



(11) **EP 2 038 445 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
26.12.2012 Bulletin 2012/52

(51) Int Cl.:
C22C 38/18 (2006.01) **C22C 38/42** (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07803755.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2007/000994

(22) Date de dépôt: **15.06.2007**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2007/144516 (21.12.2007 Gazette 2007/51)

(54) **ACIER INOXYDABLE DUPLEX**

DUPLEXEDELSTAHL

DUPLEX STAINLESS STEEL

(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

• **CHAUVEAU, Eric**
73200 Albertville (FR)

(74) Mandataire: **Domenego, Bertrand et al**
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **16.06.2006 EP 06290991**

(43) Date de publication de la demande:
25.03.2009 Bulletin 2009/13

(56) Documents cités:
EP-A- 0 750 053 US-A- 4 798 635

(73) Titulaires:
• **INDUSTEEL CREUSOT**
93200 Saint-Denis (FR)
• **UGITECH**
73400 Ugine (FR)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) & JP 2005 105346 A (NIPPON STEEL CORP), 21 avril 2005 (2005-04-21)**
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 431 (C-640), 26 septembre 1989 (1989-09-26) & JP 01 165750 A (KAWASAKI STEEL CORP), 29 juin 1989 (1989-06-29)**
• **J.-P. AUDOUARD, J. GROCKI: "Duplex stainless steel: an effective material for use in kraft liquor applications" septembre 2001 (2001-09), PROCEEDINGS OF THE 2001 TAPPI ENGINEERING/FINISHING AND CONVERTING CONFERENCE, SAN ANTONIO, XP009070735 le document en entier**

(72) Inventeurs:
• **BONNEFOIS, Bernard**
71670 Le Breuil (FR)
• **PEULTIER, Jérôme**
21230 Magnien (FR)
• **SERRIERE, Mickael**
71200 Saint Sernin du Bois (FR)
• **HAUSER, Jean-Michel**
73400 Ugine (FR)

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 2 038 445 B1

Description

[0001] La présente invention est relative à un acier inoxydable duplex, plus particulièrement destiné à la fabrication d'éléments de structures pour des installations de production de matière (chimie, pétrochimie, papier, offshore) ou de production d'énergie, sans pour autant y être limité, ainsi qu'au procédé de fabrication d'une tôle, d'une bande, de barres, de fils, ou de profils de cet acier.

[0002] Cet acier peut plus généralement être utilisé en substitution d'un acier inoxydable de type 304L dans de nombreuses applications, par exemple, dans les industries précédentes ou dans l'industrie agro-alimentaire, incluant des pièces réalisées à partir de fils formés (grilles soudées...) de profils (crépines...), des axes... On pourrait aussi réaliser des pièces moulées et des pièces forgées.

[0003] On connaît à cet effet les nuances d'acier inoxydable de type 304 et 304L dont la microstructure à l'état recuit est essentiellement austénitique; à l'état écroui à froid, ils peuvent contenir en outre une proportion variable de martensite. Ces aciers comportent cependant de fortes additions de nickel, dont le coût est généralement, prohibitif. En outre, ces nuances peuvent poser problème d'un point de vue technique pour certaines applications car elles ont des caractéristiques de traction faibles à l'état recuit, notamment en ce qui concerne la limite d'élasticité, et une résistance peu élevée à la corrosion sous contrainte.

[0004] On connaît aussi des aciers inoxydables austéno-ferritiques, qui sont composés principalement d'un mélange de ferrite et d'austénite, tels que les aciers 1.4362, 1.4655, 1.4477, 1.4462, 1.4507, 1.4410, 1.4501 et 1.4424 de la norme EP10088, qui contiennent tous plus de 3,5% de nickel. Ces aciers sont particulièrement résistants à la corrosion et à la corrosion sous tension.

[0005] US 4 798 635 décrit un acier inoxydable duplex comprenant de l'austénite et 35 à 65% de ferrite et dont la composition contient $C \leq 0,06\%$, $Si \leq 1,5\%$, $Mn \leq 2,0\%$, Cr de 21,5 à 24,5%, Ni de 2,5% à 5,5%, Mo de 0,01% à 1,0%, Cu de 0,01 à 1,0%, N de 0,05% à 0,3%, le complément étant constitué de fer et d'impuretés inévitables.

[0006] JP 2005 105346 décrit un acier inoxydable duplex dont la composition contient $C \leq 0,03\%$, $Si \leq 2,0\%$, $Mn \leq 1,5\%$, $P \leq 0,04\%$, $S \leq 0,008\%$, Cr de 20 à 27%, Ni de 4,0 à 10%, Mo de 2,5 à 5,5%, N de 0,15 à 0,35%, N , $Cu \leq 1,0\%$, B de 0,001 à 0,01% fabriqué par laminage à chaud suivi d'un traitement thermique à 1050-1300°C et d'un refroidissement à une vitesse supérieure ou égale à 3K/s.

[0007] On connaît également des nuances d'acier inoxydables dites ferritiques ou ferrito - martensitiques, dont la microstructure est, pour une plage définie de traitements thermiques, composée de deux constituants, ferrite et martensite, de préférence dans un rapport de 50/50, telle la nuance 1.4017 de la norme EN10088. Ces nuances, à teneur en chrome généralement inférieure à 20%, présentent des caractéristiques mécaniques élevées en traction, mais ne présentent pas une résistance à la corrosion satisfaisante.

[0008] Par ailleurs, une simplification du procédé de fabrication des tôles, bandes, barres, fils ou profils d'acier, est également recherchée.

[0009] Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des aciers et procédés de fabrication de l'art antérieur en mettant à disposition un acier inoxydable présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et en particulier une limite d'élasticité en traction supérieure à 400 voire 450MPa à l'état recuit ou mis en solution, une résistance à la corrosion élevée et en particulier supérieure ou égale à celle du 304L, une bonne stabilité microstructurale et une bonne résilience des zones soudées, sans ajout d'éléments d'addition coûteux, ainsi qu'un procédé de fabrication de tôles, bandes, barres, fils, ou profils en cet acier qui soit de mise en oeuvre simplifiée.

[0010] A cet effet, l'invention a pour premier objet un acier inoxydable duplex, dont la composition est constituée de, en % en poids :

$C \leq 0,05\%$
 $21\% \leq Cr \leq 25\%$
 $1\% \leq Ni \leq 2,95\%$
 $0,16\% \leq N \leq 0,28\%$
 $Mn \leq 2,0\%$
 $Mo + W/2 \leq 0,50\%$
 $Mo \leq 0,45\%$
 $W \leq 0,15\%$
 $Si \leq 1,4\%$

$0,11\% \leq Cu \leq 0,50\%$
 $S \leq 0,010\%$

EP 2 038 445 B1

(suite)

$$P \leq 0,040 \%$$

$$Co \leq 0,5 \%$$

$$REM \leq 0,1 \%$$

$$V \leq 0,5 \%$$

$$Ti \leq 0,1 \%$$

$$Nb \leq 0,3 \%$$

$$Mg \leq 0,1 \%$$

$$Ca \leq 0,03 \%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration et la microstructure étant constituée d'austénite et de 35 à 65% de ferrite en volume, la composition respectant en outre les relations suivantes :

$$40 \leq IF \leq 70 \text{ et de préférence } 40 \leq IF \leq 60$$

avec

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

et

$$IRCL \geq 30,5 \text{ et de préférence } \geq 32 \text{ avec}$$

$$IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn$$

[0011] L'acier selon l'invention peut également comprendre les caractéristiques optionnelles suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- la proportion de ferrite est comprise entre 35 et 55% en volume,
- la teneur en chrome est comprise entre 22 et 24% en poids,
- la teneur en manganèse est inférieure à 1,5% en poids,
- la teneur en molybdène est supérieure à 0,1 % en poids.

[0012] Un second objet de l'invention est constitué par un procédé d'une tôle, d'une bande ou d'une bobine laminée à chaud en acier selon l'invention, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou une brame d'un acier de composition conforme à l'invention,
- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle, une bande ou une bobine.

[0013] Dans un mode de réalisation particulier, on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle dite quarto, puis on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et on refroidit ladite tôle par trempe à l'air, à des vitesses allant de 0,1 à 2,7°C/s

[0014] Un troisième objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une barre ou d'un fil laminés à chaud en acier selon l'invention, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou un bloom de coulée continue d'un acier de composition l'invention,
- on lamine à chaud ledit lingot ou ledit bloom, depuis une température comprise entre 1150 et 1280°C pour obtenir une barre que l'on refroidit à l'air ou une couronne de fil que l'on refroidit à l'eau,

puis, facultativement :

- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et
- on refroidit ladite barre ou ladite couronne par trempe.

[0015] Dans un mode de réalisation particulier, on peut en outre effectuer un étirage à froid de ladite barre ou un tréfilage dudit fil, à l'issue du refroidissement.

[0016] L'invention couvre également un procédé de fabrication d'un profilé en acier, selon lequel on effectue un profilage à froid d'une barre laminée à chaud obtenue selon l'invention, ainsi qu'un procédé de fabrication d'une pièce forgée en acier, selon lequel on débite en lopins une barre laminée à chaud obtenue selon l'invention, puis on effectue un forgeage dudit lopin entre 1100°C et 1280°C.

[0017] L'invention couvre en outre différents produits pouvant être obtenus par les procédés selon l'invention ainsi que leurs utilisations, tels que :

- les tôles d'acier laminée à chaud, dite quarto, et présentant une épaisseur comprise entre 5 et 100 mm, et les bandes et bobines, qui peuvent être utilisées pour la fabrication d'éléments de structures pour des installations de production de matière ou de production d'énergie, en particulier, pour des installations de productions de matière et d'énergie fonctionnant entre -100 et 300°C et de préférence entre -50 et 300°C,
- les bandes d'acier laminées à froid pouvant être obtenues par laminage à froid d'une bobine laminée à chaud,
- les barres laminées à chaud présentant un diamètre de 18mm à 250 mm et les barres étirées à froid présentant un diamètre de 4 mm à 60 mm, ces produits pouvant être utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques telles que des pompes, des axes de vannes, des axes de moteurs et des raccords fonctionnant dans des milieux corrosifs,
- les fils laminés à chaud présentant un diamètre de 4 à 30 mm et les fils tréfilés présentant un diamètre de 0,010 mm à 20 mm, ces produits pouvant être utilisés pour la fabrication d'assemblages formés à froid, pour l'industrie agro-alimentaire, l'extraction du pétrole et des minerais, ou pour la fabrication de tissus et tricotés métalliques pour filtration de produits chimiques, de minerais ou de matières alimentaires.
- les profilés,
- les pièces forgées pouvant être utilisées pour la fabrication de brides ou de raccords,
- les pièces moulées pouvant être obtenues par moulage d'un acier selon l'invention.

[0018] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple.

[0019] L'acier inoxydable duplex selon l'invention comprend les teneurs définies ci-dessous.

[0020] La teneur en carbone de la nuance est inférieure ou égale à 0,05% et de préférence inférieure à 0,03% en poids. En effet, une teneur trop élevée en cet élément dégrade la résistance à la corrosion localisée en augmentant le risque de précipitation de carbures de chrome dans les zones affectées thermiquement des soudures.

[0021] La teneur en chrome de la nuance est comprise entre 21 et 25% en poids, de préférence entre 22 et 24% en poids afin d'obtenir une bonne résistance à la corrosion, qui soit au moins équivalente à celle obtenue avec les nuances de type 304 ou 304L.

[0022] La teneur en nickel de la nuance est comprise entre 1 et 2,95% en poids, et est de préférence inférieure ou égale à 2,7, voire à 2,5% en poids. Cet élément formateur d'austénite est ajouté afin d'obtenir de bonnes propriétés de résistance à la formation de cavernes de corrosion. A des teneurs supérieures à 1% et de préférence supérieures à 1,2% en poids, il a un effet favorable pour lutter contre l'initiation de la corrosion par piqûres. On limite cependant sa teneur car au-delà de 2,95% en poids, on observe une dégradation de la résistance à la propagation de ces piqûres. Son ajout permet également d'obtenir un bon compromis résilience /ductilité. Il présente en effet l'intérêt de translater la courbe de transition de la résilience vers les températures basses, ce qui est particulièrement avantageux pour la fabrication de tôles quarto épaisses pour lesquelles les propriétés de résilience sont importantes.

[0023] La teneur en nickel étant limitée, dans l'acier selon l'invention, on a trouvé qu'il convenait, pour obtenir une teneur en austénite appropriée après traitement thermique entre 900°C et 1100°C, d'ajouter d'autres éléments formateurs d'austénite en quantités inhabituellement élevées et de limiter les teneurs en éléments formateurs de ferrite.

[0024] La teneur en azote de la nuance est comprise entre 0,16 et 0,28%, ce qui implique généralement que l'azote soit ajouté dans l'acier lors de l'élaboration. Cet élément formateur d'austénite permet d'abord d'obtenir un acier duplex biphasé ferrite+austénite contenant une proportion d'austénite appropriée à une bonne résistance à la corrosion sous tension, et aussi d'obtenir des caractéristiques mécaniques élevées pour le métal. Il permet encore d'avoir une bonne stabilité microstructurale dans la zone affectée thermiquement des zones soudées. On limite sa teneur maximale car, au-delà de 0,28%, on peut observer des problèmes de solubilité : formation de soufflures lors de la solidification des brames, blooms, lingots, pièces moulées ou des soudures.

[0025] La teneur en manganèse, élément également formateur d'austénite en dessous de 1150°C, est maintenue inférieure à 2,0% en poids, et de préférence inférieure à 1,5% en poids, en raison des effets néfastes de cet élément sur de nombreux points. Ainsi, il pose des problèmes lors de l'élaboration et de l'affinage de la nuance, car il attaque certains réfractaires utilisés pour les poches, ce qui nécessite un remplacement plus fréquent de ces éléments coûteux et donc des interruptions plus fréquentes du procédé. Les apports de ferro-manganèse que l'on utilise normalement pour mettre à composition la nuance, contiennent en outre des teneurs notables en phosphore, et également en sélénium,

dont on ne souhaite pas l'introduction dans l'acier et qui sont difficiles à retirer lors de l'affinage de la nuance. Le manganèse perturbe par ailleurs cet affinage en limitant la possibilité de décarburation. Il pose également problème plus en aval dans le p la résistance à la corrosion de la nuance en raison de la formation de sulfures de manganèse MnS, et d'inclusions oxydées. Cet élément était traditionnellement ajouté aux nuances que l'on souhaitait enrichir en azote, afin d'augmenter la solubilité de cet élément dans la nuance. Faute d'une teneur suffisante en manganèse, il n'était donc pas possible d'atteindre un tel niveau en azote dans l'acier. Les présents inventeurs ont cependant constaté qu'il était possible de limiter l'ajout du manganèse dans l'acier selon l'invention, tout en ajoutant suffisamment d'azote pour obtenir l'effet recherché sur l'équilibrage ferrite - austénite du métal de base et la stabilisation des zones affectées thermiquement des zones soudées.

[0026] Le molybdène, élément formateur de ferrite, est maintenu à une teneur inférieure à 0,45% en poids, de même que le tungstène est maintenu à une teneur inférieure à 0,15% en poids. Par ailleurs, les teneurs en ces deux éléments sont telles que la somme $Mo+W/2$ est inférieure à 0,50% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids et de façon particulièrement préférée inférieure à 0,3% en poids. En effet, les présents inventeurs ont constaté qu'en maintenant ces deux éléments, ainsi que leurs sommes, sous les valeurs indiquées, on n'observait pas de précipitations d'intermétalliques fragilisants, ce qui permet notamment de dé-contraindre le procédé de fabrication des tôles ou bandes d'acier en autorisant un refroidissement à l'air des tôles et bandes après traitement thermique ou mise en oeuvre à chaud. En outre, ils ont observé qu'en contrôlant ces éléments dans les limites revendiquées, on améliorerait l'aptitude au soudage de la nuance. On préfère cependant maintenir une teneur minimale de molybdène de 0,1% afin d'améliorer la forgeabilité à chaud de la nuance. En outre, l'élaboration d'une nuance présentant moins de 0,1% de molybdène supposerait de limiter grandement l'utilisation de ferrailles de recyclage pour cette nuance, ce qui pose des problèmes de mise en oeuvre, en obligeant en particulier à utiliser une charge à 100% constituée de ferro-alliages purs.

[0027] Le cuivre, élément formateur d'austénite, est présent en une teneur comprise entre 0,11 et en ce compris entre 0,15 et 0,40% en poids. Cet élément améliore la résistance à la corrosion en milieu acide réducteur. On limite cependant sa teneur à 0,50% en poids pour éviter la formation de phases epsilon que l'on souhaite éviter, car elles provoquent durcissement de la phase ferritique et fragilisation de l'alliage duplex.

[0028] La teneur en oxygène est de préférence limitée à 0,010% en poids, afin d'améliorer son aptitude au forgeage.

[0029] Le bore est un élément optionnel qui peut être ajouté à la nuance selon l'invention en une teneur comprise entre 0,0005% et 0,01% en poids, de préférence entre 0,0005% et 0,005% et de façon plus particulièrement préférée entre 0,0005% et 0,003% en poids, afin d'améliorer sa transformation à chaud. Dans un autre mode de réalisation, on préfère cependant limiter la teneur en bore à moins de 0,0005% en poids pour limiter les risques de fissuration au soudage et en coulée continue.

[0030] Le silicium, élément formateur de ferrite, est présent en une teneur inférieure à 1,4 % en poids. L'aluminium, élément formateur de ferrite, est présent à une teneur inférieure à 0,05 % en poids et de préférence comprise entre 0,005 % et 0,040 % en poids afin d'obtenir des inclusions d'aluminates de calcium à bas point de fusion. On limite aussi la teneur maximale en aluminium afin d'éviter une formation excessive de nitrures d'aluminium. L'action de ces deux éléments silicium et aluminium est essentiellement d'assurer une bonne désoxydation du bain d'acier lors de l'élaboration.

[0031] Le cobalt, élément formateur d'austénite, est maintenu à une teneur inférieure à 0,5% en poids, et de préférence inférieure à 0,3% en poids. Cet élément est un résiduel apporté par les matières premières. On le limite notamment en raison des problèmes de manutention qu'il peut poser après irradiation des pièces dans des installations nucléaires.

[0032] Les terres rares (désignées par REM) peuvent être ajoutées dans la composition à hauteur de 0,1% en poids et de préférence inférieure à 0,06% en poids. On citera notamment le cérium et le lanthane. On limite les teneurs dans ces éléments car ils sont susceptibles de former des intermétalliques non souhaités.

[0033] Le vanadium, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,5% en poids et de préférence inférieure à 0,2% en poids, afin d'améliorer la tenue à la corrosion caverneuse de l'acier.

[0034] Le niobium, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,3% en poids et de préférence inférieure à 0,050% en poids. Il permet d'améliorer la résistance mécanique à la traction de la nuance, grâce à la formation de fins nitrures de niobium. On limite sa teneur pour limiter la formation de nitrures de niobium grossiers.

[0035] Le titane, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,1% en poids et de préférence inférieure à 0,02% en poids pour limiter la formation de nitrures de titane formés dans l'acier liquide notamment.

[0036] On pourra également ajouter à la nuance selon l'invention du calcium, pour obtenir une teneur en calcium inférieure à 0,03% en poids, et de préférence supérieure à 0,0002% voire supérieure à 0,0005 % en poids, afin de maîtriser la nature des inclusions d'oxydes et d'améliorer l'usinabilité. On limite la teneur de cet élément car il est susceptible de former avec le soufre des sulfures de calcium qui dégradent les propriétés de résistance à la corrosion. Dans un mode de réalisation préféré, on limite la teneur en calcium à moins de 0,0005% en poids et de préférence à moins de 0,0002%.

[0037] Le soufre est maintenu à une teneur inférieure à 0,010% en poids et de préférence à une teneur inférieure à 0,003% en poids. Comme on l'a vu précédemment, cet élément forme des sulfures avec le manganèse ou le calcium, sulfures dont la présence est néfaste pour la résistance à la corrosion. Il est considéré comme une impureté.

[0038] Une addition de magnésium à concurrence d'une teneur finale de 0,1 % peut être faite pour modifier la nature des sulfures et des oxydes.

[0039] Le sélénium est de préférence maintenu à moins de 0,005% en poids en raison de son action à la corrosion. Cet élément est en général apporté dans la nuance en tant qu'impuretés des lingots de ferro-manganèse.

[0040] Le phosphore est maintenu à une teneur inférieure à 0,040% en poids et est considéré comme une impureté.

[0041] Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés. Outre celles déjà mentionnées plus haut, on citera également le zirconium, l'étain, l'arsenic, le plomb ou le bismuth. L'étain peut être présent en une teneur inférieure à 0,100% en poids et préférence inférieure à 0,030% en poids pour éviter les problèmes de soudage. L'arsenic peut être présent en une teneur inférieure à 0,030 % en poids et de préférence inférieure à 0,020% en poids. Le plomb peut être présent en une teneur inférieure à 0,002% en poids et de préférence inférieure à 0,0010% en poids. Le bismuth peut être présent en une teneur inférieure à 0,0002% en poids et de préférence inférieure à 0,00005% en poids. Le zirconium peut être présent à concurrence de 0,02 %.

[0042] Par ailleurs, les présents inventeurs ont constaté que, lorsque les pourcentages en poids de chrome, molybdène, azote, nickel et manganèse respectent la relation ci-dessous, les nuances concernées présentent une bonne résistance à la corrosion localisée, c'est à dire à la formation de piqûres ou cavernes :

$$IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn \geq 30,5$$

[0043] La microstructure de l'acier selon l'invention, à l'état recuit, est composée d'austénite et de ferrite, qui sont de préférence, après traitement de 1 h à 1000°C, dans une proportion de 35 à 65% en volume de ferrite et de façon plus particulièrement préférée de 35 à 55% en volume de ferrite.

[0044] Les présents inventeurs ont aussi trouvé que la formule suivante rend convenablement compte de la teneur en ferrite à 1100°C :

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

[0045] Ainsi, pour obtenir une proportion de ferrite comprise entre 35 et 65% à 1100°C, l'indice IF doit être compris entre 40 et 70.

[0046] A l'état recuit, la microstructure ne contient pas d'autres phases qui seraient nocives pour ses propriétés mécaniques notamment, telles que la phase sigma et autres phases intermétalliques. A l'état écroui à froid, une partie de l'austénite peut avoir été convertie en martensite, en fonction de la température effective de déformation et de la quantité de déformation à froid appliquée.

[0047] D'une façon générale, l'acier selon l'invention peut être élaboré et fabriqué sous forme de tôles laminées à chaud, encore appelées tôles quarto, mais aussi sous forme de bandes laminées à chaud, à partir de brames ou lingots et également sous forme de bande laminées à froid à partir de bandes laminées à chaud. Il peut aussi être laminé à chaud en barres ou fils-machine ou en profils ou forgés ; ces produits peuvent être ensuite transformés à chaud par forgeage ou à froid en barres ou profils étirés ou en fils tréfilés. L'acier selon l'invention peut aussi être mis en oeuvre par moulage suivi ou non de traitement thermique.

[0048] Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, on utilisera de préférence le procédé selon l'invention qui comprend tout d'abord l'approvisionnement d'un lingot, d'une brame ou d'un bloom d'acier ayant une composition conforme à l'invention.

[0049] Ce lingot, cette brame ou ce bloom sont généralement obtenus par fusion des matières premières dans un four électrique, suivi d'une refusion sous vide de type AOD ou VOD avec décarburation. On peut ensuite couler la nuance sous forme de lingots, ou sous forme de brames ou blooms par coulée continue dans une lingotière sans fond. On pourrait également envisager de couler la nuance directement sous forme de brames minces, en particulier par coulée continue entre cylindres contrarotatifs.

[0050] Après approvisionnement du lingot ou de la brame ou du bloom, on procède éventuellement à un réchauffage pour atteindre une température comprise entre 1150 et 1280 °C, mais il est aussi possible de travailler directement sur la brame venant d'être coulée en continu, dans la chaude de coulée.

[0051] Dans le cas de la fabrication de tôles, on lamine ensuite à chaud la brame ou le lingot pour obtenir une tôle dite quarto qui présente généralement une épaisseur comprise entre 5 et 100 mm. Les taux de réduction généralement employés à ce stade varient entre 3 et 30%. Cette tôle est ensuite soumise à un traitement thermique de remise en solution des précipités formés à ce stade par réchauffage à une température comprise entre 900 et 1100 °C, puis refroidie.

[0052] Le procédé selon l'invention prévoit un refroidissement par trempe à l'air qui est plus facile à mettre en oeuvre que le refroidissement classiquement utilisé pour ce type de nuance, qui est un refroidissement plus rapide, à l'aide d'eau. Il reste cependant possible de procéder à un refroidissement à l'eau si on le souhaite.

[0053] Ce refroidissement lent, à l'air, est notamment rendu possible grâce aux teneurs limitées en nickel et molybdène de la composition selon l'invention qui n'est pas sujette à la précipitation de phases intermétalliques, nocives pour ses propriétés d'usage. Ce refroidissement peut en particulier être effectué à des vitesses allant de 0,1 à 2,7°C/s.

[0054] A l'issue du laminage à chaud, la tôle quarto peut être planée, découpée et décapée, si on souhaite la livrer dans cet état.

[0055] On peut également laminier cet acier nu sur un train à bande à des épaisseurs comprises entre 3 et 10mm.

[0056] Dans le cas de la fabrication de produits longs à partir de lingots ou de blooms, on peut laminier à chaud en une seule chaude sur un laminoir multi-cages, en cylindres cannelés, à une température comprise entre 1150 et 1280°C, pour obtenir une barre ou une couronne de fil machine ou laminé. Le rapport de section entre le bloom initial et le produit final est de préférence supérieur à 3, de façon à assurer la santé interne du produit laminé.

[0057] Lorsque l'on a fabriqué une barre, celle-ci est refroidie en sortie de laminage par simple étalement à l'air.

[0058] Lorsque l'on a fabriqué du fil laminé de diamètre supérieur à 13 mm, celui-ci peut être refroidi, par trempe en couronne dans un bac d'eau en sortie de laminoir.

[0059] Lorsque l'on a fabriqué du fil de diamètre inférieur ou égal à 13 mm, on peut le refroidir par trempe à l'eau en spires étalées sur convoyeur après passage de celles-ci sur convoyeur en 2 à 5 mn à travers un four de mise en solution à température comprise entre 850°C et 1100°C.

[0060] Un traitement thermique ultérieur en four, entre 900°C et 1100°C, peut être pratiqué optionnellement sur ces barres ou couronnes déjà traitées dans la chaude de laminage, si l'on souhaite achever la recristallisation de la structure et abaisser légèrement les caractéristiques mécaniques en traction.

[0061] A l'issue du refroidissement de ces barres ou de ces couronnes de fils, on pourra procéder à différents traitements de mise en forme à chaud ou à froid, en fonction de l'usage final du produit. Ainsi, on pourra procéder à un étirage à froid des barres ou à un tréfilage des fils, à l'issue du refroidissement.

[0062] On pourra également profiler à froid les barres laminées à chaud, ou bien encore fabriquer des pièces après avoir débité les barres en lopins et les avoir forgées.

[0063] Afin d'illustrer l'invention, des essais ont été réalisés et vont être décrits, notamment en référence aux figures 1 à 5 qui représentent :

- Figure 1 : Corrélation entre % de ferrite après traitement à 1100°C et indice IF pour des produits bruts
- Figure 2 : Ecart diamétral relatif Delta $\varnothing$ en fonction de la température de déformation
- Figure 3 : Potentiels de piqûres E1 et E2 déterminés sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL
- Figure 4 : Vitesse de corrosion uniforme V déterminée sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL
- Figure 5 : Températures critiques CCT et CPT déterminées sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL

Exemples

[0064] Des lingots de laboratoire de 25 kg ont été réalisés par fusion par induction sous vide de matières premières et ferro-alliages purs, puis apport d'azote par addition de ferro-alliages nitrurés sous pression partielle d'azote et coulés en moule métallique sous pression externe de 0,8 bar d'azote. Parmi ceux-ci, seuls les essais 14441 et 14604 sont conformes à l'invention.

[0065] Une coulée industrielle selon l'invention de 150 tonnes référencée 8768 a été réalisée. Cette nuance a été élaborée par fusion au four électrique, puis affinée sous vide avec décarburation pour atteindre le niveau de carbone visé. Elle a ensuite été coulée en continu en brames de section 220 x 1700 mm, puis laminée à chaud après réchauffage à 1200°C en des tôles dites quarto d'épaisseur 7, 12 et 20mm. Les tôles ainsi obtenues sont ensuite soumises à un traitement thermique vers 1000°C afin de mettre en solution les différents précipités présents à ce stade. A l'issue du traitement thermique, les tôles sont refroidies à l'eau puis planées, découpées et décapées.

[0066] Les compositions en pourcentages en poids des différentes nuances élaborées en laboratoire ou de façon industrielle sont rassemblées dans le tableau 1, ainsi que celles de différents produits ou demi-produits industriels élaborés en four électrique, affinage à l'AOD, coulée en lingot ou en continu, mentionnés à titre de comparaison.

Tableau 1

Coulée n°	14441	14604	8768	14382	14383	14439	14426	14422	14425	14424	14660
Produit	25 kg	25 kg	150 l	25 kg	25 kg	25 kg	25 kg	25 kg	25 kg	25 kg	25 kg
Al	0,014	0,012	0,0042	0,010	0,015	0,014	< 0,002	< 0,002			0,024
C	0,016	0,028	0,020	0,020	0,020	0,017	0,021	0,022	0,019	0,020	0,024
Cr	23,07	22,80	22,83	23,03	23,01	23,05	26,67	26,56	26,68	26,61	22,79
Cu	0,301	0,300	0,15	0,304	0,297	0,299	0,279	0,280	0,280	0,208	0,284
Mn	1,282	1,284	1,25	1,288	1,277	1,309	0,724	0,706	0,723	0,705	4,780
Mo	0,249	0,249	0,35	0,251	0,250	0,251	1,322	1,337	1,327	1,328	0,296
N	0,212	0,239	0,21	0,110	0,110	0,290	0,119	0,117	0,300	0,237	0,199
Ni	2,539	1,692	2,50	4,249	1,552	1,485	4,532	1,419	1,541	2,549	2,470
O	0,0049	0,0038	0,0042	0,0031	0,0039	0,0052	0,0316	0,0284	0,0205	0,0221	0,0033
P	0,023	0,023	0,024	0,024	0,024	0,022	0,025	0,022	0,025	0,022	0,025
S	0,0009	0,0010	0,0005	0,0008	0,0008	0,0009	0,0209	0,0203	0,0210	0,0203	0,0014
Si	0,430	0,358	0,44	0,399	0,455	0,403	0,424	0,391	0,407	0,408	0,494
V	0,121	0,061	0,064	0,123	0,122	0,120	0,106	0,102	0,109	0,107	0,013
W	< 0,010	< 0,010	0,019	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Ti	0,0048	0,0017	0,007	0,0027	0,0039	0,0027	0,0041	0,0059	0,0047	0,0050	0,0011
Zr	0,0048	0,0052	0,0042	0,0049	0,0055	0,0064	0,0055	0,0060	0,0058	0,0072	0,0083
Co	< 0,002	< 0,002	0,041	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ca	< 0,0005	< 0,0005	0,0003	< 0,0005	< 0,0005	< 0,005	< 0,0005	< 0,005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0002
Nb	< 0,002	< 0,002	0,0009	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Se	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
As	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ce+ La	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Mg	< 0,0005	< 0,0005	0,0004	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
B	< 0,0005	< 0,0005	0,0024	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005

Tableau 1 – suite

Coulée n° produit	304	304L	316L	UNS32101	UNS32304	140301	436002	517077	533054	150091
Al	*	*	*	*	*	0,026	*	*	*	*
C		0,020	0,018	0,022	0,018	0,015	0,021	0,026	0,029	0,011
Cr	18,23	18,4	16,5	21,6	22,9	23,01	22,30	22,14	22,32	23,02
Cu		0,15	0,11	0,31	0,24	0,163	0,303	0,260	0,284	0,083
Mn	0,79	1,20	1,56	5,2	1,26	1,563	1,097	1,082	1,054	1,584
Mo	0,37	0,16	2,08	0,3	0,24	2,802	0,277	0,285	0,275	3,118
N	0,044	0,074	0,067	0,224	0,12	0,164	0,143	0,119	0,106	0,150
Ni	8,96	10,2	10,24	1,5	4,20	5,500	4,022	3,995	4,364	8,672
O						0,0037				
P		0,023	0,020	0,019	0,027	0,028	0,022	0,022	0,023	0,019
S		0,0013	0,0011	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004	0,0006	0,0009
Si		0,37	0,50	0,71	0,40	0,206	0,414	0,464	0,400	0,390
V						0,103	0,114		0,058	0,126
W						0,028	0,017		0,013	0,022
Ti						0,0065	0,0040		0,0030	0,0033
Co						0,063	0,129		0,056	0,035
Zr										
Ca						0,0007	0,0026		0,0028	0,0007
Nb						0,0046	0,009		0,012	0,0063
Se						< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020
Ce+ La										
Mg						0,0014	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
B						0,0008	< 0,0005	< 0,0005	0,0022	< 0,0005

* : plaque ou billette ou barre laminées

1. Teneurs en ferrite

1.1 Teneurs en ferrite sur produits bruts

5 **[0067]** Sur des morceaux de 1 à 8 cm³ découpés dans ces coulées de laboratoire à l'état brut de coulée ou sur les produits industriels à l'état brut de coulée, on a réalisé en bain de sel, avec trempe à l'eau en fin de traitement, des traitements thermiques de 30 minutes à température variable, pour déterminer la proportion de ferrite à haute température. La ferrite étant magnétique, contrairement à l'austénite, aux carbures et nitrures éventuellement présents, on a utilisé une méthode de dosage par mesure de l'aimantation à saturation. Les teneurs en ferrite ainsi déterminées sont reportées
10 au tableau 2 et reportées en figure 1.

[0068] Si on considère la figure 1, on constate une bonne corrélation entre l'indice IF et les teneurs en ferrite mesurées sur le métal de base après traitements à 1100°C.

[0069] On constate par ailleurs que la coulée selon l'invention, n° 14441, présente, en dessous de 1300°C, une teneur en ferrite appropriée à la transformation à chaud en structure duplex. En outre, après traitement dans le domaine de
15 950°C à 1100°C, elle présente une teneur en ferrite appropriée à la résistance à la corrosion sous tension.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 2

Coulée	14382	14383	14441	14426	14422	14425	14424	140301	436002	517077	533054	150091
Produit	Lingot	Lingot	Lingot	Lingot	Lingot	Lingot	Lingot	BCC	BCC	BCC	BCC	BCC
Etat brut								55,6	50,5	52,6	50,3	25,4
+ 900°C	45,6	89,5	54,4	71,2	98,7	100	91,9		45	51,0	47,2	20,5
+ 950°C	48,7	87,1	51,7	71,1	98,8	99,6	94,6		42,8	48,9	46,1	25,4
+ 1000°C	50,9	90,0	54,5	71,8	99,4	99,4	93,4	50,8	42,1	50,7	46,0	28,8
+ 1050°C	55,7	81,0	53,0	77,8	98,6	99,1	78,8	54	44,2	54,6	48,3	33,7
+ 1100°C	60,8	84,6	55,5	82,0	99,0	87,4	75,4	58,6	47,6	59,4	51,3	36,1
+ 1150°C	65,2	88,6	59,0	88,1	98,9	75,6	78,1	64,6	52,7	66,7	57,9	41,1
+ 1200°C	76,6	94,2	64,0	95,4	98,8	78,4		71,6	59,3	75,5	64,8	46,7
+ 1250°C	92,3	98,1	67,7	100	99,2	81,0	86,2	81,5	67,4	86,0	73,2	55,1
+ 1300°C	95,2	97,7	72,6	99,4	98,7	85,9	93,5	100	78,3	99,0	85,0	66,4
3CC = bloom de coulée continue												

1.2. Teneurs en ferrite sur produits finis

[0070] La teneur en ferrite a également été mesurée par la méthode de la grille (selon norme ASTM E 562) sur les barreaux forgés après traitement thermique à 1030°C et sur des zones affectées thermiquement de cordons de soudure déposés par électrode enrobée avec une énergie constante conduisant à des vitesses de refroidissement de 20°C/s à 700°C. Les résultats (teneurs en ferrite en métal de base et en zone affectée thermiquement) sont donnés dans le tableau 3. On constate que les coulées 14441 et 14604 selon l'invention présentent une teneur de ferrite dans le métal de base et dans la zone affectée thermiquement favorisant la résistance à la corrosion localisée et sous tension, ainsi que la résilience (cf. tableau 5).

Tableau 3 - Teneurs en ferrite

REF	Produit	α M.B. (%)	α Z.A.T. (%)
14441*	Barreau forgé	48	70
14604*	Barreau forgé	54	65
14382	Barreau forgé	49	80
14383	Barreau forgé	79	88
14660	Barreau forgé	48	72
UNS S32101	Tôle LAC	45	67
UNS S32304	Tôle LAC	47	75
* : selon l'invention LAC : Laminée à chaud ; α M.B (%) : teneur en ferrite mesurée sur le métal de base α Z.A.T. : teneur en ferrite mesurée sur la zone affectée thermiquement			

2. Coulabilité

[0071] Le lingot 14439 a présenté des soufflures et est inutilisable. Pour éviter ce phénomène lors de coulées sous air à la pression atmosphérique, il s'avère donc nécessaire de limiter la teneur en azote des coulées selon l'invention à moins de 0,28 % en poids.

3. Capacité de transformation à chaud

[0072] La capacité de déformation à chaud a été évaluée à l'aide d'essais de traction à chaud, réalisé sur des éprouvettes dont la partie calibrée, de diamètre 8 mm et de longueur 5 mm, est chauffée par effet Joule pendant 80 secondes à 1280°C, puis refroidie à 2°C par seconde jusqu'à la température d'essai qui varie entre 900 et 1280°C. Lorsque cette température est atteinte, on déclenche immédiatement la traction rapide, à la vitesse de 73 mm/s ; après rupture, on mesure le diamètre de striction au niveau de la rupture.

[0073] L'écart diamétral relatif (tableau 4), tel que défini ci-dessous, rend compte de la capacité de déformation à chaud :

$$\text{Delta } \varnothing = 100 \times (1 - (\text{diamètre final} / \text{diamètre initial}))$$

Tableau 4 : écarts diamétraux relatifs (essais de traction à chaud)

Température d'essai (°C)	Delta $\varnothing$ (en %)		
	coulée 14382	coulée 14383	coulée 14441*
1280	85,0	100,0	96,7
1250		98,3	86,7
1200	75,0	98,3	76,7
1150	70,0	95,0	61,7

EP 2 038 445 B1

(suite)

Température d'essai (°C)	Delta Ø (en %)		
	coulée 14382	coulée 14383	coulée 14441*
1100	63,3	93,3	56,7
1050	51,7	75,0	44,2
1010	45,0		
1000		65,0	40,0
980			36,7
960		58,3	
950	35,8		
900	35,0	51,7	36,7
* : selon l'invention			

[0074] On constate à la lecture du tableau 4 et de la figure 2 qui en représente les données sous forme de courbes, que la coulée 14441 selon l'invention a une capacité de déformation à chaud comparable à celle de la coulée de référence comparative n° 14382.

4. Propriétés mécaniques

[0075] Les propriétés de traction $Re_{0,2}$ et R_m ont été déterminées selon la norme NFEN 10002-1. La résilience KV a été déterminée à différentes températures suivant la norme NF EN 10045.

Tableau 5 - Caractéristiques mécaniques

REF	Produit	$Re_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	KV 20°C (J)	KV -50°C (J)
14441*	Barreau forgé	477	716	334	51
14604*	Barreau forgé	477	691	288	18
14382	Barreau forgé	436	664	> 339	339
14383	Barreau forgé	458	604	79	9
14660	Barreau forgé	493	701	293	31
304L	Tôle LAC	218	523	312	301
316L	Tôle LAC	232	537	307	298
UNS S32101	Tôle LAC	466	720	101	60
UNS S32304	Tôle LAC	438	663	268	153
8768*	Tôle LAC	519	743		
*: selon l'invention LAC : Laminée à chaud ; $Re_{0,2}$: limite d'élasticité à 0,2% de déformation R_m : résistance à la rupture.					

[0076] Les résultats des coulées de laboratoire 14441 et 14604 et de la coulée industrielle 8768, toutes trois selon l'invention, montrent qu'une limite élastique supérieure à 450MPa, soit le double de celle obtenue pour des aciers austénitiques de type AISI 304L, peut être obtenue.

[0077] Les valeurs de résilience déterminées à 20°C pour les coulées de laboratoire 14441 et 14604 et de la coulée industrielle 8768, toutes trois selon l'invention, sont toutes supérieures à 200 J ce qui est satisfaisant compte-tenu du niveau de la limite d'élasticité de ces nuances. Pour la coulée 14383 hors invention, à basse teneur en azote et à forte teneur en ferrite à l'état recuit, les valeurs de résilience à 20°C sont inférieures à 100 J. Ceci confirme la nécessité d'une addition suffisante en azote pour obtenir un niveau satisfaisant de ténacité.

5. Tenue à la corrosion

[0078] Des essais de résistance à la corrosion ont été réalisés à la fois sur les barreaux forgés oratoire et sur des coupons prélevés sur des tôles laminées à chaud issues de coulées industrielles.

5.1 Tenue à la corrosion localisée

[0079] La résistance à la corrosion par piqûres est évaluée par tracé des courbes intensités potentielles et détermination du potentiel de piqûre pour $i = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce paramètre a été mesuré dans un milieu neutre ($\text{pH} = 6,4$) fortement chloruré ($[\text{Cl}^-] = 30\text{g/l}$) à 50°C (E_1), représentatif des saumures rencontrées dans les installations de dessalement d'eau de mer, et dans un milieu légèrement acide ($\text{pH} = 5,5$) faiblement chloruré ($[\text{Cl}^-] = 250\text{ppm}$) à température ambiante (E_2), représentatif d'une eau potable. La température critique de piqûres en milieu chlorure ferrique (FeCl_3 6%) à également été déterminée selon la norme ASTM G48-00 méthode C.

[0080] Dans une autre série d'essais, on a déterminé la résistance à la corrosion par piqûre en milieu neutre désaéré à 0,86 Moles / litre en NaCl, correspondant à 5% en poids en NaCl, à 35°C . Une mesure du potentiel d'abandon pendant 900 secondes est réalisée. Ensuite, une courbe potentio-dynamique est tracée à la vitesse de $100 \text{ mV}/\text{min}$ à partir de l'abandon jusqu'au potentiel de piqûre. Le potentiel de piqûre (E_3) est déterminé pour $i = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. On a testé, dans ces conditions, des échantillons selon l'invention, ainsi que des échantillons de référence en nuance 304L et en nuances duplex austéno-ferritiques type 1.4362 et autres.

[0081] La résistance à la corrosion cavernreuse a été étudiée en mesurant la température critique de caverne dans le milieu neutre ($\text{pH} = 6,4$) fortement chloruré ($[\text{Cl}^-] = 30\text{g/l}$). Le montage permettant de favoriser la corrosion cavernreuse est conforme aux recommandations faites dans la norme ASTM G78-99. La température critique de caverne est la température minimale pour laquelle des cavernes d'une profondeur supérieure à $25 \mu\text{m}$ on

[0082] Les valeurs obtenues figurent dans le tableau 6. La comparaison entre les résultats obtenus sur la tôle en UNS S32304 et le barreau issu de la coulée 14382, tous deux de composition chimique similaire, indique que la résistance à la corrosion d'un barreau est plus faible que celle d'une tôle laminée à chaud de même composition.

[0083] Les présents inventeurs ont trouvé que l'indice de résistance à la corrosion localisée, c'est à dire formation de piqûres ou cavernes, abrégé par IRCL et défini par :

$$\text{IRCL} = \text{Cr} + 3,3 \times \text{Mo} + 16 \times \text{N} + 2,6 \times \text{Ni} - 0,7 \times \text{Mn}$$

(teneurs en Cr, Mo, N, Ni et Mn en % en poids)

rend bien compte du classement de l'ensemble de compositions à moins de 6% de nickel en tenue à la corrosion localisée (voir figures 3, 4 et 5).

[0084] Les coulées 14383 et 14660 hors invention, d'indices IRCL égal à 28,7 et 29,8, se comportent moins bien en corrosion qu'un acier de type AISI 304L. Les coulées 14604 et 14441, selon l'invention, d'IRCL 30,9 et 33, se comportent au moins aussi bien que l'acier de type 304L. Pour obtenir une tenue à la corrosion au moins égale à celle de la nuance AISI 304L, nous avons trouvé que les aciers selon l'invention doivent avoir de préférence un IRCL supérieur à 30,5 et de préférence supérieur à 32.

5.2 Tenue à la corrosion uniforme

[0085] La corrosion uniforme a été caractérisée en évaluant la vitesse de corrosion par perte de masse après immersion 72 heures dans une solution d'acide sulfurique 2% portée à 40°C .

[0086] La comparaison des vitesses de corrosion pour les coulées expérimentales à 2,5%Ni et 0,2%N (14441, selon l'invention, et 14660, hors invention) montre également l'effet négatif d'un teneur élevée en Mn sur la résistance à la corrosion uniforme en milieu sulfurique.

Tableau 6 - Données de résistance à la corrosion localisée et uniforme

REF	Produit	IRCL	E_1 (V/ECS)	E_2 (V/ECS)	E_3 (V/ECS)	CPT ($^\circ\text{C}$)	CCT ($^\circ\text{C}$)	V (mm/an)
14441*	Barreau forgé	33,0	0,165	1,058	0,320	7,5	50	0,73

EP 2 038 445 B1

(suite)

REF	Produit	IRCL	E ₁ (V/ECS)	E ₂ (V/ECS)	E ₃ (V/ECS)	CPT (°C)	CCT (°C)	V (mm/an)
14604*	Barreau forgé	30,9	0,159	0,802		5	45	1,8
14382	Barreau forgé	35,8	0,302	1,323	0,420	15	60	0,24
14383	Barreau forgé	28,7	0,049	0,595	0,050	0	35	4,95
14660	Barreau forgé	29,8	0,094	0,707		7,5	45	1,11
304L	Tôle LAC	NA	0,188	0,834	0,210	5	65	
316L	Tôle LAC	NA	0,266	0,865		7,5	75	
UNS S32101	Tôle LAC	26,4	0,163	0,855		12,5		
UNS S32304	Tôle LAC	35,7	0,413	1,330 ¹		17,5	95	
517077	Barre laminée	34,6			0,415			
140301	Barre laminée	47,1			1,200 ¹			
8768*	Tôle LAC	33,1	0,227	1,273 ¹				
* : selon l'invention 1 : potentiel d'oxydation du solvant, pas de piqûre observée LAC : laminée à chaud ; NA : non applicable E ₁ : potentiel de piqûre en milieu neutre (pH = 6,4) et fortement chloruré (30g/l de Cl ⁻) à 50°C E ₂ : potentiel de piqûre en milieu légèrement acide (pH = 5,5) et faiblement chloruré (250ppm de Cl ⁻) à 25°C E ₃ : potentiel de piqûre en milieu neutre et chloruré (NaCl 5%) à 35°C CPT : température critique de piqûre en milieu chlorure ferrique CCT: température critique de caverne en milieu neutre (pH = 6,4) et fortement chloruré (30g/l de Cl ⁻) V: vitesse de corrosion uniforme en milieu acide sulfurique 2% à 40°C								

5.3 Potentiel de repassivation

[0087] Les échantillons d'acier sont polis sous eau à l'aide de papiers SiC jusqu'au 1200, puis vieillis 24 heures à l'air.

[0088] L'essai de polarisation cyclique réalisé en milieu chloruré est réalisé en commençant par une mesure du potentiel d'abandon pendant 15 mn, suivi d'une polarisation dynamique cyclique à 100mV/mn à partir du potentiel d'abandon jusqu'au potentiel pour lequel le courant atteint l'intensité de 300μA/cm² et le retour jusqu'au potentiel pour lequel le courant est nul.

[0089] On détermine ainsi les valeurs des potentiels de piqûre (Vpit) et des potentiels de repassivation (Vrepassivation) des piqûres précédemment formées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7 - Repassivation en fonction du taux de nickel

Coulée	% Ni	Vpit - Vrepassivation (mV/ECS)
14382	4,5	460
14441	2,5	361
14383	1,5	227

[0090] D'après les tests de potentiels de repassivation en milieu NaCl, plus le taux de nickel est fort, plus l'écart entre

EP 2 038 445 B1

le potentiel de piqûre et le potentiel de repassivation est élevée, ce qui montre que le nickel n'est pas bénéfique à la repassivation d'une nuance selon l'invention ayant précédemment subi une attaque par piqûre.

5 Revendications

1. Acier inoxydable duplex, dont la composition est constituée de, en % en poids:

10	$C \leq 0,05 \%$
	$21\% \leq Cr \leq 25\%$
	$1\% \leq Ni \leq 2,95\%$
	$0,16\% \leq N \leq 0,28\%$
	$Mn \leq 2,0\%$
15	$Mo + W/2 \leq 0,50\%$
	$Mo \leq 0,45\%$
	$W \leq 0,15\%$
	$Si \leq 1,4\%$
	$Al \leq 0,05\%$
20	$0,11\% \leq Cu \leq 0,50\%$
	$S \leq 0,010\%$
	$P \leq 0,040\%$
	$Co \leq 0,5\%$
25	$REM \leq 0,1\%$
	$V \leq 0,5\%$
	$Ti \leq 0,1\%$
	$Nb \leq 0,3\%$
	$Mg \leq 0,1\%$
30	$Ca \leq 0,003\%$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration et la microstructure étant constituée d'austénite et de 35 à 65% de ferrite en volume, ladite composition respectant en outre les relations suivantes :

35 $40 \leq IF \leq 70$
avec

$$40 \quad IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

45 et
 $IRCL \geq 30,5$
avec
 $IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn$

2. Acier selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que** :

50 $IRCL \geq 32$.

3. Acier selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en outre en ce que** la proportion de ferrite est comprise entre 35 et 55% en volume.

55 4. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en outre en ce que**
 $40 \leq IF \leq 60$

5. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en chrome est

comprise entre 22 et 24% en poids.

6. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en manganèse est inférieure à 1,5% en poids.

7. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en molybdène est supérieure à 0,1% en poids.

8. Procédé de fabrication d'une tôle, d'une bande ou d'une bobine laminée à chaud en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou une brame d'un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7

- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle, une bande ou une bobine.

9. Procédé de fabrication d'une tôle laminée à chaud en acier selon la revendication 8, selon lequel :

- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle dite quarto, puis

- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et

- on refroidit ladite tôle par trempe à l'air à des vitesses allant de 0,1 à 2,7°C/s.

10. Procédé de fabrication d'une barre ou d'un fil laminés à chaud en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou un bloom de coulée continue d'un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

- on lamine à chaud ledit lingot ou ledit bloom, depuis une température comprise entre 1150 et 1280°C pour obtenir une barre que l'on refroidit à l'air ou une couronne de fil que l'on refroidit à l'eau,

puis, facultativement:

- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et

- on refroidit ladite barre ou ladite couronne par trempe.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, selon lequel on effectue un étirage à froid de ladite barre ou un tréfilage dudit fil, à l'issue du refroidissement

12. Procédé de fabrication d'un profilé en acier, selon lequel on effectue un profilage à froid d'une barre laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 10.

13. Procédé de fabrication d'une pièce forgée en acier, selon lequel on débite en lopins une barre laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 10, puis on effectue un forgeage dudit lopin entre 1100°C et 1280°C.

Claims

1. A duplex stainless steel, the composition of which consists of, in weight%:

$C \leq 0.05\%$

$23\% \leq Cr \leq 25\%$

$1\% \leq Ni \leq 2.95\%$

$0.16\% \leq N \leq 0.28\%$

$Mn \leq 2.0\%$

$Mo + W/2 \leq 0.50\%$

$Mo \leq 0.45\%$

$W \leq 0.15\%$

$\text{Si} \leq 1.4\%$
 $\text{Al} \leq 0.05\%$
 $0.11\% \leq \text{Cu} \leq 0.50\%$
 $\text{S} \leq 0.010\%$
 $\text{P} \leq 0.040\%$
 $\text{Co} \leq 0.5\%$
 $\text{REM} \leq 0.1\%$
 $\text{V} < 0.59\%$
 $\text{Ti} \leq 0.1\%$
 $\text{Nb} \leq 0.3\%$
 $\text{Mg} \leq 0.1\%$
 $\text{Ca} \leq 0.003\%$

the remainder being iron and impurities resulting from the elaboration and the microstructure consisting of austenite and of 35 to 65% of ferrite by volume, said composition further observing the following relationships:

$40 \leq \text{IF} \leq 70$
 with

$$\text{IF} = 6 (\% \text{Cr} + 1.32 \times \% \text{Mo} + 1.27 \times \% \text{Si}) - 10 \times (\% \text{Ni} + 24 \times \% \text{C} + 16.15 \times \% \text{N} + 0.5 \times \% \text{Cu} + 0.4 \times \% \text{Mn}) - 6.17$$

and
 $\text{IRCL} \geq 30.5$ with

$$\text{IRCL} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} + 2.6 \% \text{Ni} - 0.7 \times \% \text{Mn}$$

2. The steel according to claim 1, further **characterized in that**:

$\text{IRCL} \geq 32$.

3. The steel according to claim 1 or 2, further **characterized in that** the ferrite proportion is comprised between 35 and 55% by volume,

4. The steel according to any of claims 1 to 3, further **characterized in that** $40 \leq \text{IF} \leq 60$.

5. The steel according to any of claims 1 to 4, further **characterized in that** the chromium content is comprised between 22 and 24% by weight.

6. The steel according to any of claims 1 to 5, further **characterized in that** the manganese content is less than 1.5% by weight.

7. The steel according to any of claims 1 to 6, further **characterized in that** the molybdenum content is greater than 0.1% by weight.

8. A method for manufacturing a hot-rolled metal sheet, strip for reel in the steel according to any of claims 1 to 7, according to which:

- an ingot or a slab of a composition steel according to any of claims 1 to 7, is provided,
- said ingot or said slab is hot-rolled at a temperature comprised between 1,150 and 1,280°C in order to obtain a sheet, strip or reel.

9. The method for manufacturing a hot-rolled steel sheet according to claim 8, according to which

- said ingot or said slab is hot-rolled at a temperature comprised between 1,150 and 1,280°C in order to obtain a so-called quarto plate, and then

- heat treatment is carried out at a temperature comprised between 900 and 1,100°C, and
- said plate is cooled by air quenching at rates from 0.1 to 2.7°C/s.

10. A method for manufacturing a hot-rolled bar or wire in steel according to any of claims 1 to 7, according to which

- a continuously cast ingot or bloom of a composition steel according to any of claims 1 to 7, is provided
- said ingot or said bloom is hot-rolled from a temperature comprised between 1,150 and 1,280°C in order to obtain a bar, which is cooled in air, or a ring of wire, which is cooled with water, and then optionally:
- heat treatment is carried out at a temperature comprised between 900 and 1,100°C, and
- said bar or said ring is cooled by quenching.

11. The manufacturing method according to claim 10, according to which cold-drawing of said bar or drawing of said wire is carried out at the end of the cooling.

12. A method for manufacturing a steel profile, according to which cold-profiling of a hot-rolled bar obtained by the method according to claim 10, is carried out.

13. A method for manufacturing a forged steel part, according to which a hot-rolled bar obtained by the method according to claim 10 is cut into slugs, and forging of said slug is then carried out between 1,100°C and 1,280°C.

Patentansprüche

1. Rostfreier Duplex-Stahl, dessen Zusammensetzung in Gew.-% besteht aus

$$\begin{aligned}
 &C \leq 0,05 \% \\
 &21 \% \leq Cr \leq 25 \% \\
 &1 \% < Ni \leq 2,95 \% \\
 &0,16\% \leq N \leq 0,28\% \\
 &Mn \leq 2,0 \% \\
 &Mo + W/2 \leq 0,50 \% \\
 &Mo \leq 0,45 \% \\
 &W \leq 0,15\% \\
 &Si \leq 1,4 \% \\
 &Al \leq 0,05 \% \\
 &0,11 \% \leq Cu \leq 0,50 \% \\
 &S \leq 0,010 \% \\
 &P < 0,040\% \\
 &Co \leq 0,5 \% \\
 &REM \leq 0,1 \% \\
 &V \leq 8,5 \% \\
 &Ti \leq 0,1 \% \\
 &Nb < 0,3 \% \\
 &Mg \leq 0,1 \% \\
 &Ca \leq 0,003 \%
 \end{aligned}$$

wobei der Rest Eisen ist und Unreinheiten, die aus der Herstellung resultieren, wobei die Mikrostruktur von Austenit gebildet wird und von 35 bis 65 % Vol.-% Ferrit, wobei die Zusammensetzung ferner die folgenden Relationen einhält

$$40 \leq IF \leq 70$$

mit

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

und
IRCL $\geq 30,5$ mit

$$IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn$$

2. . Stahl nach Anspruch 1, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass**
IRCL > 32 .

3. . Stahl nach den Ansprüchen 1 oder 2, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil Ferrit zwischen 35 und 55 Vol.-% inklusive ist.

4. . Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass**
 $40 \leq IF \leq 60$

5. . Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass** der Chromgehalt zwischen 22 und 24 Gew.-% inklusive ist.

6. . Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mangangehalt unter 1,5 Gew.-% ist.

7. . Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, ferner **dadurch gekennzeichnet, dass** der Molybdängehalt über 0,1 Gew.-% ist.

8. . Herstellungsverfahren eines Stahlblechs, -bands oder einer warmgewalzten Spule aus Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei:

- ein Block oder eine Bramme eines Stahls der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zugeführt wird,

- der Block oder die Bramme bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1280 °C inklusive warmgewalzt wird, um ein Blech, ein Band oder eine Spule zu erhalten.

9. . Herstellungsverfahren eines warmgewalzten Stahlblechs nach Anspruch 8, wobei:

- der Block oder die Bramme bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1280 °C inklusive warmgewalzt wird, um ein sogenanntes Quartblech zu erhalten, dann

- eine thermische Behandlung bei einer Temperatur zwischen 900 und 1100 °C inklusive durchgeführt wird, und
- das Blech durch Luftabschreckung mit Geschwindigkeiten von 0,1 bis 2,7 °C/s abgekühlt wird.

10. . Herstellungsverfahren eines warmgewalzten Stahlstabs oder -drahts nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei:

- ein Block oder eine stranggegossene Blockbramme eines Stahls der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zugeführt wird,

- der Block oder die Blockbramme ab einer Temperatur zwischen 1150 und 1280 °C inklusive warmgewalzt wird, um einen Stab zu erhalten, der an der Luft abgekühlt wird oder einen Drahtbund, der in Wasser abgekühlt wird,

dann, fakultativ:

- eine thermische Behandlung bei einer Temperatur zwischen 900 und 1100 °C inklusive durchgeführt wird und
- der Stab oder der Drahtbund durch Härten abgekühlt wird.

11. . Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, wobei nach dem Abkühlen ein Kaltrecken des Stabs oder ein Ziehen des Drahts durchgeführt wird.

12. . Herstellungsverfahren eines Stahlprofils, wobei ein Kaltprofilieren eines warmgewalzten Stabs durchgeführt wird, der gemäß dem Verfahren nach Anspruch 10 hergestellt wurde.

13. . Herstellungsverfahren eines Schmiedeteils aus Stahl, wobei ein warmgewalzter Stab, der gemäß dem Verfahren

EP 2 038 445 B1

nach Anspruch 10 hergestellt wurde, in Rohlinge zurechtgeschnitten wird und der Rohling dann zwischen 1100 °C und 1280 °C geschmiedet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Figure 1

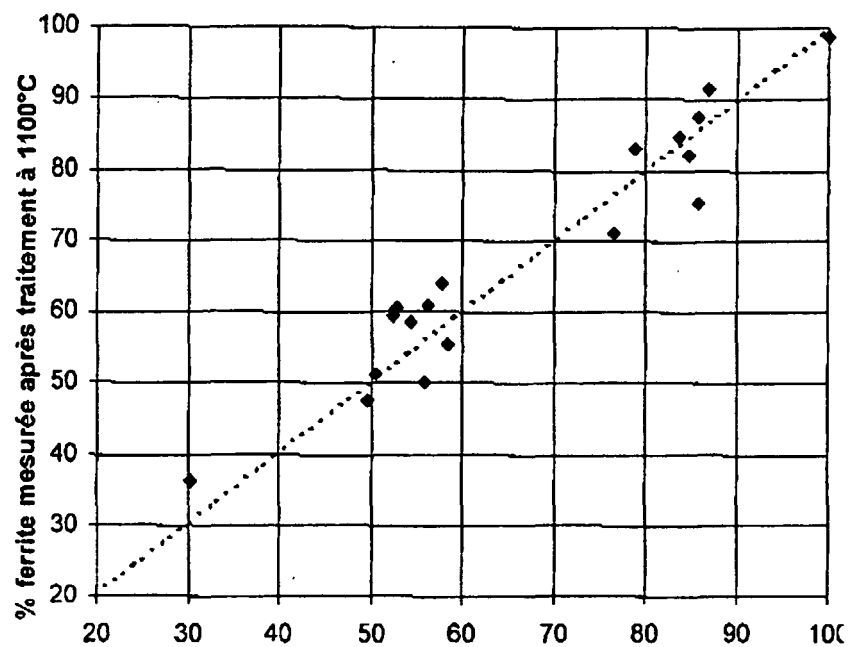


Figure 2

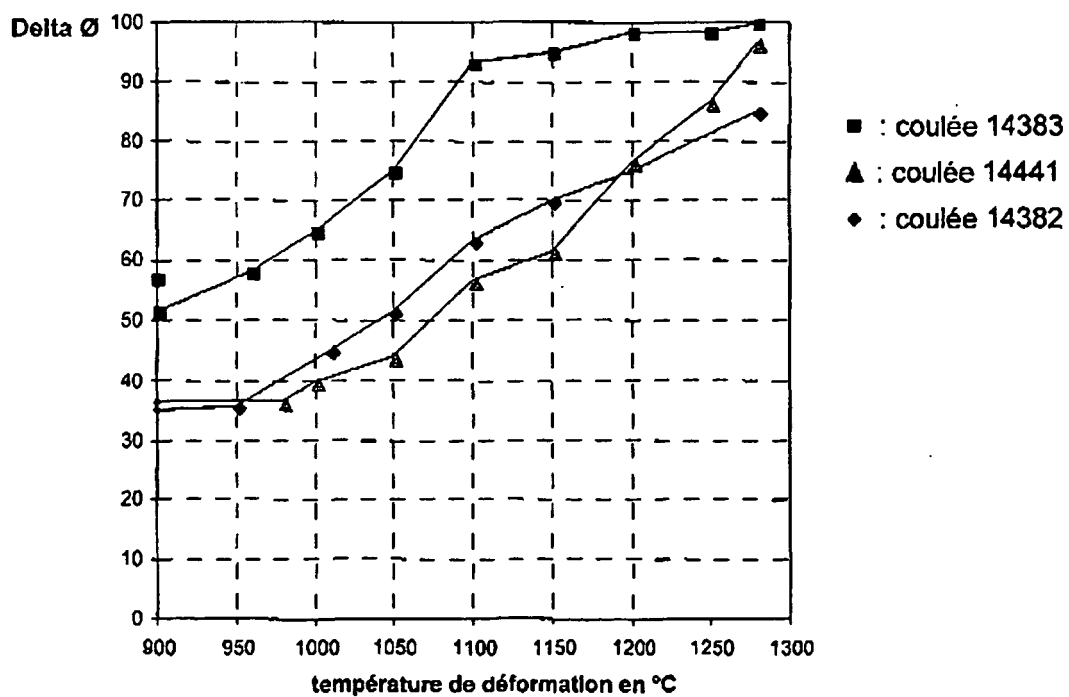


Figure 3

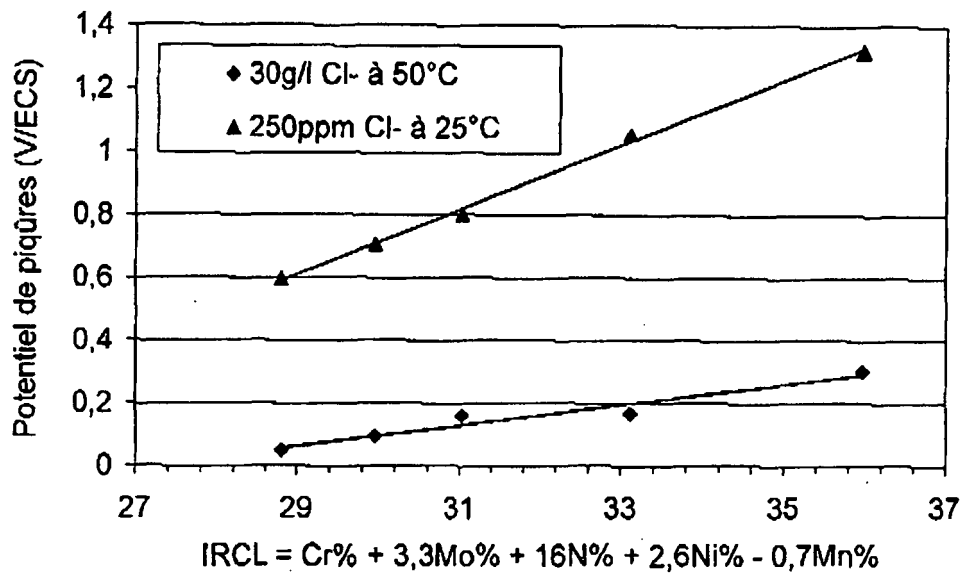


Figure 4

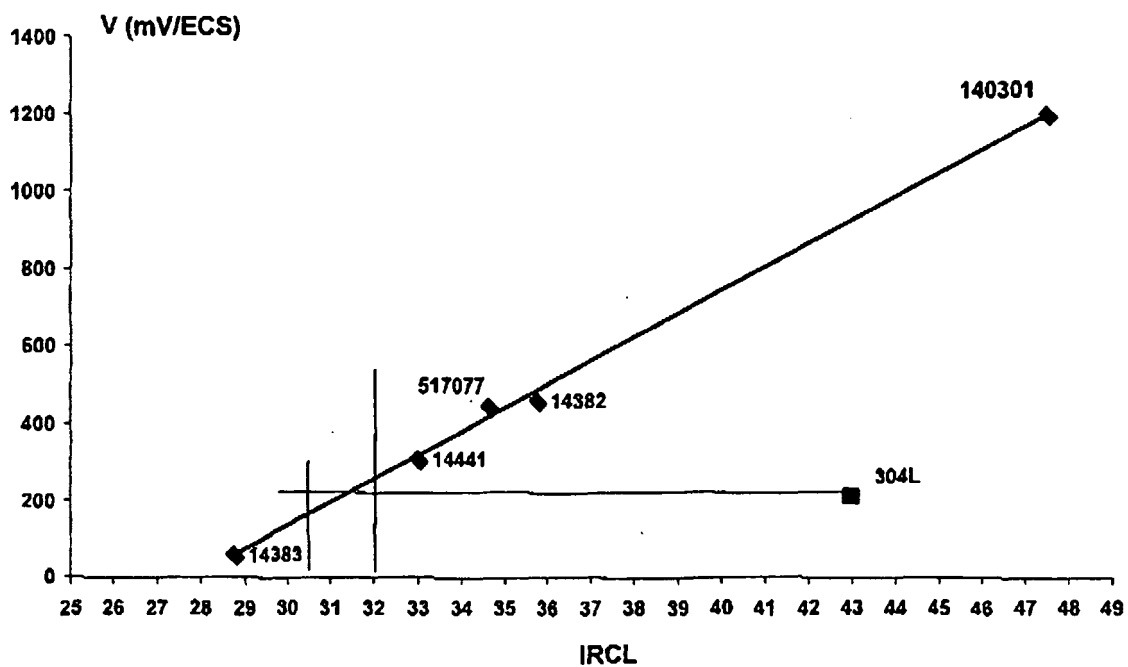
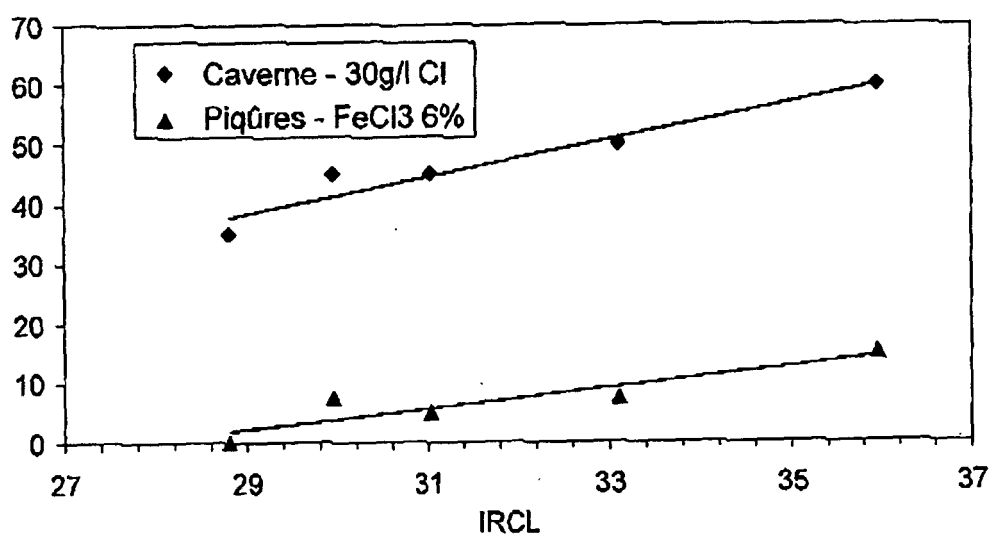


Figure 5

Température critique (°C)



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 10088 A [0004]
- US 4798635 A [0005]
- JP 2005105346 A [0006]