure est essentiellement martensitique.

[0004] Il est important que la tenue en fatigue d'un tel acier soit la plus élevée possible, afin que la durée de vie de pièces élaborées à partir de cet acier soit maximale.

[0005] Pour cela, on cherche à augmenter la propreté inclusionnaire de l'acier, c'est-à-dire à diminuer la quantité d'inclusions indésirables (certaines phases alliés, oxydes, carbures, composés intermétalliques) présentes dans l'acier. En effet, ces inclusions agissent comme des sites d'amorces de fissures qui conduisent, sous sollicitation cyclique, à une ruine prématurée de l'acier. Expérimentalement, on observe une dispersion importante des résultats d'essais en fatigue sur des éprouvettes de test de cet acier, c'est-à-dire que pour chaque niveau de sollicitation en fatigue à déformation imposée, la durée de vie (correspondant au nombre de cycles conduisant à la rupture d'une éprouvette de fatigue dans cet acier) varie sur une plage large. Les inclusions sont responsables des valeurs minimales, dans le sens statistique, de durée de vie en fatigue de l'acier (valeurs basses de la plage).

[0006] Pour diminuer cette dispersion de la tenue en fatigue, c'est-à-dire remonter ces valeurs basses, et également d'augmenter sa valeur moyenne en tenue à la fatigue, il est nécessaire d'augmenter la propreté inclusionnaire de l'acier. On connaît la technique de refusion sous laitier, ou ESR (Electro Slag Refusion). Dans cette technique, on place le lingot en acier dans un creuset dans lequel on a versé un laitier (mélange minéral, par exemple chaux, fluorures, magnésie, alumine, spath) de telle sorte que l'extrémité inférieure du lingot trempe dans le laitier. Puis on fait passer un courant électrique dans le lingot, qui sert d'électrode. Ce courant est suffisamment élevé pour chauffer et liquéfier le laitier et pour chauffer l'extrémité inférieure de l'électrode d'acier. L'extrémité inférieure de cette électrode étant en contact avec le laitier, fond et traverse le laitier sous forme de fines gouttelettes, pour se solidifier en dessous de la couche de laitier qui surnage, en un nouveau lingot qui croît ainsi progressivement. Le laitier agit, entre autres comme un filtre qui extrait les inclusions des gouttelettes d'acier, de telle sorte que l'acier de ce nouveau lingot situé en dessous de la couche de laitier contient moins d'inclusions que le lingot initial (électrode). Cette opération s'effectue à la pression atmosphérique et à l'air.

[0007] Bien que la technique de l'ESR permette de réduire la dispersion de la tenue en fatigue dans le cas des aciers martensitiques inoxydables par élimination des inclusions, cette dispersion en terme de durée de vie des pièces reste néanmoins encore trop importante.

[0008] Des contrôles non-destructifs par ultrasons, effectués par les inventeurs, ont montré que ces aciers ne comportaient pratiquement pas de défauts hydrogènes connus (flocons).

[0009] La dispersion des résultats de tenue en fatigue, spécifiquement les valeurs basses de la plage de résultats, est donc due à un autre mécanisme indésirable d'amorçage prématuré de fissures dans l'acier, qui conduit à sa rupture prématurée en fatigue.

[0010] La présente invention vise à proposer un procédé de fabrication qui permette de remonter ces valeurs basses, et donc de réduire la dispersion de la tenue en fatigue des aciers martensitiques inoxydables, et également d'augmenter sa valeur moyenne en tenue à la fatigue.

[0011] Ce but est atteint grâce au fait que durant chacune des étapes de refroidissement :

- Si l'étape de refroidissement n'est pas suivie d'un cycle thermique austénitique, ledit lingot est maintenu à une température de maintien comprise dans le nez de transformation ferrito-perlitique pendant un temps de maintien supérieur à la durée suffisante nécessaire pour transformer le plus complètement possible l'austénite en structure ferrito-perlitique dans ce lingot à la température de maintien, le lingot étant maintenu à cette température de maintien dès que la température du point le plus froid du lingot a atteint la température de maintien,
- Si l'étape de refroidissement est suivie d'un cycle thermique austénitique, le lingot est, avant que sa température minimale ne soit inférieure à la température de début de transformation martensitique M_s , soit maintenu, pendant toute la durée entre ces deux cycles thermiques austénitiques, à une température supérieure à la température de fin de transformation austénitique en chauffage A_c3 , soit maintenu à la température de maintien comprise dans le nez de transformation ferrito-perlitique comme ci-dessus.

[0012] Grâce à ces dispositions, on diminue la formation de phases gazeuses de taille microscopique (non détectables par les moyens de contrôle non destructifs industriels) et constituées d'éléments légers au sein de l'acier, et on évite

donc l'amorce prématurée de fissures à partir de ces phases microscopiques qui conduit à la ruine prématurée de l'acier en fatigue.

[0013] Avantageusement, le lingot est placé dans un four avant que la température de la peau du lingot soit inférieure à la fin de transformation ferrito-perlitique au refroidissement Ar₁, température Ar₁ qui est supérieure à la température de début de transformation martensitique Ms.

[0014] L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux, à la lecture de la description détaillée qui suit, d'un mode de réalisation représenté à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 compare des courbes de durée de vie en fatigue pour un acier selon l'invention et un acier selon l'art antérieur,
- la figure 2 montre une courbe de sollicitation en fatigue,
- la figure 3 est un schéma illustrant les dendrites et les régions interdendritiques,
- la figure 4 est une photographie prise au microscope électronique d'une surface de fracture après fatigue, montrant la phase gazeuse ayant initié cette fracture,
- la figure 5 montre schématiquement des courbes de refroidissement sur un diagramme temps-température pour une région plus riche en éléments alphagènes et moins riche en élément gammagènes,
- la figure 6 montre schématiquement des courbes de refroidissement sur un diagramme temps-température pour une région moins riche en éléments alphagènes et plus riche en élément gammagènes.

[0015] Au cours du processus d'ESR, l'acier qui a été filtré par le laitier se refroidit et se solidifie progressivement pour former un lingot. Cette solidification intervient pendant le refroidissement et s'effectue par croissance de dendrites 10, comme illustré en figure 3. En accord avec le diagramme de phases des aciers martensitiques inoxydables, les dendrites 10, correspondant aux premiers grains solidifiés sont par définition plus riches en éléments alphagènes tandis que les régions interdendritiques 20 sont plus riches en éléments gammagènes (application de la règle connue des segments sur le diagramme de phases). Un élément alphagène est un élément qui favorise une structure de type ferritique (structures plus stables à basse température : bainite, ferrite-perlite, martensite). Un élément gammagène est un élément qui favorise une structure austénitique (structure stable à haute température). Il se produit donc une ségrégation entre dendrites 10 et régions interdendritiques 20.

[0016] Cette ségrégation locale de composition chimique se conserve ensuite tout le long de la fabrication, même pendant les opérations ultérieures de mise en forme à chaud. Cette ségrégation se retrouve donc aussi bien sur le lingot brut de solidification que sur le lingot déformé ultérieurement.

[0017] Les inventeurs ont pu montrer que les résultats dépendent du diamètre du lingot issu directement du creuset ESR ou du lingot après déformation à chaud. Cette observation peut s'expliquer par le fait que les vitesses de refroidissement décroissent avec un diamètre croissant. Les figures 5 et 6 illustrent différents scénarii qui peuvent se produire.

[0018] La figure 5 est un diagramme température (T) - temps (t) connu pour une région plus riche en éléments alphagènes et moins riche en éléments gammagènes, telle que les dendrites 10. Les courbes D et F marquent le début et la fin de la transformation d'austénite (région A) en structure ferrito-perlitique (région FP). Cette transformation s'effectue, partiellement ou pleinement, lorsque la courbe de refroidissement que suit le lingot passe respectivement dans la région entre les courbes D et F ou en plus dans la région FP. Elle ne s'effectue pas lorsque la courbe de refroidissement se situe entièrement dans la région A.

[0019] La figure 6 est un diagramme équivalent pour une région plus riche en éléments gammagènes et moins riche en éléments alphagènes, telle que les régions interdendritiques 20. On note que par rapport à la figure 5, les courbes D et F sont décalées vers la droite, c'est-à-dire qu'il faudra refroidir plus lentement le lingot pour obtenir une structure ferrito-perlitique.

[0020] Chacune des figures 5 et 6 montre trois courbes de refroidissement depuis une température austénitique, correspondant à trois vitesses de refroidissement : rapide (courbe C1), moyenne (courbe C2), lente (courbe C3).

[0021] Au cours du refroidissement, la température commence à décroître depuis une température austénitique. A l'air, pour les diamètres concernés dans notre cas, les vitesses de refroidissement de la surface et du cœur du lingot sont très proches. La seule différence vient du fait que la température en surface est plus faible que celle du cœur car la surface a été la première à se refroidir par rapport au cœur.

[0022] Dans le cas des refroidissements plus rapide qu'un refroidissement rapide (courbe C1) (figures 5 et 6), les transformations ferrito-perlitiques ne se font pas.

[0023] Dans le cas d'un refroidissement rapide selon la courbe C1, les transformations ne sont que partielles, uniquement dans les dendrites (Figure 5).

[0024] Dans le cas d'un refroidissement moyen selon la courbe C2, les transformations ne sont que partielles dans les espaces interdendritiques 20 (Figure 6) et quasi-complètes dans les dendrites 10 (Figure 5).

[0025] Dans le cas d'un refroidissement lent selon la courbe C3 et de refroidissements encore plus lents, les trans-

formations sont quasiment complètes à la fois dans les espaces interdendritiques 20 et dans les dendrites 10.

[0026] Dans le cas de refroidissements rapide (C1) ou moyen (C2), il y a cohabitation plus ou moins marquée entre des régions ferritiques et des régions austénitiques.

[0027] En effet, une fois la matière solidifiée, les dendrites 10 se transforment en premier en structures ferritiques au cours du refroidissement (en traversant les courbes D et F de la figure 5). Tandis que les régions interdendritiques 20 soit ne se transforment pas (cas du refroidissement rapide selon la courbe C1) soit se transforment ultérieurement, en tout ou partie (cas des refroidissements moyen selon la courbe C2 ou lent selon la courbe C3), à des températures inférieures (voir figure 6).

[0028] Les régions interdendritiques 20 conservent donc plus longtemps une structure austénitique.

[0029] Durant ce refroidissement à l'état solide, localement, il y a une hétérogénéité structurale avec cohabitation de microstructure austénitique et de type ferritique. Dans ces conditions, les éléments légers (H, N, O), qui sont davantage solubles dans l'austénite que dans les structures ferritiques, ont donc tendance à se concentrer dans les régions interdendritiques 20. Cette concentration est augmentée par la teneur plus élevée en éléments gammagènes dans les régions interdendritiques 20. Aux températures inférieures à 300°C, les éléments légers ne diffusent plus qu'à des vitesses extrêmement faibles et restent piégés dans leur région. Après transformation en structure ferritique, totale à partielle, des zones interdendritiques 20, la limite de solubilité de ces phases gazeuses est atteinte dans certaines conditions de concentration et ces phases gazeuses forment des poches de gaz (ou d'une substance dans un état physique permettant une grande malléabilité et incompressibilité).

[0030] Pendant la phase de refroidissement, plus le lingot en sortie d'ESR (ou le lingot ultérieurement déformé) a un diamètre important (ou, plus généralement, plus la dimension maximale du lingot est importante) ou plus la vitesse de refroidissement du lingot est faible, plus les éléments légers sont aptes à diffuser des dendrites 10 de structure ferritique vers les régions interdendritiques 20 de structure tout ou partie austénitique et à s'y concentrer pendant la période de cohabitation des structures ferritiques et austénitiques. Le risque que la solubilité en ces éléments légers soit dépassée localement dans les régions interdendritiques est accentué. Lorsque la concentration en éléments légers dépasse cette

solubilité, il apparaît alors au sein de l'acier des poches gazeuses microscopiques contenant ces éléments légers.

[0031] De plus, durant la fin de refroidissement, l'austénite des régions interdendritiques a tendance à se transformer localement en martensite lorsque la température de l'acier passe en dessous de la température de transformation martensitique M_s , qui se situe légèrement au dessus de la température ambiante (Figures 5 et 6). Or la martensite a un seuil de solubilité en éléments légers encore plus faible que les autres structures métallurgiques et que l'austénite. Il apparaît donc davantage de phases gazeuses microscopiques au sein de l'acier durant cette transformation martensitique.

[0032] Au cours des déformations ultérieures que subit l'acier durant des mises en forme à chaud (par exemple forgeage), ces phases s'aplatissent en forme de feuille.

[0033] Sous une sollicitation en fatigue, ces feuilles agissent comme des sites de concentration de contraintes, qui sont responsables de l'amorce prématurée de fissures en réduisant l'énergie nécessaire à l'amorçage de fissures. Il se produit ainsi une ruine prématurée de l'acier, qui correspond aux valeurs basses des résultats de tenue en fatigue.

[0034] Ces conclusions sont corroborées par les observations des inventeurs, comme le montre la photographie au microscope électronique de la figure 4.

[0035] Sur cette photographie d'une surface de fracture d'un acier martensitique inoxydable, on distingue une zone sensiblement globulaire P d'où rayonnent des fissures F. Cette zone P l'empreinte de la phase gazeuse constituée des éléments légers, et qui est à l'origine de la formation de ces fissures F qui, en se propageant et en s'agglomérant, ont créé une zone de fracture macroscopique.

[0036] Les inventeurs ont réalisé des essais sur des aciers martensitiques inoxydables, et ont trouvé que lorsqu'on effectue sur ces aciers un traitement thermique de précaution selon l'invention, pendant le refroidissement du lingot immédiatement après la sortie du creuset ESR, ainsi qu'immédiatement après chacun des cycles thermiques austénitiques à une température à l'état austénitique (pouvant comprendre une mise en forme à chaud) réalisés ultérieurement à la refusion ESR, les résultats en fatigue sont améliorés. Un tel traitement thermique de précaution est décrit ci-dessous, correspondant à un premier mode de réalisation de l'invention.

[0037] Selon le premier mode de réalisation de l'invention, le lingot est, durant son refroidissement en sortie du cycle thermique austénitique, ou après sa sortie du creuset ESR et avant que la température de la peau du lingot soit inférieure à la température de début de transformation martensitique M_s , placé et maintenu dans un four dont la température, dite température de maintien, est comprise entre les températures de début et de fin de transformation ferrito-perlitique au refroidissement, Ar1 et Ar3 ("nez ferrito-perlitique", région à droite de la courbe F, figures 5 et 6), pendant au moins un temps de maintien t , dès que la température du point le plus froid du lingot a atteint la température de maintien. Ce temps est supérieur à (par exemple au moins égal à deux fois) la durée nécessaire pour transformer le plus complètement possible l'austénite en structure ferrito-perlitique à cette température de maintien.

[0038] Les mécanismes sont illustrés par les schémas des figures 5 et 6, et en particulier par les courbes de refroidissement C1, C2, et C3, déjà discutées ci-dessus. Ces courbes de refroidissement montrent l'évolution moyenne de

la température du lingot (surface et cœur) pour différentes épaisseurs croissantes. Cette température commence à décroître depuis une température austénitique. Avant que les régions austénitiques ne se transforment en martensite, c'est-à-dire avant que la température en peau du lingot ne devienne inférieure à Ms, on place puis on maintient ce lingot dans un four. La courbe de refroidissement devient donc horizontale (courbe 4 en figure 5 qui correspond au traitement selon l'invention).

[0039] Lorsque la transformation ferrito-perlitique est complète (la courbe 4 pénètre dans la région FP à droite de la courbe F), on laisse le lingot refroidir jusqu'à température ambiante.

[0040] Une fois à température ambiante, il est possible de déposer le lingot sur n'importe quelle surface, par exemple au sol. Le fait de pouvoir déposer ainsi le lingot à un moment de la fabrication permet d'accroître considérablement la flexibilité dans les ateliers de fabrication pour améliorer la logistique et les coûts.

[0041] Durant le refroidissement depuis la température austénitique, la température du lingot est la plupart du temps supérieure à 300°C, ce qui favorise la diffusion des éléments légers au sein du lingot. Au moment où la température en surface du lingot redevient supérieure à celle au cœur du lingot, un dégazage se produit dans le lingot, ce qui, avantageusement, y réduit la teneur en éléments gazeux.

[0042] Les inventeurs ont expérimentalement trouvé que lorsqu'on réalise, durant chaque refroidissement suivant un cycle thermique austénitique, et durant le refroidissement après sa sortie du creuset ESR, un traitement thermique de précaution sur le lingot tel que décrit ci-dessus, on diminue la formation de phases gazeuses d'éléments légers au sein du lingot.

[0043] En effet, il ne subsiste plus de variation de concentration en éléments légers (H, N, O) d'une zone à l'autre du lingot, et donc il y a moins de risque de dépasser la solubilité de ces phases dans une zone donnée du lingot. Par conséquent il ne se crée pas de concentration préférentielle d'éléments légers dans telle ou telle zone.

[0044] Après le traitement thermique de précaution selon le premier mode de réalisation de l'invention, il est possible de faire subir au lingot un ou plusieurs cycles austénitiques.

[0045] Un autre traitement thermique de précaution est décrit ci-dessous, correspondant à un second mode de réalisation de l'invention.

[0046] Selon le second mode de réalisation de l'invention, au cours du refroidissement depuis une température austénitique (température supérieure à la température de fin de transformation austénitique en chauffage Ac3), le lingot est placé, avant que sa température minimale (normalement la température de peau) ne soit inférieure à la température de début de transformation martensitique Ms, dans un four dont la température est supérieure à la température Ac3. On est dans le cas où il est prévu un cycle thermique austénitique ultérieur à une température supérieure à Ac3 juste après le refroidissement suivant un cycle austénitique antérieur ou suivant le procédé ESR). Le lingot est alors maintenu dans ce four au moins le temps nécessaire pour que la partie la plus froide du lingot devienne supérieure à Ac3, le lingot étant ensuite immédiatement soumis au cycle thermique austénitique ultérieur. La courbe 5 en figure 5 correspond à ce traitement selon l'invention.

[0047] Si, après ce cycle thermique austénitique ultérieur, on réalise un ou plusieurs autres cycles thermiques austénitiques, le maintien dans le four du lingot tel que décrit ci-dessus entre deux cycles thermiques austénitiques successifs est effectué.

[0048] En effet, les inventeurs ont expérimentalement trouvé que lorsqu'on fait en sorte que la température minimale du lingot entre deux cycles thermiques austénitiques ne devienne pas inférieure à la température Ms de début de transformation martensitique, on diminue la formation de phases gazeuses d'éléments légers au sein du lingot.

[0049] En effet, on reste alors, au sein du lingot, toujours homogène en structure austénitique, homogène en concentration en éléments légers, et par conséquent le risque de dépasser le niveau de solubilité des phases gazeuses dans une zone donnée du lingot est constant, et est moindre.

[0050] De plus, durant ce refroidissement depuis la température austénitique, la température du lingot est la plupart du temps supérieure à 300°C, ce qui la diffusion des éléments légers au sein du lingot. Au moment où la température en surface du lingot redevient supérieure ou égale à celle au cœur du lingot, un dégazage se produit dans le lingot, ce qui, avantageusement, y réduit la teneur en éléments gazeux.

[0051] De plus, aux températures austénitiques, par diffusion des éléments d'alliage des zones à forte concentration vers les zones à faibles concentrations, on permet une réduction de l'intensité des ségrégations en éléments alphas dans les dendrites 10, et une réduction de l'intensité des ségrégations en éléments gammagènes dans les régions interdendritiques 20. La réduction de l'intensité des ségrégations en ces éléments gammagènes réduit par conséquent la différence de solubilité des dendrites 10 et régions interdendritiques 20 en éléments légers (H, N, O), permettant une meilleure homogénéité en terme de structure (moins de cohabitation de structures austénitiques et ferritiques) et de composition chimique y compris les éléments légers.

[0052] On entend par "intensité d'une ségrégation" d'un élément l'écart entre la concentration de cet élément dans une zone où cette concentration est minimale, et la concentration de cet élément dans une zone où cette concentration est maximale.

[0053] Après le dernier cycle thermique austénitique, on maintient le lingot dans le nez de transformation ferrito-

perlitique pendant une durée suffisante pour obtenir une transformation ferrito-perlitique quasi-complète, en conformité avec le premier mode de réalisation de l'invention, ce qui permet de déposer le lingot à température ambiante.

[0054] Par exemple, dans le cas d'un acier martensitique inoxydable Z12CNDV12 (norme AFNOR) utilisé par les inventeurs dans les essais, le nez de transformation ferrito-perlitique se situe dans la bande de température T entre 550°C et 770°C. Les températures T comprises entre 650°C et 750°C sont optimales, et le lingot doit y être maintenu pendant un temps t variant entre 10 heures et 100 heures. Pour les températures comprises d'une part entre 550°C et 650°C, et d'autre part entre 750°C et 770°C, le temps de maintien varie entre 100 et 10000h.

[0055] Pour un tel acier, la température Ms est de l'ordre de 200°C - 300°C.

[0056] Les inventeurs ont constaté que l'un des traitements thermiques de précaution contre les phases gazeuses, tel que décrit ci-dessus, était spécialement nécessaire lorsque :

- La dimension maximale du lingot avant refroidissement est inférieure à environ 910 mm ou la dimension minimale est supérieure à 1500mm, et la teneur en H du lingot avant refusion sous laitier est supérieure à 10 ppm, et
- La dimension maximale du lingot avant refroidissement est supérieure à environ 910 mm et la dimension minimale du lingot est inférieure à environ 1500 mm, et la teneur en H du lingot avant refusion sous laitier est supérieure à 3 ppm.

[0057] La dimension maximale du lingot est celle des mesures dans sa partie la plus massive, et la dimension minimale du lingot est celle des mesures dans sa partie la moins massive :

- a. immédiatement après refusion sous laitier lorsque le lingot ne subit pas de mise en forme à chaud avant son refroidissement ultérieur.
- b. Lorsque le lingot subit une mise en forme à chaud après refusion sous laitier, juste avant son refroidissement ultérieur.

[0058] De préférence le laitier est préalablement déshydraté avant son utilisation dans le creuset d'ESR. En effet, il est possible que la concentration en H dans le lingot d'acier issu de la refusion sous laitier ESR soit supérieure à la concentration en H dans ce lingot avant sa refusion sous laitier. Dans ce cas, de l'hydrogène peut passer du laitier au lingot durant le procédé d'ESR. En déshydratant préalablement le laitier, on minimise la quantité d'hydrogène présente dans le laitier, et donc on minimise la quantité d'hydrogène qui pourrait passer du laitier au lingot durant le procédé d'ESR.

[0059] Les inventeurs ont réalisés des essais sur des aciers Z12CNDV12 élaborés selon les paramètres suivants:

Essai n°1 :

- Refroidissement du lingot en sortie creuset ESR (teneur H de 8,5ppm) quand la température en peau est 250°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique (dès que la température la plus froide du lingot atteint la température d'homogénéisation) de 12h, refroidissement jusqu'à la température ambiante.
- Refroidissement après opération de refoulement diamètre entre 910 et 1500mm, quand la température en peau est de 300°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 15h, refroidissement jusqu'à température ambiante.
- Refroidissement après opération d'étirage à un diamètre inférieur à 900°C jusqu'à la température ambiante.

Essai n°2 :

- Refroidissement du lingot en sortie creuset ESR (teneur H de 7 ppm) quand la température en peau est 270°C, mise au four à 700°C et maintien métallurgique (dès que la température la plus froide du lingot atteint la température d'homogénéisation) de 24h, refroidissement jusqu'à la température ambiante.
- Refroidissement après opération de refoulement diamètre entre 910 et 1500mm, quand la température en peau est de 400°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 10h, refroidissement jusqu'à température ambiante.
- Refroidissement après opération d'étirage à un diamètre inférieur à 900°C jusqu'à la température ambiante.

Essai n°3 :

- Refroidissement du lingot en sortie creuset ESR (teneur H de 8,5ppm) quand la température en peau est 450°C, mise au four à 1150°C pour refoulement. Refroidissement après opération de refoulement diamètre entre 910 et 1500mm, quand la température en peau est de 350°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 15h, refroidissement jusqu'à température ambiante.
- Refroidissement après opération d'étirage à un diamètre inférieur à 900°C jusqu'à la température ambiante.

Essai n°4 :

- Refroidissement du lingot en sortie creuset ESR (teneur H de 12 ppm) quand la température en peau est 230°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique (dès que la température la plus froide du lingot atteint la température d'homogénéisation) de 24h, refroidissement jusqu'à la température ambiante.
- Refroidissement après opération de refoulement diamètre entre 910 et 1500mm, quand la température en peau est de 270°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 24h, refroidissement jusqu'à température ambiante.
- Refroidissement après opération d'étirage à un diamètre inférieur à 900°C quand la température en peau est de 650°C, mise au four à 1150°C pour un second étirage.
- Au refroidissement, quand la température en peau est de 320°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 15h, refroidissement jusqu'à la température ambiante. A ce stade, la mesure d'hydrogène a donné 1,9 ppm

Essai n°5:

- Refroidissement du lingot en sortie creuset ESR (teneur H de 8,5ppm) quand la température en peau est 450°C, mise au four à 1150°C pour refoulement.
- Refroidissement après opération de refoulement diamètre entre 910 et 1500mm, quand la température en peau est de 350°C, mise au four à 690°C et maintien métallurgique de 15h, refroidissement jusqu'à température ambiante.
- Refroidissement après opération d'étirage à un diamètre inférieur à 900°C jusqu'à la température ambiante.

[0060] Les résultats de ces essais sont présentés ci-dessous.

[0061] La composition des aciers Z12CNDV12 est la suivante : (norme DMD0242-20 indice E) :

C (0,10 à 0,17%) - Si (<0,30%) - Mn (0,5 à 0,9%) - Cr (11 à 12,5%) - Ni (2 à 3%) - Mo (1,50 à 2,00%) - V (0,25 à 0,40%) - N₂ (0,010 à 0,050%) - Cu (<0,5%) - S (<0,015%) - P (<0,025%), et satisfaisant le critère $4,5 \leq (Cr - 40.C - 2.Mn - 4.Ni + 6.Si + 4.Mo + 11.V - 30.N) < 9$

[0062] La température de transformation martensitique Ms mesurée est 220°C.

[0063] La quantité d'Hydrogène mesurée sur les lingots avant refusion sous laitier varie de 3,5 à 8,5ppm.

[0064] La figure 1 montre qualitativement les améliorations apportées par le procédé selon l'invention. On obtient expérimentalement la valeur du nombre N de cycles à rupture nécessaire pour rompre une éprouvette en acier soumise à une sollicitation cyclique en traction en fonction de la pseudo contrainte alternée C (il s'agit de la contrainte subie par l'éprouvette sous déformation imposée, selon la norme DMC0401 de Snecma utilisée pour ces essais).

[0065] Une telle sollicitation cyclique est représentée schématiquement en figure 2. La période T représente un cycle. La contrainte évolue entre une valeur maximale C_{max} et une valeur minimale C_{min}.

[0066] En testant en fatigue un nombre statistiquement suffisant d'éprouvettes, les inventeurs ont obtenu des points N=f(C) à partir desquels ils ont tracé une courbe statistique moyenne C-N (contrainte C en fonction du nombre N de cycles de fatigue). Les écarts types sur les contraintes sont ensuite calculés pour un nombre de cycle donné.

[0067] Sur la figure 1, la première courbe 15 (en trait fin) est (schématiquement) la courbe moyenne obtenue pour un acier élaboré selon l'art antérieur. Cette première courbe moyenne C-N est entourée par deux courbes 16 et 14 en trait fin pointillé. Ces courbes 16 et 14 sont situées respectivement à une distance de $+3\sigma_1$ et $-3\sigma_1$ de la première courbe 15, σ_1 étant l'écart-type de la distribution des points expérimentaux obtenus lors de ces essais en fatigue, et $\pm 3\sigma_1$ correspond en statistique à un intervalle de confiance de 99,7%. La distance entre ces deux courbes 14 et 16 en trait pointillé est donc une mesure de la dispersion des résultats. La courbe 14 est le facteur limitant pour le dimensionnement d'une pièce.

[0068] Sur la figure 1, la deuxième courbe 25 (en trait épais) est (schématiquement) la courbe moyenne obtenue à partir des résultats d'essais en fatigue effectués sur un acier élaboré selon l'invention sous une sollicitation selon la figure 2. Cette deuxième courbe moyenne C-N est entourée par deux courbes 26 et 24 en trait épais pointillé, situées respectivement à une distance de $+3\sigma_2$ et $-3\sigma_2$ de la deuxième courbe 25, σ_2 étant l'écart-type de la distribution des points expérimentaux obtenus lors de ces essais en fatigue. La courbe 24 est le facteur limitant pour le dimensionnement d'une pièce.

[0069] On note que la deuxième courbe 25 est située au dessus de la première courbe 15, ce qui signifie que sous une sollicitation en fatigue à un niveau de contrainte C, les éprouvettes en acier élaboré selon l'invention se rompent en moyenne à un nombre N de cycles plus élevé que celui où les éprouvettes en acier selon l'art antérieur se rompent.

[0070] De plus, la distance entre les deux courbes 26 et 24 en trait épais pointillé est plus faible que la distance entre les deux courbes 16 et 14 en trait fin pointillé, ce qui signifie que la dispersion en tenue à la fatigue de l'acier élaboré selon l'invention est plus faible que celle d'un acier selon l'art antérieur.

[0071] La figure 1 illustre les résultats expérimentaux résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0072] Le tableau 1 donne les résultats pour une sollicitation en fatigue oligocyclique selon la figure 2 avec une contrainte $C_{\min}$ nulle, à une température de 250°C, à $N = 20\,000$ cycles, et $N = 50\,000$ cycles. Une fatigue oligocyclique signifie que la fréquence de sollicitation est de l'ordre de 1 Hz (la fréquence étant définie comme le nombre de périodes T par seconde).

Tableau 1

Conditions d'essai en fatigue oligocyclique		Acier selon l'art antérieur		Acier élaboré selon l'invention	
N	Température	$C_{\min}$	Dispersion	$C_{\min}$	Dispersion
$2 \cdot 10^5$	200°C	100%=M	120% M	130% M	44% M
$5 \cdot 10^4$	400°C	100%=M	143% M	130% M	90% M

[0073] On note que pour une valeur donnée du nombre N de cycles, la valeur minimale de contrainte en fatigue nécessaire pour rompre un acier selon l'invention est supérieure à la valeur minimale M de contrainte en fatigue (fixée à 100%) nécessaire pour rompre un acier selon l'art antérieur. La dispersion ($\approx 6 \sigma$) des résultats à ce nombre N de cycles pour un acier selon l'invention est inférieure à la dispersion des résultats pour un acier selon l'art antérieur (dispersions exprimées en pourcentage de la valeur minimale M).

[0074] Avantagusement, la teneur en carbone de l'acier martensitique inoxydable est inférieure à la teneur en carbone en dessous de laquelle l'acier est hypoeutectoïde, par exemple une teneur de 0,49%. En effet, une telle teneur faible en carbone permet une meilleure diffusion des éléments d'alliage et un abaissement des températures de remise en solution des carbures primaires ou nobles, ce qui entraîne une meilleure homogénéisation.

[0075] Par exemple, l'acier martensitique a, avant sa refusion sous laitier, été élaboré à l'air.

[0076] Le premier mode de réalisation selon l'invention peut également s'appliquer au lingot pendant son refroidissement en sortie du creuset ESR le lingot n'étant ensuite soumis à aucun cycle thermique austénitique.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable comportant une étape de refusion sous laitier d'un lingot dudit acier puis une étape de refroidissement dudit lingot puis au moins un cycle thermique austénitique consistant en un chauffage dudit lingot au dessus de sa température austénitique suivi d'une étape de refroidissement, **caractérisé en ce que** durant chacune desdites étapes de refroidissement :

- Si ladite étape de refroidissement n'est pas suivie d'un cycle thermique austénitique, ledit lingot est maintenu à une température de maintien comprise dans le nez de transformation ferrito-perlitique pendant un temps de maintien supérieur à la durée nécessaire pour transformer le plus complètement possible l'austénite en structure ferrito-perlitique dans ce lingot à ladite température de maintien, ledit lingot étant maintenu à cette température de maintien dès que la température du point le plus froid du lingot a atteint la température de maintien,

- Si ladite étape de refroidissement est suivie d'un cycle thermique austénitique, ledit lingot est, avant que sa température minimale ne soit inférieure à la température de début de transformation martensitique M_s , soit maintenu, pendant toute la durée entre ces deux cycles thermiques austénitiques, à une température supérieure à la température de fin de transformation austénitique en chauffage A_{c3} , soit maintenu à ladite température de maintien comprise dans le nez de transformation ferrito-perlitique comme ci-dessus.

2. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il est** effectué sur ledit acier dans l'un des cas suivants :

- La dimension maximale dudit lingot avant refroidissement est inférieure à environ 910 mm ou la dimension minimale est supérieure à 1500mm, et la teneur en H du lingot avant refusion sous laitier est supérieure à 10 ppm,
- La dimension maximale dudit lingot avant refroidissement est supérieure à environ 910 mm et la dimension minimale du lingot est inférieure à environ 1500 mm, et la teneur en H du lingot avant refusion sous laitier est supérieure à 3 ppm.

3. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le laitier utilisé dans ladite étape de refusion a été préalablement déshydraté.

4. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la teneur en carbone dudit acier est inférieure à la teneur en carbone en dessous de laquelle l'acier est hypoeutectoïde.
5. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le maintien dudit lingot à une température s'effectue en le plaçant dans un four.
6. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le lingot est placé dans un four avant que la température de la peau du lingot soit inférieure à la fin de transformation ferrito-perlitique en refroidissement Ar1.
7. Procédé de fabrication d'un acier martensitique inoxydable comportant une étape de refusion sous laitier d'un lingot dudit acier puis une étape de refroidissement dudit lingot, **caractérisé en ce que** durant ladite étape de refroidissement ledit lingot est maintenu à une température de maintien comprise dans le nez de transformation ferrito-perlitique pendant un temps de maintien supérieur à la durée nécessaire pour transformer le plus complètement possible l'austénite en structure ferrito-perlitique dans ce lingot à ladite température de maintien, ledit lingot étant maintenu à cette température de maintien dès que la température du point le plus froid du lingot a atteint la température de maintien, le lingot ne subissant pas de cycle thermique austénitique après ladite étape de refusion sous laitier.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls, das einen Schritt des Elektroschlacke-Umschmelzens eines Blocks des Stahls, dann einen Schritt der Abkühlung des Blocks, dann mindestens einen austenitischen Wärmezyklus, der aus einer Erwärmung des Blocks über seine austenitische Temperatur besteht, gefolgt von einem Schritt der Abkühlung, beinhaltet, **dadurch gekennzeichnet, dass** während jedes der Schritte der Abkühlung:
 - wenn dem Schritt der Abkühlung kein austenitischer Wärmezyklus folgt, der Block bei einer Haltetemperatur, die in der ferritisch-perlitischen Umwandlungsnase enthalten ist, während einer Haltezeit gehalten wird, die größer als die Dauer ist, die erforderlich ist, um den Austeniten so vollständig wie möglich in eine ferritisch-perlitische Struktur in diesem Block bei der Haltetemperatur umzuwandeln, wobei der Block bei dieser Haltetemperatur gehalten wird, sobald die Temperatur des kältesten Punktes des Blocks die Haltetemperatur erreicht hat,
 - wenn dem Schritt der Abkühlung ein austenitischer Wärmezyklus folgt, der Block, bevor seine Mindesttemperatur niedriger als die Anfangstemperatur der martensitischen Umwandlung Ms ist, während der gesamten Dauer zwischen diesen zwei austenitischen Wärmezyklen bei einer Temperatur gehalten wird, die höher als die Endtemperatur der austenitischen Umwandlung bei Erwärmung Ac3 ist, und bei der Haltetemperatur gehalten wird, die in der ferritisch-perlitischen Umwandlungsnase wie vorstehend hierin enthalten ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mit dem Stahl in einem der folgenden Fälle umgesetzt wird:
 - die Höchstabmessung des Blocks vor der Abkühlung ist kleiner als ungefähr 910 mm oder die Mindestabmessung ist größer als 1500 mm und der Gehalt H des Blocks vor dem Elektroschlacke-Umschmelzen ist größer als 10 ppm,
 - die Höchstabmessung des Blocks vor der Abkühlung ist größer als ungefähr 910 mm und die Mindestabmessung des Blocks ist kleiner als ungefähr 1500 mm und der Gehalt H des Blocks vor dem Elektroschlacke-Umschmelzen ist größer als 3 ppm.
3. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schlacke, die in dem Schritt des Umschmelzens verwendet wird, zuvor dehydriert worden ist.
4. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Kohlenstoff des Stahls kleiner als der Gehalt an Kohlenstoff ist, unter dem der Stahl untereutektoidisch ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Halten des Blocks bei einer Temperatur durchgeführt wird, indem er in einem Ofen

platziert wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Block in einem Ofen platziert wird, bevor die Temperatur der Haut des Blocks am Ende der ferritisch-perlitischen Umwandlung der Abkühlung Ar1 kleiner ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stahls, das einen Schritt des Elektroschlacke-Umschmelzens eines Blocks des Stahls und dann einen Schritt der Abkühlung des Blocks beinhaltet, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Block während des Schrittes der Abkühlung bei einer Haltetemperatur, die in der ferritisch-perlitischen Umwandlungsnase enthalten ist, während einer Haltezeit gehalten wird, die größer als die Dauer ist, die erforderlich ist, um den Austeniten so vollständig wie möglich in eine ferritisch-perlitische Struktur in diesem Block bei der Haltetemperatur umzuwandeln, wobei der Block bei dieser Haltetemperatur gehalten wird, sobald die Temperatur des kältesten Punktes des Blocks die Haltetemperatur erreicht hat, wobei der Block nach dem Schritt des Elektroschlacke-Umschmelzens nicht dem austenitischen Wärmezyklus unterzogen wird.

Claims

1. A method of fabricating a stainless martensitic steel, comprising a step of electroslag remelting of an ingot of said steel then a step of cooling said ingot, then at least one austenitic thermal cycle consisting in heating said ingot above its austenitic temperature followed by a cooling step, **characterized in that** during each of said cooling steps:
 - if said cooling step is not followed by an austenitic thermal cycle, said ingot is held at a holding temperature included in the ferritic-pearlitic transformation nose for a hold time that is longer than the period necessary to transform the austenite into a ferritic-pearlitic structure in said ingot as completely as possible at said holding temperature, said ingot being held at said holding temperature as soon as the temperature of the coolest point of the ingot has reached the holding temperature;
 - if the cooling step is followed by an austenitic thermal cycle, before its minimum temperature falls below the martensitic transformation start temperature Ms, said ingot is either held throughout the period between said two austenitic thermal cycles at a temperature above the austenitic transformation completion temperature on heating, Ac3, or held at said holding temperature included in the ferritic-pearlitic transformation nose as above.
2. A method of fabricating a stainless martensitic steel according to claim 1, **characterized in that** it is carried out on said steel in one of the following circumstances:
 - the maximum dimension of said ingot before cooling is less than approximately 910 mm or the minimum dimension is more than 1500 mm, and the H content of the ingot before electroslag remelting is more than 10 ppm; and
 - the maximum dimension of said ingot before cooling is more than approximately 910 mm and the minimum dimension of the ingot is less than approximately 1500 mm, and the H content of the ingot before electroslag remelting is more than 3 ppm.
3. A method of fabricating a stainless martensitic steel according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the slag used in said remelting step has been dehydrated in advance.
4. A method of fabricating a stainless martensitic steel according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the carbon content of said steel is less than the carbon content below which the steel is hypoeutectoid.
5. A method of fabricating a stainless martensitic steel according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** said ingot is held at temperature by placing it in a furnace.
6. A method of fabricating a stainless martensitic steel according to claim 5, **characterized in that** the ingot is placed in a furnace before the temperature of the ingot skin falls below the ferritic-pearlitic completion temperature on cooling, Ar1.
7. A method of fabricating a stainless martensitic steel, comprising a step of electroslag remelting of an ingot of said steel then a step of cooling said ingot, **characterized in that** during said cooling step, said ingot is held at a holding temperature included in the ferritic-pearlitic transformation nose for a hold time that is longer than the period necessary

EP 2 488 671 B1

to transform the austenite into a ferritic-pearlitic structure in said ingot at said holding temperature as completely as possible, said ingot being held at said holding temperature as soon as the temperature of the coolest point of the ingot has reached the holding temperature, the ingot not undergoing an austenitic thermal cycle after said electroslag remelting step.

5

10

15

20

25

30

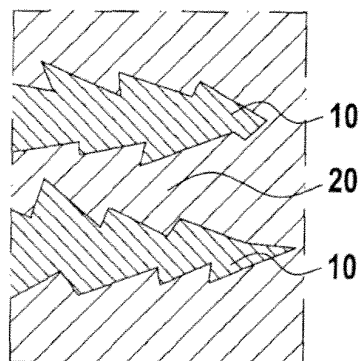
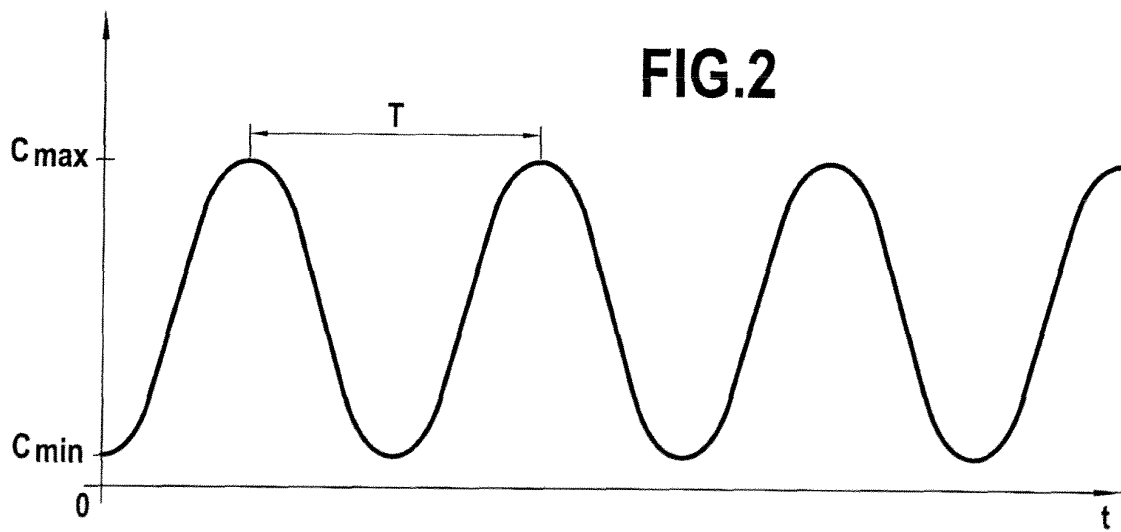
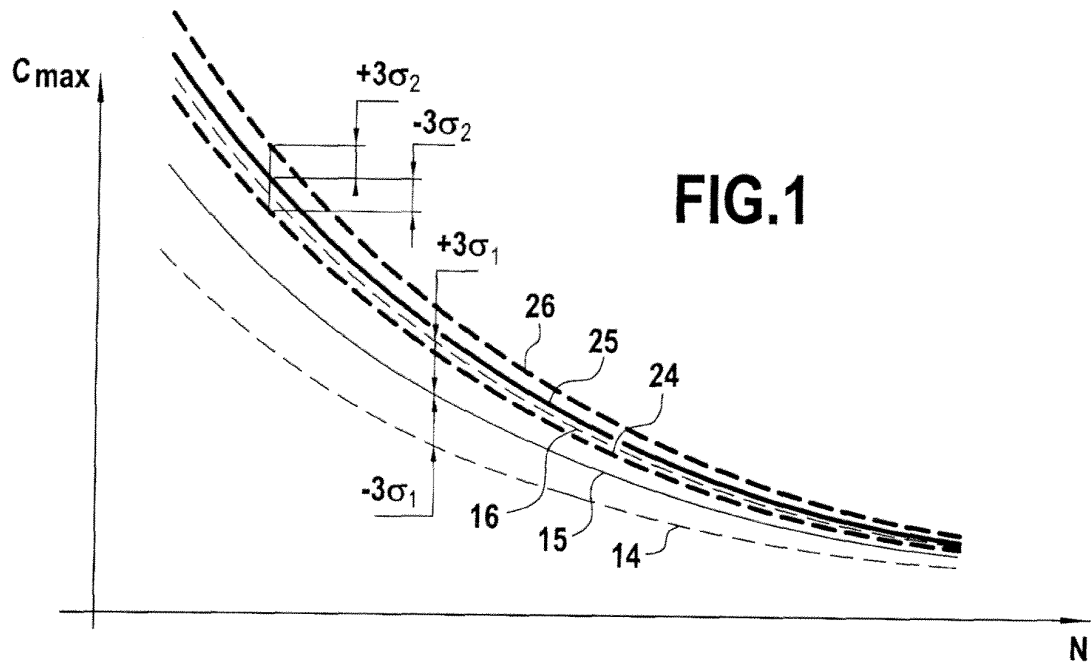
35

40

45

50

55



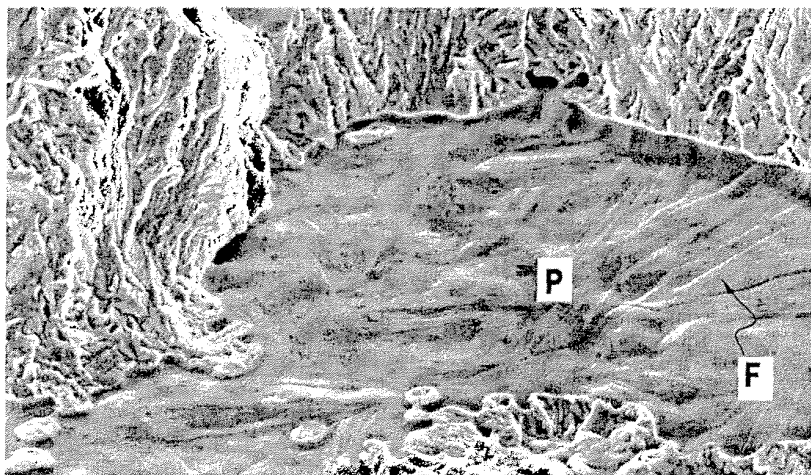


FIG.4

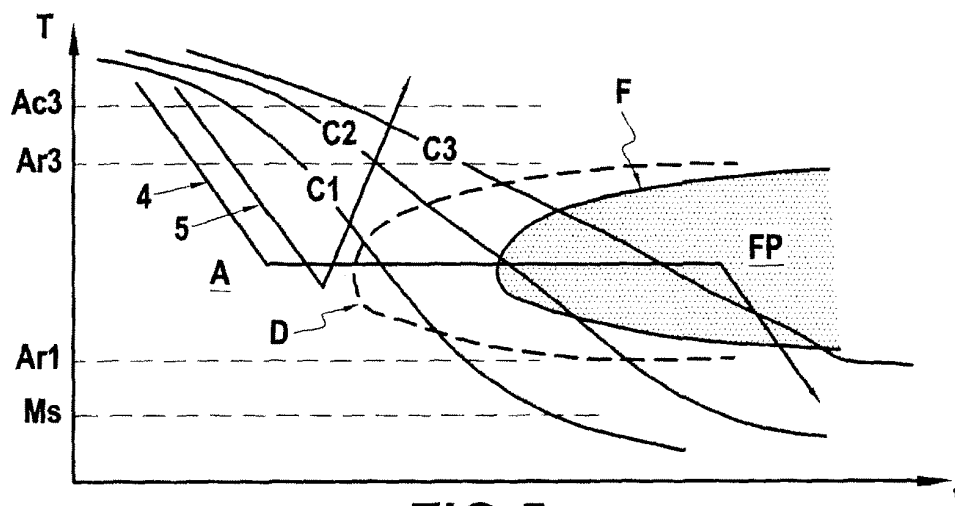


FIG.5

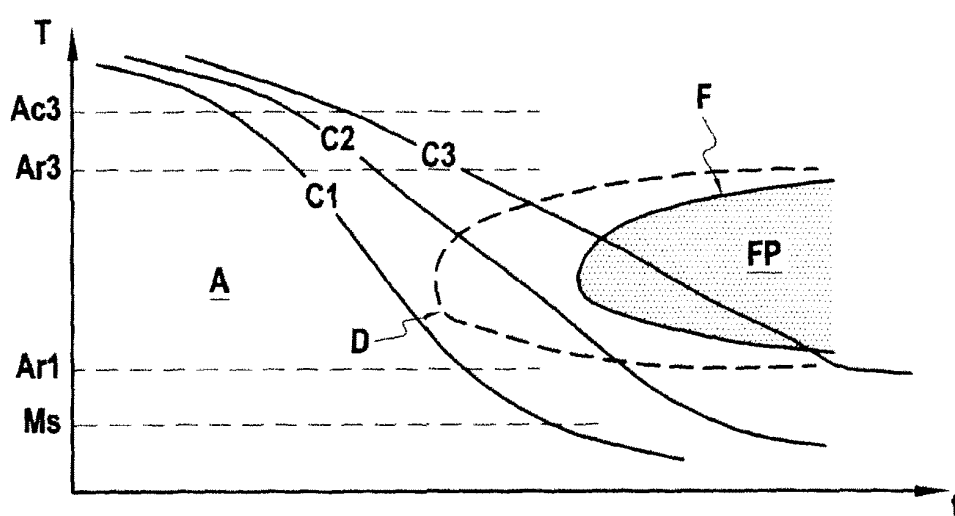


FIG.6

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

- JP 2001262286 A [0001]
- WO 0140526 A [0001]