



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 849 372 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**08.10.2003 Bulletin 2003/41**

(51) Int Cl.7: **C22C 38/14, C22C 32/00**

(21) Numéro de dépôt: **97402979.5**

(22) Date de dépôt: **10.12.1997**

(54) **Acier de construction faiblement allié à particules actives**

Niederlegierter Baustahl mit aktiven Teilchen

Low alloy construction steel having active particles

(84) Etats contractants désignés:  
**DE FI FR GB IT SE**

(30) Priorité: **19.12.1996 FR 9615592**

(43) Date de publication de la demande:  
**24.06.1998 Bulletin 1998/26**

(73) Titulaire: **A.G. der Dillinger Hüttenwerke  
66748 Dillingen (DE)**

(72) Inventeurs:  
• **Kaplan, Dominique  
78600 Maison Laffitte (FR)**  
• **Devillers, Louis  
57050 Plappeville (FR)**

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

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 589 424 EP-A- 0 589 435**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 001, 28 février 1995 & JP 06 293937 A (NIPPON STEEL CORP), 21 octobre 1994,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 001, 28 février 1995 & JP 06 279848 A (NIPPON STEEL CORP), 4 octobre 1994,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 322 (C-453), 20 octobre 1987 & JP 62 109948 A (KAWASAKI STEEL CORP), 21 mai 1987,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 523 (M-1049), 16 novembre 1990 & JP 02 220735 A (NIPPON STEEL CORP), 3 septembre 1990,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 470 (C-0769), 15 octobre 1990 & JP 02 194115 A (NIPPON STEEL CORP), 31 juillet 1990,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 342 (C-0743), 24 juillet 1990 & JP 02 125812 A (NIPPON STEEL CORP), 14 mai 1990,**

**EP 0 849 372 B1**

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

**Description**

**[0001]** La présente invention concerne un acier à particules actives qui favorisent l'obtention d'un grain ferritique fin.

**[0002]** Le document EP-A-0 589 424 divulgue un acier dont la composition comprend, en pourcentage de poids :

5  
 $0,04\% \leq C \leq 0,2\%$   
 $0,4\% \leq Mn \leq 2\%$   
 $0,05\% \leq Si \leq 0,5\%$   
 $0,3\% \leq Mo \leq 0,7\%$   
10  $0,04\% \leq V \leq 0,2\%$   
 $0\% \leq Al \leq 0,005\%$   
 $0,005\% \leq Ti \leq 0,025\%$   
 $0,003\% \leq N \leq 0,015\%$

15 avec éventuellement :

$0\% \leq Ni \leq 1\%$   
 $0\% \leq Cr \leq 0,7\%$   
 $0\% \leq Cu \leq 1\%$   
20  $0\% \leq Nb \leq 0,05\%$   
 $0\% \leq \text{terres rares} \leq 0,01\%$   
 $0\% \leq Ca \leq 0,003\%$

25 le reste étant du fer et des impuretés inévitables, l'acier contenant une fine dispersion de particules actives constituées au moins d'un oxyde mixte comprenant le titane comme composant principal avec le manganèse, le silicium, l'aluminium, le calcium, le magnésium et les terres rares, le nombre de particules actives par  $\text{mm}^2$  étant supérieur à 20.

**[0003]** L'acier du document EP-A-0 589 424 est obtenu par le procédé suivant :

- 30 a) - élaboration d'un acier liquide ayant la composition ci-dessus,  
b) - désoxydation de l'acier sous vide de façon à obtenir une teneur en oxygène entre 30 et 150 ppm,  
c) - ajout de titane de façon à ce que la teneur en titane soit entre 0,005 et 0,025%, et  
d) - coulée de l'acier sous forme d'un demi produit.

35 **[0004]** Il est bien connu que les propriétés mécaniques de ductilité, de limite d'élasticité et de ténacité des aciers sont d'autant meilleurs que le grain est fin. C'est en particulier le cas pour les aciers dont la structure est ferritique, ferrito-perlitique ou ferrito-bainitique. Ces structures résultent généralement de la transformation au refroidissement de structures austénitiques stables à haute température et instables à basse température. Les grains ferritiques obtenus par ces transformations germent à partir des grains austénitiques et sont d'autant plus fins que la taille des grains austénitiques de départ est petite. Par ailleurs, il est bien connu que le grain austénitique peut être affiné par des  
40 traitements thermiques ou thermomécaniques adaptés. Aussi, afin d'obtenir des aciers qui ont des propriétés mécaniques de ductilité, de limite d'élasticité et de ténacité élevées, on cherche à affiner le grain ferritique par des traitements thermiques ou thermomécaniques destinés à affiner le grain austénitique avant transformation de l'austénite en ferrite. Ces traitements sont, par exemple, une normalisation par réchauffage pendant un temps pas trop long, à une température pas trop élevée au dessus de la température de transformation en austénite, ou un traitement thermomécanique  
45 par déformation plastique de l'acier dans un domaine de température tel que, d'une part l'acier ait une structure austénitique, et d'autre part que les grains austénitiques écrouis ne recristallisent pas sous forme de gros grains. Cette technique de l'affinement du grain par des traitements thermiques ou thermomécaniques est universellement utilisée. Cependant, elle présente l'inconvénient de ne pas être adaptées à certaines situations dans lesquelles l'acier est soumis à des cycles thermiques imposés par les circonstances particulières d'utilisation, les procédés de mise en  
50 oeuvre ou les procédés de fabrication.

**[0005]** Pour limiter les conséquences de cet inconvénient, on a proposé d'ajouter dans l'acier des éléments susceptibles de former une fine dispersion de précipités stables à haute température, qui bloquent la croissance des grains austénitiques. Cependant, cette technique n'est pas toujours suffisamment efficace, si bien qu'il est parfois difficile d'obtenir les caractéristiques de ductilité souhaitées.

55 **[0006]** L'inconvénient qui vient d'être décrit peut être exprimé de façon quantitative en utilisant la température de transition de la résilience au niveau 28 Joules après un cycle thermique constitué d'un chauffage à 1300°C suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 4 °C/s ; par convention, dans toute la suite, cette température de transition de résilience, mesurée après le cycle thermique défini ci-dessus, sera appelée "TK 28 J".

**[0007]** Dans un certain nombre de circonstances, la sécurité d'installations construites en acier ne peut être garantie que si la température "TK 28 J" est inférieure à - 45°C. Or, pour les aciers dont il est question ici, on ne peut, en général, pas garantir que la température "TK 28 J" sera inférieure à - 45°C. Il en résulte des limitations dans l'utilisation de ces aciers qui présentent d'autres avantages par ailleurs.

**[0008]** Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un acier ayant une aptitude améliorée à l'affinement du grain ferritique et permettant de conserver un grain fin, donc des propriétés de ductilité satisfaisantes, même lorsqu'il est soumis à des cycles thermiques mal contrôlés résultant soit des conditions de fabrication, soit des conditions de mise en oeuvre, soit, enfin, des circonstances particulières d'utilisation. Plus précisément, le but de l'invention est de proposer un acier ayant, à la fois, une structure ferritique, ferrito-perlitique ou ferrito-bainitique, et une température "TK 28 J" inférieure à - 45 °C.

**[0009]** A cet effet, l'invention a pour objet un acier dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,05\% \leq C \leq 0,4\%$$

$$0.2\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq Si \leq 0,6\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 6\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 3\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1,5\%$$

$$0\% \leq Cu \leq 1\%$$

$$0\% \leq V \leq 0,2\%$$

$$0\% \leq Nb \leq 0,1\%$$

$$0\% \leq B \leq 0,005\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,02\%$$

$$0,001\% \leq Al \leq 0,004\%$$

$$0,01\% \leq Ti \leq 0,03\%$$

$$0\% \leq N \leq 0,006\%$$

- éventuellement du zirconium en des teneurs inférieures à 0,006%,
- éventuellement des terres rares en des teneurs inférieures à 0,05%,
- éventuellement du calcium en des teneurs inférieures à 0,005%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. L'acier contient, en outre, une fine dispersion de particules actives qui sont des oxydes mixtes de titane et d'un ou plusieurs éléments pris parmi l'aluminium, le silicium et le zirconium ; le nombre de particules actives par mm<sup>2</sup>, comptées sur une coupe micrographique, est supérieur à 25.

**[0010]** De préférence, la teneur en aluminium et la teneur en titane satisfont la relation (avec Al et Ti exprimés en % en poids) :

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 < 10^{-6}$$

**[0011]** Lorsque l'acier contient du zirconium, il est préférable que la teneur en cet élément soit supérieure à 0,002%. Les particules actives sont alors constituées d'au moins un oxyde mixte de zirconium et de titane.

**[0012]** Les particules actives peuvent comporter également du sulfure de manganèse.

**[0013]** L'invention concerne également un procédé pour la fabrication de l'acier conforme à l'invention, selon lequel :

- on élabore un acier liquide non désoxydé contenant moins de 0,005% d'aluminium, on ajoute du manganèse, on désoxyde l'acier sous vide, par le carbone, le manganèse et le silicium, de façon à obtenir une activité en oxygène strictement inférieure à 30ppm,
- on ajoute du titane, puis on met à nuance, et on coule l'acier sous forme d'un demi-produit.

**[0014]** De préférence, on ajoute du zirconium et on coule l'acier moins de 15 minutes après l'addition de zirconium.

**[0015]** L'invention va maintenant être décrite plus en détails, de façon non limitative, et illustrée par des exemples.

**[0016]** Les inventeurs ont constaté, de façon nouvelle, que des particules dites actives, finement dispersées dans l'acier, étaient des sites de germination pour la ferrite, non seulement par un effet local sur l'énergie interfaciale, mais également du fait des contraintes engendrées dans le métal autour d'elles. Ces contraintes qui résultent de différences de coefficient de dilatation entre le métal et les particules actives, apparaissent au cours de tout cycle thermique au quel est soumis l'acier, pourvu qu'il comporte un réchauffage à une température suffisante. De tels cycles thermiques se rencontrent dans de nombreuses circonstances d'emploi, de mise en oeuvre ou de fabrication.

**[0017]** Les inventeurs ont également constaté de façon nouvelle que, pour que les contraintes engendrées autour des particules actives aient un effet significatif, d'une part, il est nécessaire que les déformations engendrées par ces contraintes soient supérieures à 1,5%. Ils ont, enfin, constaté que seules les particules d'oxyde mixte de titane et d'au moins un autre élément pris parmi l'aluminium, le silicium et le zirconium, induisent une déformation locale supérieure à 1,5%.

**[0018]** Plus précisément, les inventeurs ont constaté que les particules d'oxydes purs d'aluminium, de silicium ou de titane conduisent à des déformations inférieures à 1,5%, que les particules d'oxydes mixtes d'aluminium et de titane, ou les particules mixtes d'oxydes de silicium et de titane conduisent à des déformations légèrement supérieures à 1,5%, et, enfin, que les particules d'oxyde mixte de zirconium et de titane conduisent à des déformations supérieures à 3,5%.

**[0019]** Du fait des déformations importantes engendrées en leur voisinage, les particules d'oxydes mixtes de zirconium et de titane sont des sites de germination de la ferrite particulièrement efficaces. Cette efficacité est améliorée lorsque les particules actives comportent un peu de sulfure de manganèse associé aux oxydes.

**[0020]** Il est clair que les grains ayant germé sur ces particules actives seront d'autant plus fins que les particules actives seront plus nombreuses. Les inventeurs ont constaté que pour obtenir un effet significatif, il est nécessaire que le nombre de particules actives, compté sur une coupe micrographique de 1 mm<sup>2</sup>, soit supérieur à 25.

**[0021]** Pour contenir des particules actives conformes à ce qui a été indiqué ci dessus, l'acier doit contenir :

- moins de 0,004 % et, de préférence, moins de 0,0035 % d'aluminium pour éviter la formation d'inclusions d'alumine pure, mais, plus de 0,001% pour éviter la formation d'oxydes de titane purs et pour favoriser une fine dispersion des particules actives hors des zones ségréguées ; de plus, lorsque la teneur en aluminium est trop faible, la température de transition de résilience dans les zones affectées par des cycles de chauffage rapide à haute température est dégradée;
- entre 0,01% et 0,03% de titane pour que les particules actives soient constituées partiellement d'oxyde de titane, ce qui est impératif ;
- éventuellement du zirconium en des teneurs inférieures à 0,006%, et, de préférence, entre 0,002% et 0,006%, afin de former des oxydes de zirconium qui seront associés aux oxydes de titane, sans qu'il se forme de nitrures de zirconium défavorables à la ténacité ;
- moins de 0,006% d'azote pour éviter la formation de gros nitrures de titane ou de zirconium défavorables à la ténacité ;
- plus de 0,05% de silicium pour obtenir suffisamment de particules actives, mais, moins de 0,6% pour éviter de détériorer la ténacité notamment lors d'opérations de soudage ;
- éventuellement du niobium en des teneurs pouvant aller jusqu'à 0,1% ; en faible teneur cet élément favorise l'affinement du grain, mais, au delà de 0,1% il a un effet défavorable sur la ténacité du fait d'une précipitation trop importante de carbonitrures ;
- du soufre en des teneurs inférieures à 0,02% ; en général, cet élément est considéré comme étant une impureté, mais, en formant des sulfures de manganèse qui s'associent aux particules actives à base d'oxydes, il augmente l'efficacité de ces particules actives.

**[0022]** De préférence, dans le cas d'aciers calmés au titane (c'est à dire dont la teneur en silicium est faible, de l'ordre de moins de 0,15 %), et afin d'obtenir des particules actives optimales constituées d'oxydes mixtes de titane et d'aluminium, les teneurs en aluminium et titane doivent satisfaire à la relation :

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}$$

Celle-ci permet, en effet, de définir dans un plan "teneur en titane / teneur en aluminium" le domaine de composition le plus favorable à la formation d'oxydes mixtes de titane et d'aluminium dans de l'acier liquide ou en cours de solidification.

**[0023]** Outre les éléments éléments qui viennent d'être indiqués et nécessaires pour maîtriser la formation des particules actives, l'acier contient les éléments qui lui confèrent ses propriétés d'emploi générales, par exemple ses caractéristiques mécaniques. Les domaines de teneur pour chacun de ces élément définissent la famille des aciers aux quels la technique des particules actives s'applique. Il s'agit des aciers faiblement ou moyennement alliés susceptible de présenter une transformation d'austénite en ferrite et de présenter une structure de type ferritique ou ferrito-perlitique ou ferrito-bainitique, dont la composition comporte en poids (outre les éléments indiqués ci-dessus) :

$$0,005\% \leq C \leq 0,4\%$$

$$0,2\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

## EP 0 849 372 B1

$0\% \leq \text{Ni} \leq 6\%$   
 $0\% \leq \text{Cr} \leq 3\%$   
 $0\% \leq \text{Mo} \leq 1,5\%$   
 $0\% \leq \text{Cu} \leq 1\%$   
 $0\% \leq \text{V} \leq 0,2\%$   
 $0\% \leq \text{B} \leq 0,005\%$

- éventuellement des terres rares en des teneurs inférieures à 0,05%,
- éventuellement du calcium en des teneurs inférieures à 0,005%,

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

**[0024]** Pour obtenir une fine dispersion de particules actives, l'acier doit être élaboré selon le mode d'élaboration suivant:

On élabore un acier liquide non désoxydé contenant moins de 0,005% d'aluminium, au quel on ajoute du manganèse avant de le désoxyder sous vide par le carbone le manganèse et le silicium, de façon à obtenir une activité en oxygène strictement inférieure à 30 ppm, puis on ajoute le titane soit sous forme de ferro-titane, soit de ferro-silico-titane, et, enfin on met à nuance en ajustant les teneurs en éléments d'alliage ; lorsque l'acier doit contenir du zirconium, cet élément est ajouté en fin d'élaboration moins de 15 minutes avant la coulée, que celle-ci soit effectuée en continu ou en lingots ;

**[0025]** A titre d'exemple et de comparaison, on a fabriqué les aciers 1 à 6 selon l'art antérieur, et 7 à 9 selon l'invention, et on a mesuré leurs températures "TK 28 J" (telle que définie ci-dessus, c'est à dire mesurée après chauffage à 1300°C et refroidissement rapide).

**[0026]** Les compositions chimiques (en millièmes de % en poids) et les températures "TK 28 J"(en °C) étaient :

	N°	C	Mn	Si	S	P	Al	V	Nb	Ti	Zr	O	N	TK28J
art antérieur	1	80	1580	235	1	11	26			0	0	0,6	6	-25
	2	82	1620	250	1	12	3			0	0	1,8	3,7	-10
	3	82	1590	252	2,2	10	5			18	20	1,6	4,3	-25
	4	73	1585	5	3	9	0,7	3	13	7	-	5,2	nd	-8
	5	69	1555	101	4	9	1	3	11	4	-	2,5	nd	0
	6	82	1590	252	2	10	5,2	-	-	18	20	1,6	nd	-25
invention	7	77	1485	234	nd	nd	3	-	-	18	0	1,4	1,7	-50
	8	77	1600	230	2	11	4	-	-	10	3	2,7	2,5	-70
	9*	68	1488	84	6	13	2	2	14	20	-	2,4	4,3	-60

\* l'acier 9 contient en outre Ni = 405, Cr = 20, Cu = 191 ( en millièmes de % en poids)

**[0027]** L'acier N°7, conforme à l'invention, contient des particules actives de 1 à 5 µm constituées d'oxydes de titane et d'aluminium partiellement associées à du sulfure de manganèse. L'affinement de la microstructure est attestée par la température de transition "TK 28 J" qui est inférieure à - 45°C.

**[0028]** L'acier N°8, également conforme à l'invention, se distingue du précédent par la présence d'une petite addition de zirconium qui conduit à la formation de particules actives constituées d'oxydes mixtes de zirconium et de titane particulièrement efficaces pour affiner la microstructure. Cet effet favorable se traduit par une température "TK 28 J" inférieure de 20 K par rapport à la température "TK 28 J" de l'acier N°7 et, par conséquent, très inférieure à - 45°C.

**[0029]** L'acier N°9, conforme à l'invention, a des teneurs en Al et Ti satisfaisant la relation  $(\text{Al} - 0,0022)^2/1,6^2 + (\text{Ti} - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}$ , a été calmé au titane et a une excellente température de transition "TK 28 J".

**[0030]** A contrario :

- l'acier N°1 calmé à l'aluminium, sans titane contient des inclusions d'alumine peu actives vis à vis de la germination ferritique ; sa température "TK 28 J" n'est que de -25°C, ce qui est trop élevé ;
- l'acier N°2 calmé au silicium et au manganèse, sans titane, contient des inclusions de silicate de manganèse peu actives vis à vis de la germination de la ferrite, et la microstructure est très grossière ; sa température "TK 28 J" n'est que de -10°C ;
- l'acier N°3 à bas aluminium, avec du titane et du zirconium n'a cependant pas une bonne ténacité car la teneur

## EP 0 849 372 B1

en zirconium est trop élevée et l'acier contient de gros nitrures de zirconium qui dégradent cette propriété ; sa température "TK 28 J" est de -25°C;

- l'acier N°4, a une teneur en aluminium trop basse, si bien que la précipitation d'oxydes mixtes de titane et aluminium est insuffisante; la température "TK 28 J" est de - 8°C, ce qui est beaucoup trop élevé ;
- l'acier N°5, a une teneur en aluminium satisfaisante mais une teneur en titane trop basse ; la formation d'oxydes mixtes est insuffisante et la température "TK 28 J" est de 0°C, ce qui est encore moins bon que dans le cas précédent ;
- l'acier N°6 a une teneur en aluminium trop forte et une teneur en zirconium excessive qui donne naissance à des nitrures grossiers défavorables à la ténacité ; la température "TK 28 J" est de -25°C.

### Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'un acier dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,05\% \leq C \leq 0,4\%$$

$$0,2\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq Si \leq 0,6\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 6\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 3\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1,5\%$$

$$0\% \leq Cu \leq 1\%$$

$$0\% \leq V \leq 0,2\%$$

$$0\% \leq Nb \leq 0,1\%$$

$$0\% \leq B \leq 0,005\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,02\%$$

$$0,001\% \leq Al \leq 0,004\%$$

$$0,01\% \leq Ti \leq 0,03\%$$

$$0\% \leq N \leq 0,006\%$$

- éventuellement du zirconium en des teneurs inférieures à 0,006%,
- éventuellement des terres rares en des teneurs inférieures à 0,05%,
- éventuellement du calcium en des teneurs inférieures à 0,005%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, l'acier contenant une fine dispersion de particules actives constituées d'un oxyde mixte de titane et d'au moins un élément pris parmi l'aluminium, le silicium et le zirconium, le nombre de particules actives par mm<sup>2</sup>, comptées sur une coupe micrographique, étant supérieur à 25, selon lequel :

- on élabore un acier liquide non désoxydé contenant moins de 0,005% d'aluminium,
- on ajoute du manganèse,
- on désoxyde l'acier sous vide, par le carbone, le manganèse et le silicium, de façon à obtenir une activité en oxygène strictement inférieure à 30 ppm,
- on ajoute du titane,
- puis on met à nuance,

et on coule l'acier sous forme d'un demi produit.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la composition chimique de l'acier est telle que la teneur en aluminium et la teneur en titane satisfont la relation :

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}$$

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'acier contient plus de 0,002% de zirconium et en ce que les particules actives sont constituées d'au moins un oxyde mixte de zirconium et de titane, selon lequel, après addition de titane, on ajoute du zirconium et en ce que on coule l'acier moins de 15 minutes après l'addition de zirconium.

4. Acier dont la composition chimique comprend, en poids :

0,05% ≤ C ≤ 0,4%  
 0,2% ≤ Mn ≤ 2,5%  
 0,05% ≤ Si ≤ 0,6%  
 0% ≤ Ni ≤ 6%  
 0% ≤ Cr ≤ 3%  
 0% ≤ Mo ≤ 1,5%  
 0% ≤ Cu ≤ 1%  
 0% ≤ V ≤ 0,2%  
 0% ≤ Nb ≤ 0,1%  
 0% ≤ B ≤ 0,005%  
 0% ≤ S ≤ 0,02%  
 0,001% ≤ Al ≤ 0,004%  
 0,01% ≤ Ti ≤ 0,03%  
 0% ≤ N ≤ 0,006%

- éventuellement du zirconium en des teneurs inférieures à 0,006%,
- éventuellement des terres rares en des teneurs inférieures à 0,05%,
- éventuellement du calcium en des teneurs inférieures à 0,005%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, l'acier contenant une fine dispersion de particules actives dont le nombre par mm<sup>2</sup>, comptées sur une coupe micrographique, est supérieur à 25, **caractérisé en ce que** les particules actives sont des oxydes mixtes de titane et d'un ou plusieurs éléments pris parmi le silicium, l'aluminium et le zirconium.

5. Acier selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** la teneur en aluminium et la teneur en titane satisfont la relation :

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}$$

6. Acier selon la revendication 4 **caractérisé en ce qu'** il contient plus de 0,002% de zirconium et **en ce que** les particules actives sont des oxydes mixtes de titane et de zirconium

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Stahls, dessen massebezogene chemische Zusammensetzung umfasst:

0,05 % ≤ C ≤ 0,4 %  
 0,2 % ≤ Mn ≤ 2,5 %  
 0,05% ≤ Si ≤ 0,6%  
 0% ≤ Ni ≤ 6%  
 0% ≤ Cr ≤ 3%  
 0% ≤ Mo ≤ 1,5%  
 0% ≤ Cu ≤ 1 %  
 0 % ≤ V ≤ 0,2 %  
 0% ≤ Nb ≤ 0,1 %  
 0% ≤ B ≤ 0,005%  
 0 % ≤ S ≤ 0,02 %  
 0,001 % ≤ Al ≤ 0,004%  
 0,01% ≤ Ti ≤ 0,03%  
 0% ≤ N ≤ 0,006 %

- gegebenenfalls Zirconium in Mengenanteilen unter 0,006 %,
- gegebenenfalls Seltenerdmetalle in Mengenanteilen unter 0,05 %,
- gegebenenfalls Calcium in Mengenanteilen unter 0,005 %,

## EP 0 849 372 B1

wobei der Rest aus Eisen und aus der Verarbeitung stammenden Verunreinigungen besteht,  
wobei der Stahl eine feine Dispersion von aktiven Partikeln enthält, die aus einem Mischoxid von Titan und mindestens einem Element bestehen, das unter Aluminium, Silicium und Zirconium ausgewählt ist, wobei die im Mikroschliff ausgezählte Anzahl der aktiven Partikel pro mm<sup>2</sup> über 25 liegt,  
wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Herstellung eines flüssigen, nicht desoxidierten Stahls, der weniger als 0,005 % Aluminium enthält,
- Einarbeiten von Mangan,
- Desoxidation des Stahls mit Kohlenstoff, Mangan und Silicium im Vakuum, so dass eine Sauerstoffaktivität unter 30 ppm erhalten wird,
- Einarbeiten von Titan,
- anschließendes Feinen, und
- Gießen des Stahls in Form eines Halbzeugs.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die chemische Zusammensetzung des Stahls so gewählt wird, dass der Gehalt an Aluminium und der Gehalt an Titan die folgende Beziehung erfüllt:

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}.$$

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Stahl mehr als 0,002 % Zirconium enthält, wobei die aktiven Partikel aus mindestens einem Mischoxid von Zirconium und Titan bestehen, wobei nach dem Verfahren nach dem Zusatz von Titan Zirconium eingearbeitet wird, und wobei der Stahl weniger als 15 min nach dem Zusatz von Zirconium gegossen wird.

4. Stahl, dessen massebezogene chemische Zusammensetzung umfasst:

$$\begin{aligned} 0,05 \% \leq C \leq 0,4 \% \\ 0,2\% \leq Mn \leq 2,5\% \\ 0,05 \% \leq Si \leq 0,6 \% \\ 0\% \leq Ni \leq 6\% \\ 0\% \leq Cr \leq 3\% \\ 0\% \leq Mo \leq 1,5\% \\ 0\% \leq Cu \leq 1 \% \\ 0\% \leq V \leq 0,2\% \\ 0\% \leq Nb \leq 0,1\% \\ 0\% \leq B \leq 0,005\% \\ 0\% \leq S \leq 0,02 \% \\ 0,001 \% \leq Al \leq 0,004 \% \\ 0,01 \% \leq Ti \leq 0,03\% \\ 0 \% \leq N \leq 0,006 \% \end{aligned}$$

- gegebenenfalls Zirconium in Mengenanteilen unter 0,006 %,
- gegebenenfalls Seltenerdmetalle in Mengenanteilen unter 0,05 %,
- gegebenenfalls Calcium in Mengenanteilen unter 0,005 %,

wobei der Rest aus Eisen und aus der Verarbeitung stammenden Verunreinigungen besteht,  
wobei der Stahl eine feine Dispersion von aktiven Partikeln enthält, deren im Mikroschliff ausgezählte Anzahl pro mm<sup>2</sup> über 25 liegt, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den aktiven Partikeln um Mischoxide von Titan und einem oder mehreren Elementen handelt, die unter Silicium, Aluminium und Zirconium ausgewählt sind.

5. Stahl nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Aluminium und der Gehalt an Titan die folgende Beziehung erfüllen:

$$(Al - 0,0022)^2/1,6^2 + (Ti - 0,021)^2/13^2 \leq 10^{-6}.$$

6. Stahl nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mehr als 0,002 % Zirconium enthält, und dadurch,

dass die aktiven Partikel Mischoxide von Zirconium und Titan sind.

**Claims**

5

1. Process for the manufacture of a steel whose chemical composition comprises, by weight:

10

- 0.05% ≤ C ≤ 0.4%
- 0.2% ≤ Mn ≤ 2.5%
- 0.05% ≤ Si ≤ 0.6%
- 0% ≤ Ni ≤ 6%
- 0% ≤ Cr ≤ 3%
- 0% ≤ Mo ≤ 1.5%
- 0% ≤ Cu ≤ 1%
- 0% ≤ V ≤ 0.2%
- 0% ≤ Nb ≤ 0.1%
- 0% ≤ B ≤ 0.005%
- 0% ≤ S ≤ 0.02%
- 0.001% ≤ Al ≤ 0.004%
- 0.01% ≤ Ti ≤ 0.03%
- 0% ≤ N < 0.006%

15

20

25

- optionally, zirconium in amounts of less than 0.006%,
- optionally, rare earth in amounts of less than 0.05%,
- optionally, calcium in amounts of less than 0.005%,

30

the balance being iron and impurities resulting from the smelting, the steel containing a fine dispersion of active particles consisting of a mixed oxide of titanium and of at least one element taken from aluminium, silicon and zirconium, the number of active particles per mm<sup>2</sup>, counted in a micrographic section, being greater than 25, in which:

35

- a non-deoxidized liquid steel containing less than 0.005% aluminium is smelted;
- manganese is added;
- the steel is vacuum-deoxidized by carbon, manganese and silicon, so as to obtain an oxygen activity strictly less than 30 ppm;
- titanium is added
- then the steel is made to grade and cast in the form of a semi-finished product.

40

2. Process according to Claim 1, in which the chemical composition of the steel is such that the aluminium content and the titanium content satisfy the relationship:

$$(Al - 0.0022)^2/1.6^2 + (Ti - 0.021)^2/13^2 \leq 10^{-6}.$$

45

3. Process according to Claim 1, in which the steel contains more than 0.002% zirconium and in that the active particles consist of at least one zirconium titanium mixed oxide, whereby, after addition of titanium, zirconium is added, and in that the steel is cast less than 15 minutes after the addition of zirconium.

50

4. Steel whose chemical composition comprises, by weight:

55

- 0.05% ≤ C ≤ 0.4%
- 0.2% ≤ Mn ≤ 2.5%
- 0.05% ≤ Si ≤ 0.6%
- 0% ≤ Ni ≤ 6%
- 0% ≤ Cr ≤ 3%
- 0% ≤ Mo ≤ 1.5
- 0% ≤ Cu ≤ 1%
- 0% ≤ V ≤ 0.2%

0% ≤ Nb ≤ 0.1%  
0% ≤ B ≤ 0.005%  
0% ≤ S ≤ 0.02%  
0.001% ≤ Al ≤ 0.004%  
0.01% ≤ Ti ≤ 0.03%  
0% ≤ N ≤ 0.006%

5

10

- optionally, zirconium in amounts of less than 0.006%,
- optionally, rare earth in amounts of less than 0.05%,
- optionally, calcium in amounts of less than 0.005%,

15

the balance being iron and impurities resulting from the smelting, the steel containing a fine dispersion of active particles whose number per mm<sup>2</sup>, counted in a micrographic section, is greater than 25, **characterized in that** the active particles are mixed oxides of titanium and of one or more elements taken from silicon, aluminium and zirconium.

5. Steel according to Claim 4, **characterized in that** the aluminium content and the titanium content satisfy the relationship:

20

$$(Al - 0.0022)^2/1.6^2 + (Ti - 0.021)^2/13^2 \leq 10^{-6}.$$

6. Steel according to Claim 4, **characterized in that** it contains more than 0.002% zirconium and **in that** the active particles are mixed titanium zirconium oxides.

25

30

35

40

45

50

55