



(11) **EP 2 047 926 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
15.04.2009 Bulletin 2009/16

(51) Int Cl.:
B22D 11/108 (2006.01) **B22D 11/11** (2006.01)
C21C 7/00 (2006.01) **C22C 38/18** (2006.01)
C22C 38/24 (2006.01) **C22C 38/28** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07291236.3**

(22) Date de dépôt: **10.10.2007**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK RS

(71) Demandeur: **UGINE & ALZ FRANCE**
93200 Saint Denis (FR)

(72) Inventeurs:
• **Damasse, Jean-Michel**
62400 BETHUNE (FR)
• **Naveau, Paul**
4432 Alleur (BE)

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie**
ARCELOR France
Arcelor Research Intellectual Property
5 Rue Luigi Cherubini
93212 La Plaine Saint-Denis Cedex (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'aciers inoxydables comportant de fins carbonitrures, et produit obtenu à partir de ce procédé**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un demi-produit en acier inoxydable stabilisé comportant une étape de coulée au moyen d'une busette à jet creux disposée entre un panier répartiteur et une lingotière de coulée continue. La busette comprend dans sa partie supérieure un organe répartiteur permettant de dévier le métal liquide arrivant à l'entrée de la busette, définissant ainsi un volume intérieur sans métal liquide dans le jet creux. On approvisionne, sous forme de métal liquide dans un panier répartiteur, un acier inoxydable non

stabilisé ne contenant pas de précipités de nitrures, de carbures et de carbonitrures. On coule le métal liquide au moyen de la busette en effectuant simultanément une addition de poudre métallique dans un volume intérieur du jet creux. La poudre métallique contient un ou plusieurs éléments permettant la stabilisation de l'acier inoxydable, l'addition étant réalisée à une température comprise entre $T_{\text{liquidus}} + 10^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{liquidus}} + 40^{\circ}\text{C}$. On solidifie enfin le demi-produit.

EP 2 047 926 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de fabrication d'aciers inoxydables stabilisés permettant d'obtenir de façon économique une dispersion très fine de carbonitrides après solidification, avec un risque minimisé de bouchage de busette lors de la coulée.

[0002] L'invention concerne également des aciers inoxydables stabilisés, coulés en continu, présentant une dispersion très fine de carbonitrides répartis de façon homogène. Pour stabiliser ces aciers inoxydables, on procède à des additions d'éléments stabilisants, en poche. On sait en effet qu'une précipitation éventuelle de carbures de chrome aux joints de grains peut conduire à un appauvrissement local en chrome et donc à une sensibilisation à la corrosion intergranulaire. Des éléments tels que le titane, le zirconium, le niobium, le vanadium qui forment des carbures, nitrures ou carbonitrides plus stables que les carbures de chrome, sont donc utilisés comme éléments stabilisants pour fixer le carbone et l'azote.

[0003] Les additions de titane ou de ferro-titane en poche se font par exemple sous forme de fil fourré ou d'éponge. Il existe cependant des inconvénients à ces additions précoces, c'est à dire au stade de la poche :

- compte tenu du délai s'écoulant entre les additions et la solidification en lingotière, une partie des précipités a le temps de coalescer et de s'agglomérer au sein du métal liquide, conduisant à un accroissement de la taille moyenne des précipités et à la présence de certains précipités de taille plus importante. Ceci a une influence néfaste sur les propriétés mécaniques car l'amorçage de l'endommagement intervient en premier lieu sur les précipités de plus grande taille. De plus, certains agglomérats de précipités peuvent se retrouver sur la peau des demi-produits après coulée et entraîner des défauts de surface qui doivent être éliminés par des traitements mécaniques coûteux.
- Par ailleurs, une oxydation partielle des éléments stabilisants peut intervenir et un certain nombre de précipités a le temps de décanter, ce qui diminue notablement le rendement des additions de ces éléments.

[0004] Il est envisagé de stabiliser les aciers inoxydables au stade de la coulée continue. La coulée continue d'acier est un procédé bien connu : celui-ci consiste à couler à partir d'une poche, un métal liquide dans un panier répartiteur destiné à réguler le débit puis, à partir de ce dernier, d'effectuer une coulée dans la partie supérieure d'une lingotière en cuivre sans fond refroidie à l'eau et animée d'un mouvement vertical alternatif. On extrait au moyen de rouleaux le demi-produit solidifié de la partie inférieure de la lingotière.

[0005] L'acier liquide est introduit dans la lingotière au moyen d'un conduit tubulaire appelé busette disposé entre le répartiteur et la lingotière.

[0006] On a ainsi proposé un dispositif de coulée permettant des additions au stade de la lingotière, décrit dans le brevet EP269180 du Centre de Recherches Métallurgiques : le métal liquide est coulé sur le sommet d'un dôme en matériau réfractaire d'un organe répartiteur. La forme de ce dôme provoque un écoulement du métal vers sa périphérie, l'écoulement étant dévié vers la paroi interne de la busette ou d'un organe tubulaire vertical intermédiaire. On crée ainsi, dans la partie centrale de la busette sous l'organe répartiteur, un volume sans métal liquide au sein duquel il est possible d'effectuer des additions par un canal d'injection. Le dispositif ainsi décrit porte le nom de busette à jet creux ou « Hollow Jet Nozzle ».

[0007] Utilisant ce dispositif, le brevet BE1014063 décrit un procédé d'addition de poudres métalliques pour former des oxydes lors de la solidification. Dans ce but, on coule un acier présentant un taux d'oxygène dissous (O_2) donné à partir du répartiteur vers la lingotière, on effectue une addition (M) de poudre métallique, on contrôle le rapport M/O_2 et on mélange la poudre au métal liquide de façon à former des oxydes métalliques.

[0008] Même si la formation de ces oxydes peut jouer un rôle favorable en augmentant la fraction de zone équiaxe sur le demi-produit solidifié, ce procédé ne permet cependant pas d'apporter une réponse à la stabilisation des aciers inoxydables puisqu'il ne concerne pas le piégeage du carbone et de l'azote. L'application d'un tel procédé aux aciers inoxydables n'est d'ailleurs pas mentionnée dans ce brevet.

[0009] Le brevet WO2006096942 décrit une addition de nanoparticules de céramique technique au sein d'une busette à jet creux. Ces particules de céramique peuvent être des oxydes, nitrures, carbures, borures, siliciures. Ces particules sont caractérisées par une grande stabilité thermique, si bien qu'aucune réaction n'intervient pratiquement entre celles-ci et le métal liquide. Ce procédé est cependant difficile à mettre en oeuvre en raison d'une agglomération des nanoparticules qui ont tendance à former des particules de plus grande taille provoquant éventuellement les défauts mentionnés ci-dessus. Là encore, l'application d'une telle technique aux aciers inoxydables n'est pas mentionnée dans le brevet.

[0010] Le but de l'invention est de proposer un procédé pour la fabrication d'aciers inoxydables stabilisés présentant une dispersion fine et régulière de nitrures et/ou de carbonitrides. On cherche en particulier à obtenir un grand nombre de fins précipités, de taille inférieure à 2,5 micromètres, tout en limitant le nombre de précipités grossiers de taille supérieure à 10 micromètres.

[0011] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé présentant une meilleure efficacité concernant le rendement des additions d'éléments stabilisants, comparés aux procédés d'addition en poche.

[0012] Un autre but de l'invention est de disposer d'un procédé permettant de minimiser le risque de bouchage de busettes en coulée continue d'aciers inoxydables.

[0013] Un autre but de l'invention est de disposer de demi-produits d'aciers inoxydables présentant une structure de solidification équiaxe à l'issue de la coulée continue, même sans mise en oeuvre de techniques de brassage électromagnétique.

[0014] Un autre but de l'invention est de disposer de demi-produits d'aciers inoxydables présentant une bonne homogénéité sur une section transversale par rapport à la direction de coulée continue.

[0015] L'invention a ainsi pour objet un procédé de fabrication d'un demi-produit en acier inoxydable stabilisé comportant une étape de coulée au moyen d'une busette à jet creux disposée entre un panier répartiteur et une lingotière de coulée continue, la busette comprenant dans sa partie supérieure un organe répartiteur permettant de dévier le métal liquide arrivant à l'entrée de la busette, définissant ainsi un volume intérieur sans métal liquide. Le procédé est caractérisé en ce qu'on approvisionne, sous forme de métal liquide dans le panier répartiteur, un acier inoxydable non stabilisé ne contenant pas de précipités de nitrures, de carbures et de carbonitrures, puis on coule le métal liquide au moyen de la busette en effectuant simultanément une addition de poudre métallique dans le volume intérieur du jet creux, la poudre métallique contenant au moins un élément permettant la stabilisation de l'acier inoxydable, l'addition étant réalisée à une température de l'acier liquide comprise entre $T_{\text{liquidus}} + 10^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{liquidus}} + 40^{\circ}\text{C}$, et on solidifie ledit demi-produit.

[0016] L'invention a également pour objet un procédé caractérisé en ce qu'on débute la solidification du métal liquide moins de 2 secondes à partir de l'addition pour obtenir le demi-produit

[0017] L'invention a également pour objet un procédé selon l'un des modes ci-dessus caractérisé en ce que l'élément permettant la stabilisation est choisi parmi un ou plusieurs des éléments suivants : titane, niobium, zirconium, vanadium.

[0018] Préférentiellement, l'élément permettant la stabilisation est le titane, les teneurs en titane, carbone et azote de l'acier inoxydable, exprimées en pourcentage massique, satisfaisant à : $\text{Ti} \geq 0,15 + 4(\text{C} + \text{N})$

[0019] Selon un mode particulier, l'acier est un acier inoxydable ferritique, ou inoxydable austénitique, ou inoxydable martensitique ou inoxydable austéno-ferritique.

[0020] L'invention a également pour objet un demi-produit fabriqué par un procédé selon l'un des modes ci-dessus, caractérisé en ce que sa structure de solidification est totalement équiaxe.

[0021] L'invention a également pour objet un produit en acier inoxydable fabriqué à partir d'un demi-produit élaboré par un procédé selon l'un des modes ci-dessus, caractérisé en ce que l'élément permettant la stabilisation est le titane et que le nombre de précipités de nitrures ou de carbonitrures de titane de taille inférieure à 2,5 micromètres, est supérieur à $15000/\text{cm}^2$.

[0022] Le nombre de nitrures ou de carbonitrures de titane de taille supérieure à 10 micromètres, est préférentiellement inférieur à $50/\text{cm}^2$.

[0023] Selon un mode préféré, la distance moyenne interprécipités est inférieure à 15 micromètres.

[0024] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous donnée à titre d'exemple et faite en référence à la figure 1 jointe qui représente schématiquement un exemple de dispositif pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention.

[0025] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous donnée à titre d'exemple.

[0026] L'invention qui va être exposée s'adresse à une large gamme d'aciers inoxydables susceptibles d'être stabilisés par des additions de titane, de niobium ou de zirconium, de vanadium ou d'autres éléments stabilisants, ces éléments étant utilisés seuls ou en combinaison.

[0027] On met en particulier avantageusement l'invention en oeuvre dans la fabrication d'aciers inoxydables ferritiques du type X 3CrTi17, de composition selon la norme NF.EN 10.088-1 et 2 : $\text{C} < 0,050$, $\text{Si} < 1,00\%$, $\text{Mn} < 1,00\%$, $\text{P} < 0,040\%$, $\text{S} < 0,015\%$, $\text{Cr} : 16,00-18,00\%$, $\text{N} < 0,045\%$, $0,15 + 4(\text{C} + \text{N}) < \text{Ti} < 0,080\%$, les teneurs étant exprimées en pourcentage massique.

[0028] Le procédé selon l'invention est le suivant :

- On élabore au moyen d'un procédé connu en soi, un métal liquide destiné à la fabrication d'acier inoxydable ferritique, ou inoxydable austénitique, ou inoxydable martensitique ou inoxydable austéno-ferritique. Au stade de la poche, avant coulée, l'acier liquide peut faire l'objet de différentes opérations métallurgiques :
- additions complémentaires pour mise à la nuance de l'acier
- désoxydation du métal liquide
- brassage du bain par un gaz neutre de façon à assurer l'homogénéisation thermique avant coulée

[0029] A ce stade, même si le métal liquide peut éventuellement contenir une faible quantité d'élément permettant la stabilisation de l'acier inoxydable, aucune précipitation de cet élément n'intervient. L'addition principale d'élément stabilisant et sa précipitation interviennent ultérieurement, comme décrit ci-dessous.

[0030] On coule à partir de la poche vers le panier répartiteur un métal liquide contenant une teneur en azote N et en

carbone C, présents sous forme d'éléments dissous : la composition et la température du métal liquide sont telles qu'il n'existe pas de précipités de nitrures, carbures, de carbonitrures, dans ces conditions. Les teneurs en carbone et en azote permettent d'ajuster les quantités d'éléments stabilisants qui seront ajoutés ultérieurement.

[0031] La poche est coulée dans un panier répartiteur 1 comportant un fond avec un dispositif de fermeture 2 dont l'obturation plus ou moins complète permet de réguler le débit vers une busette de coulée 3. A ce stade, la température de l'acier liquide ne doit pas être trop importante. On verra en effet plus loin que les additions effectuées au sein de la busette à jet creux doivent être effectuées à une température présentant un écart limité par rapport à la température de liquidus (désignée par T_{liquidus}) de l'acier.

[0032] Au moyen de ses connaissances générales et des spécificités du dispositif de coulée qui conditionnent la perte de température entre le panier répartiteur et la busette, l'homme du métier saura ajuster la température de coulée en fonction des caractéristiques de l'invention exposées ci-dessous.

[0033] Comme on l'a exposé, le procédé selon l'invention nécessite l'utilisation d'une busette à jet creux. Cette busette comporte un dôme répartiteur 4 en matériau réfractaire percé d'un ou de plusieurs canaux d'injection qui débouchent dans la partie inférieure centrale du dôme sous forme de tubes d'injection 5. Il est ainsi possible d'ajouter une poudre métallique entraînée par un gaz vecteur. La poudre injectée 6 se mélange avec le métal liquide qui a été dévié par la partie supérieure du dôme vers les parois de la busette ou d'un organe tubulaire intermédiaire entre la busette proprement dite et le panier répartiteur.

[0034] L'alimentation en poudre est réalisée par un ou plusieurs tubes 7 reliés eux-mêmes à un ou plusieurs réservoirs 8. La partie supérieure 9 de ces réservoirs de poudre est mise sous pression grâce à un gaz neutre vecteur tel que l'argon, ce qui permet de protéger la poudre de l'oxydation. Un débit de gaz adapté force la poudre à s'écouler vers la busette à jet creux avec un débit correspondant à la quantité que l'on souhaite ajouter. L'écoulement de la poudre peut être également facilité par un dispositif mécanique tel qu'une vis sans fin. La granulométrie de la poudre doit être choisie de manière à assurer un écoulement facile entre les réservoirs et la busette ainsi qu'une fusion quasi-immédiate dans le métal liquide. Une granulométrie sphérique, de taille comprise entre 100 et 200 micromètres, est ainsi bien adaptée à ces exigences.

[0035] Cette poudre contient un ou plusieurs éléments métalliques destinés à assurer la stabilisation de l'acier inoxydable, ainsi :

- le titane, qui peut être utilisé pur ou sous forme de ferro-titane pour des raisons de coût. Ces additions sont destinées à former des nitrures de titane TiN d'une grande stabilité ou des carbonitrures Ti(C,N)
- le zirconium, formant lui aussi des nitrures et des carbonitrures très stables.
- le niobium, destiné essentiellement à former des carbonitrures Nb(C,N)
- le vanadium, formant également des carbonitrures

[0036] Des poudres de ces éléments métalliques peuvent être naturellement mélangées de façon à réaliser une combinaison particulière telle que par exemple une bi-stabilisation titane-niobium. Il est également possible de mélanger les poudres ci-dessus avec des ferro-alliages ou de la poudre de fer dans le but de diminuer la température de surchauffe à la sortie de la busette à jet creux de façon à augmenter la fraction de zone équiaxe du demi-produit après solidification.

[0037] Simultanément à la coulée, on effectue l'addition de la poudre comportant le ou les éléments stabilisants dans un métal liquide à une température comprise entre $T_{\text{liquidus}} + 10^\circ\text{C}$ et $T_{\text{liquidus}} + 40^\circ\text{C}$. Cette gamme particulière de température d'addition permet tout à la fois :

- d'obtenir une précipitation fine et intense de nitrures et de carbonitrures
- de favoriser la solidification sous une forme équiaxe.

[0038] Lorsque la température d'addition est trop élevée par rapport au liquidus, le temps qui s'écoule entre la formation des nitrures ou des carbonitrures et la fin de la solidification s'accroît, ce qui entraîne une augmentation de leur taille, phénomène non désiré.

[0039] Par contre, lorsque la température d'addition est trop faible par rapport au liquidus, le procédé devient plus sensible à une variation intempestive des paramètres de fabrication, il existe un risque de bouchage de la busette.

[0040] Dès l'addition au sein de la busette à jet creux, l'élément stabilisant est fondu par contact du métal liquide en quelques dixièmes de seconde. La poudre étant protégée de l'oxydation par le gaz neutre jusqu'à son contact avec le métal liquide, le rendement de l'addition est élevé.

[0041] On ajoute une quantité suffisante d'éléments stabilisants pour que l'azote et le carbone soient totalement précipités et pour que le produit de solubilité correspondant à la formation de ces précipités soit atteint ou dépassé à la température où on réalise l'addition. Les nitrures et/ou les carbonitrures précipitent alors immédiatement sous une forme très fine.

[0042] Après addition, on débute la solidification du métal liquide en moins de 2 secondes, celle-ci débutant sur les

parois de la lingotière 10. Ce temps de maintien très limité des précipités dans le métal liquide permet d'éviter une augmentation de leur taille. L'homme du métier saura adapter les différents paramètres à sa disposition tels que : hauteur du dispositif d'injection par rapport à la lingotière, débit d'injection, mise en oeuvre plus ou moins importante des échangeurs thermiques, vitesse d'extraction du demi-produit, température de surchauffe, injection complémentaire de poudre de ferro-alliage pour accélérer la solidification, pour que le délai entre l'addition et le début de la solidification soit inférieur à 2 secondes.

[0043] Un mode préféré de réalisation repose sur l'utilisation de titane dans le but de former une précipitation de nitrures et/ou de carbonitrures fins et dispersés. Selon l'invention, les teneurs en titane, en carbone et en azote de l'acier inoxydable, exprimées en pourcentage massique, sont telles que :

$Ti \geq 0,15 + 4(C+N)$. Dans ces conditions, la quantité de titane ajoutée permet une stabilisation totale de l'acier.

[0044] Une particularité des aciers inoxydables obtenus selon l'invention réside dans la grande homogénéité de la dispersion des nitrures et des carbonitrures avec une plus faible distance moyenne inter-précipités, si bien qu'une éventuelle sensibilisation en raison d'une zone appauvrie localement est réduite.

[0045] Selon un autre mode préféré de réalisation de l'invention, les paramètres ci-dessus, et notamment le débit d'injection de poudre et la température de surchauffe, sont adaptés de façon à obtenir une structure de solidification totalement équiaxe sur demi-produit. Ce dernier terme désigne par exemple une brame (épaisseur de l'ordre de 200mm), une brame mince (épaisseur de l'ordre de 50-80mm), une bande mince (épaisseur de l'ordre de 1-3 mm), une billette, non encore déformée mécaniquement à chaud. Une telle structure équiaxe est particulièrement avantageuse dans le domaine des aciers inoxydables ferritiques pour minimiser le défaut de chiffonnage (« roping ») On sait que ce défaut se manifeste par la formation d'irrégularités de surface après emboutissage parallèles à la direction de laminage. Il est dû à la présence de structures hétérogènes avant laminage à froid et recuit, elles-mêmes résultant de structures de solidification colonnaire.

[0046] L'addition de poudre s'avère avantageuse pour obtenir une structure totalement équiaxe car les précipités jouent le rôle de sites de germination, empêchant ainsi la formation d'une solidification de type colonnaire ou basaltique moins favorable. L'invention permet donc d'éviter éventuellement de mettre en oeuvre des techniques de brassage électromagnétique qui sont utilisées usuellement à ce dessein.

[0047] Après fabrication du demi-produit, celui-ci peut être laminé à chaud ou à froid, décapé, recuit, selon les procédés conventionnels, pour obtenir de la sorte un produit qui peut prendre des formes variées telles que bande à chaud, tôle mince, ou produit long de formes diverses.

[0048] En l'absence de traitement de remise en solution, les caractéristiques de la précipitation sont pratiquement identiques sur les demi-produits et les produits obtenus à partir de ces demi-produits. Les avantages conférés par l'invention sur les demi-produits se retrouvent donc sur les produits obtenus. A titre d'exemple non limitatif, les résultats suivants vont montrer les caractéristiques avantageuses conférées par l'invention.

Exemple:

[0049] On a élaboré deux coulées d'acier inoxydable ferritique stabilisées au titane dont les compositions, exprimées en pourcentage pondéral, figurent au tableau 1. L'acier A a été élaboré selon l'invention dans des conditions qui vont être exposées, l'acier B a été fabriqué selon une technique de coulée continue conventionnelle.

Tableau 1 Compositions des aciers

	C	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	S	Ti	V	N
A	0,016	0,34	0,38	16,27	0,05	0,10	0,006	0,30	0,12	0,015
B	0,02	0,34	0,38	16,16	0,04	0,16	0,006	0,45	0,08	0,012
A= Fabriqué selon l'invention B= Fabriqué selon une technique conventionnelle										

[0050] Dans la nuance B, l'addition de titane a été réalisée en poche, sous forme d'éponge de titane.

[0051] Dans l'élaboration de la nuance A selon l'invention, le métal liquide dans le panier répartiteur ne contient pas de titane. Cet élément a été ajouté au sein d'une busette à jet creux sous forme de poudre de ferro-titane (titane 70%-fer 30%) de granulométrie comprise entre 100 et 200 micromètres. La température d'addition de la poudre est de $T_{\text{liquidus}} + 35^{\circ}\text{C}$. La solidification du métal débute moins de deux secondes après addition, sur les parois de la lingotière. Différentes coulées sous forme de brames ont été effectuées selon l'invention sans rencontrer de problème de bouchage

de busette. Ceci est une conséquence de la précipitation tardive caractéristique du procédé, du faible temps de maintien des précipités au sein du métal liquide et un avantage vis-à-vis des procédés d'addition conventionnels.

[0052] Après laminage à chaud des brames pour obtenir des bandes de 3 mm d'épaisseur, on a relevé la présence de précipités de nitrures de titane sur des coupes polies. La distribution de taille de ces précipités est mesurée par analyse d'images selon la procédure définie dans la norme ASTM E1245. La densité des précipités est exprimée en nombre de précipités par cm^2 .

[0053] On a également mesuré la distance moyenne inter-précipités. Les résultats de ces mesures sont les suivants :

Tableau 2 : Caractéristiques de répartition des précipités Valeurs soulignées : non conformes à l'invention

	Nombre de TiN de taille inférieure à $2,5\mu\text{m}$ (N/cm^2)	Nombre de TiN de taille supérieure à $10\mu\text{m}$ (N/cm^2)	Distance moyenne inter-précipités (micromètres)
Acier A (invention)	17560	30	14,2
Acier B (référence)	<u>9320</u>	<u>110</u>	<u>24.6</u>

[0054] Une densité de fins précipités ($<2,5\mu\text{m}$) supérieure à $15000/\text{cm}^2$ garantit une répartition très homogène des nitrures de titane. De la sorte, le piégeage du carbone et de l'azote est assuré de façon très complète et uniforme.

[0055] Une densité de précipités grossiers ($>10\mu\text{m}$) inférieure à $50/\text{cm}^2$ permet d'assurer qu'un amorçage de la rupture n'intervient pas de façon prématurée lors d'une sollicitation mécanique.

[0056] Ces deux caractéristiques sont observées pour l'acier fabriqué selon le procédé de l'invention. Par rapport à un procédé conventionnel, l'invention permet de multiplier par un facteur d'environ 2 le nombre de fins précipités et de diviser par un facteur d'environ 3 le nombre de précipités grossiers.

[0057] Des observations ont été effectuées sur une section transversale par rapport à la direction de coulée sur une bande de 1 m de large et de 3 mm d'épaisseur fabriquée selon l'invention. Les mesures réalisées au centre, 1/3 largeur, 2/3 largeur et au bord de la bande révèlent que la précipitation est très uniforme. En particulier, la distance moyenne inter-précipités est pratiquement identique entre le centre et la rive de la bande. Les demi-produits ou les produits fabriqués selon l'invention présentent donc une grande homogénéité de structures et de propriétés.

[0058] De plus, la structure de solidification examinée sur des coupes polies et attaquées transversales de brames est totalement équiaxe. L'absence de zones colonnaires se révèle favorable pour éviter le défaut de chiffonnage.

[0059] Le rendement de l'addition de titane (rapport entre le titane présent dans le produit final et le titane ajouté sous forme de poudre) est de 95 à 100% dans le procédé selon l'invention. Ce rendement est donc très supérieur à celui du procédé conventionnel, de l'ordre de 60%.

[0060] Le procédé selon l'invention permet donc de fabriquer de façon économique et fiable des nuances d'acier inoxydables stabilisées présentant une dispersion très fine de nitrures ou de carbonitrures.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un demi-produit en acier inoxydable stabilisé comportant une étape de coulée au moyen d'une busette à jet creux disposée entre un panier répartiteur (1) et une lingotière de coulée continue (10), ladite busette comprenant dans sa partie supérieure un organe répartiteur (4) permettant de dévier le métal liquide arrivant à l'entrée de ladite busette, définissant ainsi un volume intérieur sans métal liquide, **caractérisé en ce que** :

- on approvisionne, sous forme de métal liquide dans ledit panier répartiteur, un acier inoxydable non stabilisé ne contenant pas de précipités de nitrures, de carbures et de carbonitrures, puis
- on coule ledit métal liquide au moyen de ladite busette en effectuant simultanément une addition de poudre métallique (6) dans ledit volume intérieur dudit jet creux, ladite poudre métallique contenant au moins un élément permettant la stabilisation dudit acier inoxydable, ladite addition étant réalisée à une température de l'acier liquide comprise entre $T_{\text{liquidus}}+10^\circ\text{C}$ et $T_{\text{liquidus}}+40^\circ\text{C}$, et
- on solidifie ledit demi-produit

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on débute la solidification dudit métal liquide moins de 2 secondes à partir de ladite addition pour obtenir ledit demi-produit**

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit élément permettant la stabilisation est choisi parmi un ou plusieurs des éléments suivants : titane, niobium, zirconium, vanadium

4. Procédé suivant la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit élément permettant la stabilisation est le titane, les teneurs en titane, carbone et azote dudit acier inoxydable satisfaisant à, les teneurs étant exprimées en pourcentage massique :

5

$$\text{Ti} \geq 0,15 + 4 (\text{C} + \text{N})$$

- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit acier est un acier inoxydable ferritique, ou inoxydable austénitique, ou inoxydable martensitique ou inoxydable austéno-ferritique
- 15 6. Demi-produit fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** sa structure de solidification est totalement équiaxe
7. Produit en acier inoxydable fabriqué à partir d'un demi-produit élaboré par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'élément permettant la stabilisation est le titane, et que le nombre de nitrures ou de carbonitrures de titane de taille inférieure à 2,5 micromètres, est supérieur à 15000/cm²
- 20 8. Produit selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le nombre de nitrures ou de carbonitrures de titane de taille supérieure à 10 micromètres, est inférieur à 50/cm²
- 25 9. Produit selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la distance moyenne interprécipités est inférieure à 15 micromètres

25

30

35

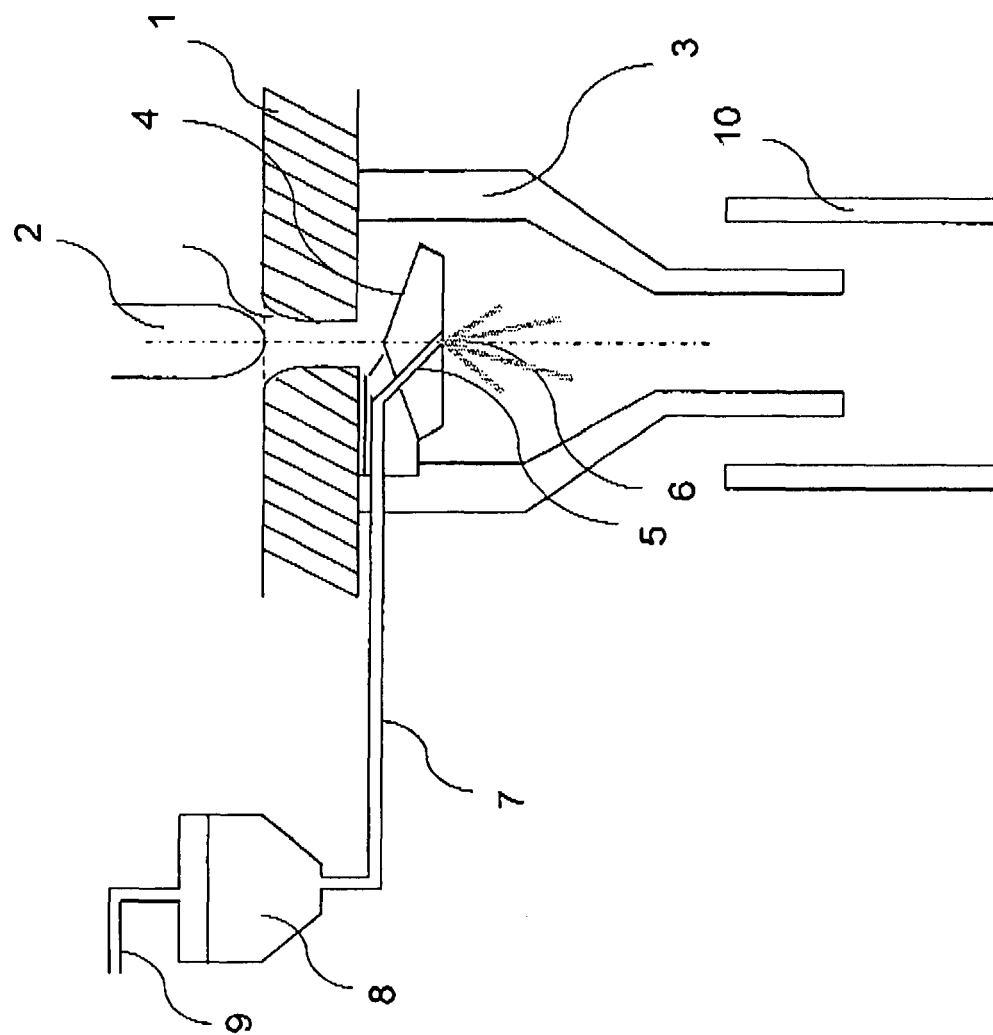
40

45

50

55

FIGURE 1/1





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 07 29 1236

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,X	BE 1 014 063 A3 (CT DE RECH S METALLURG ASS SAN [BE]) 4 mars 2003 (2003-03-04) * le document en entier *	1-5,7-9	INV. B22D11/108 B22D11/11 C21C7/00 C22C38/18 C22C38/24 C22C38/28
X	WO 2007/074970 A (POSCO [KR]; PARK JOO HYUN [KR]; SONG HYO SEOK [KR]; LEE HEE HO [KR]; K) 5 juillet 2007 (2007-07-05) * tableau 1 *	6	
X	KR 100 729 124 B1 (POSCO [KR]) 14 juin 2007 (2007-06-14) * pages 2-4; figures 2,3 *	6	
X	KR 2004 0059785 A (POSCO) 6 juillet 2004 (2004-07-06) * page 2 *	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			B22D C21C C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		8 février 2008	Scheid, Michael
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

3
EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 07 29 1236

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-02-2008

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 1014063	A3	04-03-2003	AUCUN	

WO 2007074970	A	05-07-2007	AUCUN	

KR 100729124	B1	14-06-2007	AUCUN	

KR 20040059785	A	06-07-2004	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- EP 269180 A [0006]
- BE 1014063 [0007]
- WO 2006096942 A [0009]