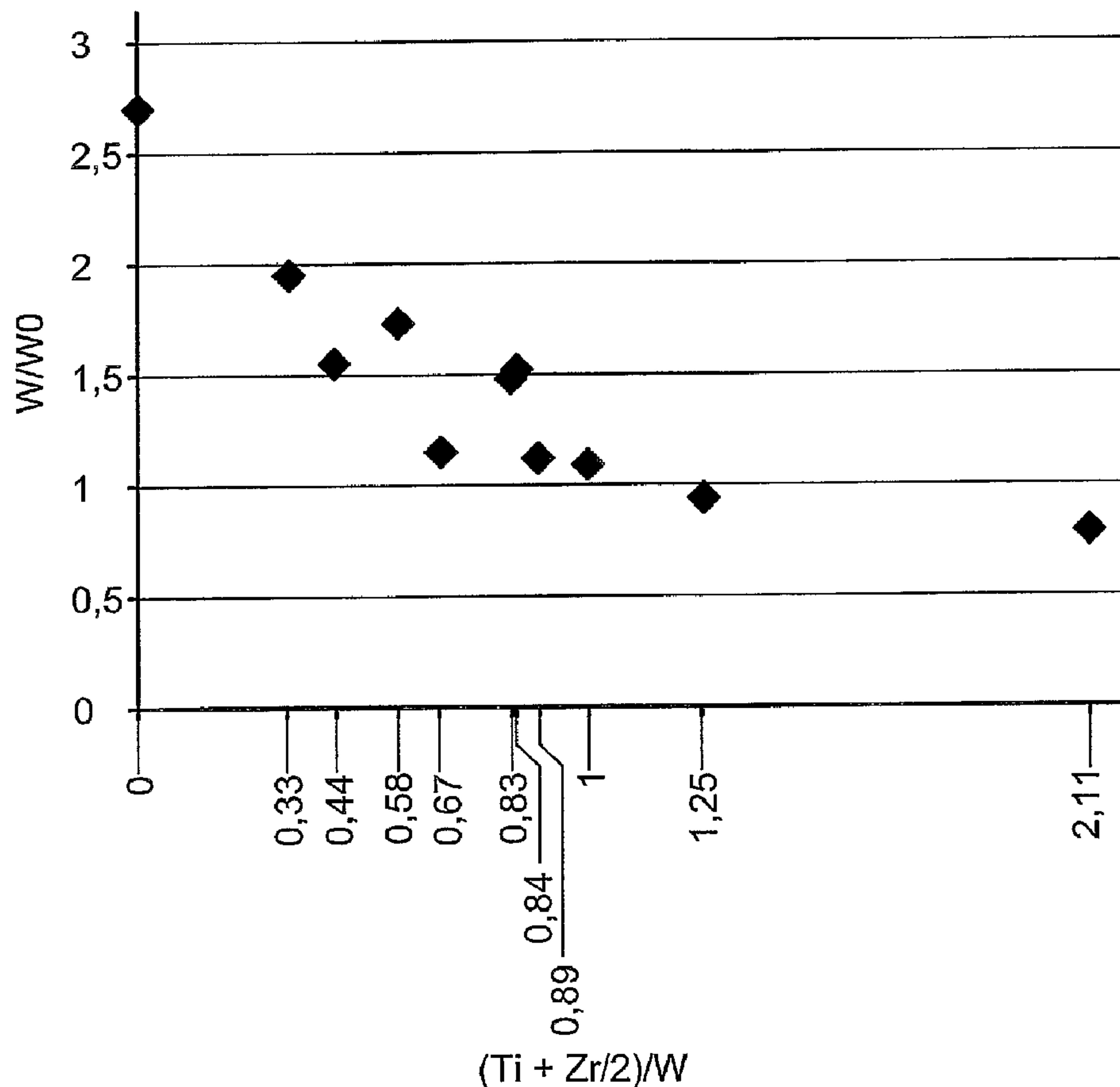




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/05/12
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/12/29
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/07/30
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/10/31
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/001191
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/123975
(30) Priorité/Priority: 2004/05/21 (FR0405535)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22C 38/44* (2006.01),
C21D 8/00 (2006.01), *C22C 38/46* (2006.01),
C22C 38/50 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BEGUINOT, JEAN, FR;
VIALE, DOMINIQUE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
INDUSTEEL CREUSOT, FR
(74) Agent: NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : ACIER A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET A L'USURE
(54) Title: STEEL WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH AND WEAR RESISTANCE



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé pour réduire les veines ségréguées d'un acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure dont la composition comprend, en poids : 0,30 % = C = 1,42 % ; 0,05 % = Si = 1,5 % ; Mn = 1,95 % ; Ni 2,9% ; 1,1 % = Cr = 7,9 % ; 0,61

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

% = Mo 4,4 %; éventuellement V = 1,45 %, Nb = 1,45 %, Ta = 1,45 % et $V + Nb/2 + Ta/4 = 1,45$ %; moins de 0,1 % de bore, de 0,19 % de (S + Se/2 + Te/4), de 0,01% de calcium, de 0,5 % de terres rares, de 1 % d'aluminium, de 1 % de cuivre ; le reste étant de fer et des impuretés résultant de l'élaboration. La composition satisfaisait en outre : $800 = D = 1150$ avec $D = 540(C)^{0,25} + 245 (Mo + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,30} + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$. Selon le procédé, on substitue tout ou partie du molybdène par une proportion double de tungstène de telle sorte que $W > 0,21$ %, et on ajuste Ti, Zr, C pour que, après ajustement, $Ti + Zr/2 = 0,2 W$, $(Ti + Zr/2) \times C = 0,07$, $Ti + Zr/2 = 1,49$ % et D soit inchangé à 5 % près. Acier obtenu et procédé de fabrication d'une pièce en acier.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
29 décembre 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/123975 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :**C22C 38/44**, 38/50, 38/46, C21D 8/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/001191

(22) Date de dépôt international : 12 mai 2005 (12.05.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0405535 21 mai 2004 (21.05.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INDUS-TEEL CREUSOT** [FR/FR]; Immeuble "La Pacific" -, La Défense 7 -, 11/13 Cours VALMY, F-92800 PUTEAUX (FR).

(72) Inventeurs; et

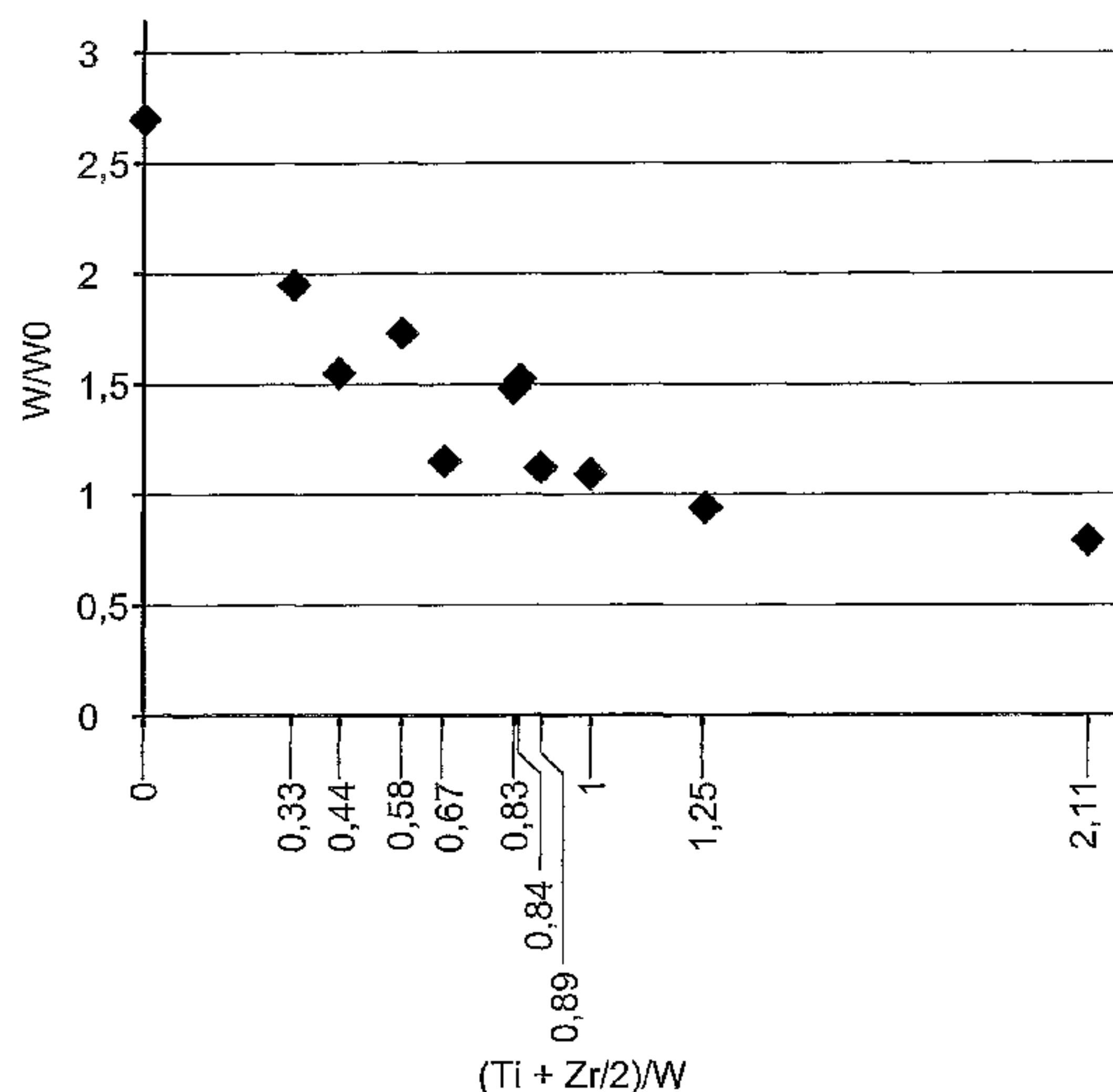
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BE-GUINOT, Jean** [FR/FR]; 12, rue des Pyrénées, F-71200 LE CREUSOT (FR). **VIALE, Dominique** [FR/FR]; 41, rue Jean Lafoy, F-71710 MARMAGNE (FR).(74) Mandataires : **LAGRANGE, Jacques** etc.; CABINET LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: STEEL WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH AND WEAR RESISTANCE

(54) Titre : ACIER A HAUTE RESISTANCE MECANIQUE ET A L'USURE



(57) **Abstract:** The invention relates to a steel with high mechanical strength and wear resistance. More specifically, the invention relates to a method of reducing the segregated veins of a steel having high mechanical strength, high wear resistance and the following weight composition: 0.30 % = C = 1.42 %; 0.05 % = Si = 1.5 %; Mn = 1.95 %; Ni = 2.9 %; 1.1 % = Cr = 7.9 %; 0.61 % = Mo = 4.4 %; optionally V = 1.45 %, Nb = 1.45 %, Ta = 1.45 % and V+Nb/2 + Ta/4 = 1.45 %; less than 0.1 % borium, 0.19 % (S + Se/2 + Te/4), 0.01 % calcium, 0.5 % rare earths, 1 % aluminium, 1 % copper; the remainder being iron and impurities resulting from the production thereof. The composition also comprises: $800 = D = 1150$, where $D = 540(C)^{0.25} + 245 (Mo + 3 V + 1.5 Nb + 0.75 Ta)^{0.30} + 125 Cr^{0.20} + 15.8 Mn + 7.4 Ni + 18 Si$. According to the invention, all or part of the molybdenum is replaced by a double proportion of tungsten, such that $W > 0.21$ %, and Ti, Zr, C are adjusted so that, after said adjustment, $Ti + Zr/2 = 0.2 W$, $(Ti + Zr/2) \times C = 0.07$, $Ti + Zr/2 = 1.49$ % and D is unchanged at 5 %. The invention also relates to the steel obtained and to a method of producing a steel part.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/123975 A2

WO 2005/123975 A2

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Procédé pour réduire les veines ségréguées d'un acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure dont la composition comprend, en poids : 0,30 % = C = 1,42 % ; 0,05 % = Si = 1,5 % ; Mn = 1,95 % ; Ni 2,9% ; 1,1 % = Cr = 7,9 % ; 0,61 % = Mo 4,4 % ; éventuellement V = 1,45 % , Nb = 1,45 % , Ta = 1,45 % et $V+Nb/2 + Ta/4 = 1,45$ % ; moins de 0,1 % de bore, de 0,19 % de (S + Se/2 + Te/4), de 0,01 % de calcium, de 0,5 % de terres rares, de 1 % d'aluminium, de 1 % de cuivre ; le reste étant de fer et des impuretés résultant de l'élaboration. La composition satisfaisait en outre : $800 = D = 1150$ avec $D = 540(C)^{0,25} + 245 (Mo + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,30} + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$. Selon le procédé, on substitue tout ou partie du molybdène par une proportion double de tungstène de telle sorte que $W > 0,21$ % , et on ajuste Ti, Zr, C pour que, après ajustement, $Ti + Zr/2 = 0,2 W$, $(Ti + Zr/2) X C = 0,07$, $Ti + Zr/2 = 1,49$ % et D soit inchangé à 5 % près. Acier obtenu et procédé de fabrication d'une pièce en acier.

Acier à haute résistance mécanique et à l'usure.

La présente invention concerne un acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure.

5 Dans de nombreuses industries on utilise des aciers à résistance à l'usure élevée. Se sont par exemple des aciers destinés à fabriquer des équipements pour les industries minérales et qui doivent résister à l'abrasion. Ce sont également des aciers destinés à fabriquer des outils pour la mise en forme à froid ou à mi-chaud de pièces métalliques et qui doivent résister à l'usure par frottement métal contre métal. Pour ces
10 applications d'outillage, au moins, les aciers doivent conserver de bonnes propriétés malgré des échauffements à des températures pouvant atteindre 500° C, voire 600° C.

Outre cette résistance à l'usure, les aciers considérés ici doivent avoir des propriétés adaptées afin de pouvoir être usinés ou soudés. Ils
15 doivent enfin pouvoir résister à des chocs ou à des efforts intenses.

D'une façon générale, pour obtenir l'ensemble des propriétés souhaitées, on utilise habituellement des aciers contenant environ entre 0,3 % et 1,5 % de carbone, moins de 2 % de silicium, moins de 2 % de manganèse, éventuellement jusqu'à 3 % de nickel, entre 1 % et 12 % de
20 chrome, entre 0,5 % et 5 % de molybdène, avec ajout éventuel de vanadium ou de niobium.

Dans ces aciers, la tenue à l'usure résulte principalement du durcissement engendré par la précipitation secondaire de carbures de molybdène. Cette tenue à l'usure peut être améliorée, le cas échéant, par la
25 présence de gros carbures lédéburitiques surtout riches en chrome.

La présence nécessaire de fortes teneurs en éléments carburigènes forts, tels que le molybdène et le vanadium, assurant une précipitation secondaire suffisamment durcissante et stable en température, présente cependant l'inconvénient d'engendrer la formation
30 de veines fortement ségrégées en ces éléments et en carbone et, de ce fait, très dures et très fragiles. Ces veines ségrégées rendent l'usinage ou le soudage difficile. En outre, elles constituent des zones fragiles qui, même localisées, peuvent réduire très sensiblement la tenue aux chocs et aux efforts de flexion intenses des pièces.

35 Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour obtenir un acier dont les propriétés sont

équivalentes à celles des aciers connus, mais dont la nocivité des veines ségrégées est sensiblement réduite.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour réduire la nocivité des veines ségrégées d'un acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure dont la composition comprend en poids :

0,30 %	≤	C	≤	1,42 %
0,05 %	≤	Si	≤	1,5 %
		Mn	≤	1,95 %
		Ni	≤	2,9 %
1,1 %	≤	Cr	≤	7,9 %
0,61 %	≤	Mo	≤	4,4 %

- éventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le vanadium, le niobium et le tantale en des teneurs telle que

10

$$V \leq 1,45 \%, Nb \leq 1,45 \%, Ta \leq 1,45 \%, \text{ et } V + Nb/2 + Ta/4 \leq 1,45 \%,$$

- éventuellement jusqu'à 0,1 % de bore,
 - éventuellement jusqu'à 0,19 % de soufre, jusqu'à 0,38% de sélénium et jusqu'à 0,76 % de tellure, la somme $S + Se/2 + Te/4$ restant inférieure ou égale à 0,19 %,

15

- éventuellement jusqu'à 0,01 % de calcium,
 - éventuellement jusqu'à 0,5 % de terres rares
 - éventuellement jusqu'à 1 % d'aluminium,
 - éventuellement jusqu'à 1 % de cuivre,

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

20

composition satisfaisant en outre :

$$800 \leq D \leq 1150$$

avec :

$$D = 540 (C)^{0,25} + 245 (Mo + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,30} + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$$

25

Selon ce procédé :

- on substitue tout ou partie du molybdène par une proportion double de tungstène de telle sorte que la teneur W en tungstène soit supérieure ou égale à 0,21 %,

5 - et on ajoute du titane et/ou du zirconium destinés à former, essentiellement en cours de solidification, des gros carbures, et un supplément de carbone δC égal à $Ti/4 + Zr/8$, de sorte que la teneur en carbone après ajustement sera visée égale à $C' = C$ avant ajustement + $Ti/4 + Zr/8$.

Les teneurs ajoutées en titane et/ou zirconium seront telles que :

10 $Ti + Zr/2 \geq 0,2 \times W$
 $(Ti + Zr/2) \times C' \geq 0,07$

c'est à dire encore, compte tenu de ce que $C' = (C + Ti/4 + Zr/8)$
 (où C = teneur en carbone avant ajustement) :

15 $(Ti + Zr/2) \geq 2 (- C + \sqrt{C^2 + 0,07})$

et,

$Ti + Zr/2 \leq 1,49 \%$

20 La quantité de carbone rajoutée δC formant précocement des carbures de titane et/ou zirconium, n'est plus disponible et n'intervient donc pas dans la précipitation secondaire durcissante de carbures de molybdène, tungstène, vanadium et, secondairement chrome. Celle-ci dépend du carbone libre C^* après ajustement = $C' - Ti/4 - Zr/8$. Il en résulte que le durcissement de l'acier n'est pas modifié par le procédé, à
 25 la dispersion près liée aux dispersions pratiques de réalisation des visées en aciérie. On estime à cet égard, que la dispersion résultante sur le facteur D ne dépasse pas $\pm 5 \%$, de sorte que l'on souhaite :

30 $0,95 \times D \text{ avant ajustement} \leq D \text{ après ajustement} \leq 1,05 \times D \text{ avant ajustement}$, où $D \text{ après ajustement} = 540 (C' - Ti/4 - Zr/8)^{0,25} + 245 (Mo \text{ après ajustement} + W/2 + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,30} + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$.

De préférence, on ajuste la composition pour que D après ajustement = D avant ajustement.

35 Lorsque la teneur en Chrome est comprise entre 2,5 et 3,5 %, et si les teneurs en carbone, titane et zirconium sont telles que $C \geq 0,51 \%$

avant ajustement, on limite de préférence les teneurs en W pour que, après ajustement,

$$W \leq 0,85 \% \text{ si } Mo < 1,21 \% \text{ et } W/Mo \leq 0,7 \text{ si } Mo \geq 1,21 \%$$

5 L'invention concerne également un acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure, éventuellement susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention, dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,35 \% \leq C \leq 1,47 \%,$$

$$0,05 \% \leq Si \leq 1,5 \%,$$

$$10 \quad Mn \leq 1,95 \%,$$

$$Ni \leq 2,9 \%,$$

$$1,1 \% \leq Cr \leq 7,9 \%,$$

$$0 \% \leq Mo \leq 4,29 \%,$$

$$0,21 \% \leq W \leq 4,9 \%$$

$$15 \quad 0,61 \% \leq Mo + W/2 \leq 4,4 \%$$

$$0 \% \leq Ti \leq 1,49 \%$$

$$0 \% \leq Zr \leq 2,9 \%$$

$$0,2 \% \leq Ti + Zr/2 \leq 1,49 \%$$

20 - éventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le vanadium, le niobium et le tantale, en des teneurs telles que $V \leq 1,45 \%$, $Nb \leq 1,45 \%$, $Ta \leq 1,45 \%$ et $V + Nb/2 + Ta/4 \leq 1,45 \%$,

- éventuellement jusqu'à 0,1 % de bore,

25 - éventuellement jusqu'à 0,19 % de soufre, jusqu'à 0,38 % de sélénium et jusqu'à 0,76 % de tellure, la somme $S + Se/2 + Te/4$ restant inférieure ou égale à 0,19 %,

- éventuellement jusqu'à 0,01 % de calcium,

- éventuellement jusqu'à 0,5 % de terres rares,

- éventuellement jusqu'à 1 % d'aluminium,

- éventuellement jusqu'à 1 % de cuivre,

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

la composition satisfaisant les conditions suivantes :

$$(Ti + Zr/2)/W \geq 0,20$$

$$(Ti + Zr/2) \times C \geq 0,07$$

$$0,3 \% \leq C^* \leq 1,42 \%, \text{ et de préférence } \leq 1,1 \%$$

$$5 \quad 800 \leq D \leq 1150$$

avec

$$D = 540 (C^*)^{0,25} + 245 (Mo + W/2 + 3V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,3} \\ + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$$

et

$$10 \quad C^* = C - Ti/4 - Zr/8,$$

en outre, si $C^* \geq 0,51 \%$, et si $2,5 \% \leq Cr \leq 3,5 \%$, alors $W \leq 0,85 \%$ si $Mo < 1,21 \%$, et $W/Mo \leq 0,7$ si $Mo \geq 1,21 \%$.

15 De préférence, l'acier peut satisfaire en outre une ou plusieurs des conditions suivantes:

Si $< 0,45 \%$, si l'on souhaite privilégier la conductivité thermique,

ou

Si $\geq 0,45 \%$ si on souhaite privilégier l'aptitude au travail à chaud,

ou encore :

20

Mo + W/2 $\geq 2,2 \%$ pour augmenter la résistance à l'adoucissement de l'acier et lui conférer une résistance élevée ;

Cr $\geq 3,5 \%$ pour contribuer à la fois à la trempabilité et au durcissement ;

25

C $\leq 0,85 \%$ si on veut privilégier la ténacité,

ou

C $> 0,85 \%$ si on veut obtenir une tenue à l'usure la plus élevée possible.

30

En outre, l'acier peut être tel que :

$$Ti + Zr/2 < 0,7 \%$$

afin de privilégier la ténacité,

ou tel que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 \geq 0,7 \%$$

afin de privilégier la résistance à l'usure.

5 L'invention concerne également un procédé pour fabriquer une pièce en acier conforme à l'invention, selon lequel :

- on élabore un acier liquide ayant la composition souhaitée en ajustant les teneurs en titane et/ou en zirconium dans le bain d'acier fondu, préférentiellement en évitant à tout instant les sur-concentrations locales en titane et/ou zirconium dans le bain d'acier fondu,
- 10 - on coule ledit acier pour obtenir un demi-produit ;
- puis on soumet ledit demi-produit à un traitement de mise en forme par déformation plastique à chaud et, éventuellement, à un traitement thermique, pour obtenir ladite pièce.

15 De préférence, dans le but de limiter les surconcentrations transitoires dans le bain liquide, l'addition de titane et/ou de zirconium est faite en ajoutant progressivement le titane et/ou le zirconium à un laitier recouvrant le bain d'acier liquide et en laissant le titane et/ou le zirconium diffuser lentement dans le bain d'acier liquide.

20 L'ajout de titane et/ou de zirconium peut également être effectué par introduction d'un fil comportant du titane et/ou du zirconium dans le bain d'acier liquide, tout en agitant le bain.

L'invention concerne enfin une pièce en acier selon l'invention susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication selon l'invention.

25 L'invention va maintenant être décrite plus en détails mais de façon non limitative et illustrée par des exemples et l'unique figure qui représente le taux de ségrégation du tungstène en fonction du rapport $(\text{Ti} + \text{Zr}/2) / \text{W}$ pour différents aciers.

30 Il est connu que le tungstène est un élément d'alliage dont les effets sur les propriétés de l'acier sont comparables à ceux du molybdène. En particulier, il est connu que le tungstène a des effets de durcissement et de résistance à l'adoucissement thermique comparables à ceux du molybdène dans la proportion de deux parts de tungstène pour une part de molybdène. Cependant, le tungstène est peu utilisé, sauf dans certains aciers très alliés non concernés par la présente invention, et ce,

35 notamment, parce qu'il est beaucoup plus coûteux que le molybdène. De plus, le tungstène, comme le molybdène, présente l'inconvénient de

ségréger très fortement et de donner lieu à des veines ségrégées très dures et très fragiles.

Or, les inventeurs ont constaté, de façon nouvelle et surprenante, qu'en présence de quantités suffisantes de titane ou de zirconium, la
5 ségrégation du tungstène est très sensiblement atténuée ; effet particulièrement intéressant à exploiter quand, en outre, la teneur en molybdène est déjà elle aussi relativement élevée.

Une hypothèse susceptible d'éclairer a posteriori ce résultat inattendu pourrait être la suivante :

10 - les éléments tels que le molybdène et le tungstène forment des carbures sous forme de fins précipités qui durcissent la matrice et ainsi permettent d'obtenir la dureté souhaitée pour l'acier. Les veines ségrégées, qui se caractérisent notamment par des sur-concentrations en molybdène ou en tungstène, présentent donc une forte augmentation de
15 la densité de précipités durcissant et donc une forte augmentation locale de dureté et de fragilité.

- Le titane ou le zirconium forment également des carbures. Mais ces carbures sont relativement gros, et par conséquent, comparativement peu nombreux et n'ont pas d'effet durcissant notable sur la matrice
20 métallique elle-même.

- les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et inattendue que, lorsque l'acier contient simultanément du titane et/ou du zirconium d'une part, et du tungstène d'autre part, le tungstène a tendance à précipiter conjointement avec le titane et/ou le zirconium pour former les gros
25 précipités non durcissant.

Ainsi, compte tenu de ces observations, on peut penser, qu'en présence de titane et/ou de zirconium, la teneur en tungstène et donc la densité de fins précipités durcissant de carbures est diminuée et ce, plus particulièrement au niveau des veines ségrégées où les gros carbures de
30 titane ou zirconium sont beaucoup plus nombreux, du fait même de la ségrégation. Il en résulterait que l'écart de dureté entre les veines ségrégées et les zones non ségrégées serait ainsi sensiblement atténué, et la nocivité des veines ségrégées (en particulier présence de zones de fragilité accrue, difficultés d'usinage, réponse hétérogène au polissage et
35 au grenage, au rechargement par soudure...) s'en trouverait réduite.

En partant de ces observations et de l'hypothèse qui vient d'être formulée, les inventeurs ont imaginé un procédé permettant de réduire sensiblement les inconvénients des veines ségrégées d'aciers contenant une proportion significative de molybdène, tout en conservant l'ensemble des propriétés d'usage essentielles de l'acier considéré.

Le procédé selon l'invention, s'applique à un acier qui, avant mise en œuvre du procédé, contient principalement de 0,30 % à 1,42 % de carbone, de 0,05 % à 1,5 % de silicium, moins de 1,95 % de manganèse, moins de 2,9 % de nickel, de 1,1 % à 7,9 % de chrome, de 0,61 % à 4,4 % de molybdène, éventuellement jusqu'à 1,45 % de vanadium, jusqu'à 1,45 % de niobium, moins de 1,45 % de tantale avec $V + Nb/2 + Ta/4 \leq 1,45$ %. Cet acier a un indice de dureté D, qui sera explicité plus loin, compris entre 800 et 1150. Il peut contenir, en outre, jusqu'à 0,1 % de bore, jusqu'à 0,19 % de soufre, jusqu'à 0,38 % de sélénium, jusqu'à 0,79 % de tellure, la somme $S + Se/2 + Te/4$ restant inférieure à 0,19 %, éventuellement jusqu'à 0,01 % de calcium, jusqu'à 0,5 % de terres rares, jusqu'à 1 % d'aluminium et jusqu'à 1 % de cuivre.

Selon ce procédé, on substitue tout ou partie du molybdène par une proportion sensiblement double de tungstène, on ajoute du titane et/ou du zirconium de façon à obtenir des quantités suffisantes de titane et/ou de zirconium compte tenu des quantités de tungstène introduites dans l'acier, et on ajuste la teneur en carbone de telle sorte que, notamment, la dureté de l'acier reste substantiellement inchangée.

Pour cela, par exemple en utilisant la formule permettant de calculer l'indice de dureté D qui sera explicité plus loin ou par tout autre moyen que connaît l'homme du métier, on choisit la composition à viser pour l'acier sans tungstène de façon à obtenir les caractéristiques d'emploi recherchées, en particulier le niveau de dureté. Puis on modifie la composition visée en choisissant une teneur en tungstène, en ajustant en conséquence la teneur en molybdène et les teneurs en titane ou zirconium et en carbone, de telle sorte qu'au moins une des caractéristiques d'emploi principales, en particulier la dureté, reste substantiellement inchangées. Puis, on élabore un acier correspondant à l'analyse modifiée. Par « substantiellement inchangée », on entend, par exemple, que la dureté de l'acier après ajustement de la composition est égale à la dureté de l'acier avant ajustement de la composition, à 5 % près. Cette tolérance

est introduite pour tenir compte des difficultés pratiques qu'il y a à réaliser un acier ayant exactement des propriétés définies par avance. Cependant, il est souhaitable que les caractéristiques obtenues soient les plus proches possible des caractéristiques visées pour l'acier avant ajustement de la composition. Aussi, il est préférables que la tolérance ne soit que de 2 %, et, dans la mesure où on s'intéresse uniquement aux caractéristiques visées, il est encore plus préférable que la caractéristique de dureté visée après ajustement de la composition soit égale à la caractéristique de dureté visée avant ajustement de la composition.

10 Dans ce procédé, la quantité de tungstène ajoutée doit être supérieure ou égale à 0,21 %, de préférence supérieure à 0,4 %, mieux supérieure à 0,7 %, et mieux encore supérieure à 1,05 %. En effet, plus la substitution du molybdène par le tungstène est importante, plus l'effet sur les ségrégations est marqué. Cependant, cet effet dépend des teneurs en titane ou zirconium, ce qui conduit, en général, à limiter par ailleurs l'addition maximale de tungstène.

15 Pour obtenir l'effet souhaité sur les ségrégations, les teneurs en titane et zirconium doivent être telles que la somme $Ti + Zr/2$ soit supérieure ou égale à $0,2 \times W$, de préférence supérieure ou égale à $0,4 \times W$, mieux encore supérieure ou égale $0,6 \times W$. Cependant, pour des raisons qui seront exposés plus loin, il n'est pas souhaitable de trop augmenter les teneurs en titane ou zirconium. Cela conduit indirectement à limiter les additions de tungstène à 4,9 % maximum. En général, la teneur en tungstène reste inférieure à 2,9 %, mieux 1,9 % ou même inférieure ou égal à 0,85 %, voire 0,49 %.

25 En outre, en fonction des teneurs en titane et/ou zirconium, la teneur en carbone doit être ajustée pour que la teneur en carbone libre $C^* = C' - Ti/4 - Zr/8$ reste sensiblement constante, c'est-à-dire, pour que la teneur en carbone libre C^* après ajustement de la composition soit sensiblement égale à la teneur en carbone C avant ajustement de la composition (dans cette formule, C' représente la teneur en carbone de l'acier après ajustement de la composition). Cette condition est nécessaire pour maintenir sensiblement constante la dureté et la résistance à l'adoucissement thermique de l'acier. D étant l'indice de dureté qui sera défini plus loin, on vise à avoir :

$$0,95 \times D \text{ avant ajustement} \leq D \text{ après ajustement} \leq 1,05 \times D \text{ avant}$$

justement

ou mieux :

$0,98 \times D \text{ avant ajustement} \leq D \text{ après ajustement} \leq 1,02 \times D \text{ avant ajustement}$

5 ou mieux encore :

$D \text{ après ajustement} = D \text{ avant ajustement}.$

En pratique, la procédure de choix des teneurs à ajuster comporte :

10 - le choix de la teneur en tungstène à substituer à une part moitié de molybdène, en fonction du degré minimal de réduction souhaité de la ségrégation (les tableaux 2, 3, 4 ou la figure peuvent constituer des guides à cet égard) ;

15 - le choix de la teneur en Ti et/ou Zr, plus ou moins élevée selon que l'on privilégie respectivement la tenue à l'usure ou la ténacité et qui doit par ailleurs être suffisante par rapport à l'addition de tungstène puisqu'il faut que $(Ti + Zr/2) \geq 0,2 W$.

- la détermination de l'accroissement de carbone à viser en fonction des teneurs précédentes, à savoir, $\delta C = Ti/4 + Zr/8$.

20 On va maintenant décrire l'acier conforme à l'invention, susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention et qui présente l'avantage d'avoir des veines ségrégées moins nocives que celles des aciers de même dureté, conformes à l'art antérieur.

25 L'acier conforme à l'invention contient plus de 0,35 % de carbone, de préférence plus de 0,51 %, et mieux plus de 0,65 %, afin de pouvoir former suffisamment de carbures et atteindre le niveau de dureté que l'on souhaite obtenir, mais moins de 1,47 % et de préférence moins de 1,1 % et mieux encore moins de 0,98 % afin d'éviter de trop fragiliser l'acier. Comme on l'a vu précédemment, l'acier contient du titane et zirconium, et ces éléments se combinent à haute température avec le carbone pour former des carbures primaires. Ainsi, après formation des carbures

30 primaires de titane et de zirconium, le carbone dit « libre » qui reste disponible pour agir sur les propriétés de la matrice est le carbone libre, non combiné au titane et au zirconium. Cette quantité de carbone non combiné au titane et au zirconium, désignée par C^* , est telle que : $C^* = C - Ti/4 - Zr/8$ (C, Ti et Zr étant les teneurs de l'acier en carbone, titane et zirconium, respectivement ; dans la suite C, sera également appelé

35 « teneur en carbone total »). Cette quantité de carbone disponible, doit

être suffisante pour permettre la précipitation de carbures secondaires et en particulier de carbures de tungstène, de molybdène ou d'autres éléments qui sont ajoutés dans l'acier, et de ce point de vue, cette teneur en carbone libre C* doit être supérieure ou égale à 0,3 %. Cependant, 5 cette teneur ne devra pas dépasser 1,42 %, et de préférence 1,1 % ou mieux 0,98 %, ou mieux encore 0,79%, pour ne pas nuire excessivement à la ténacité de la matrice proprement dite.

Par ailleurs, il peut être souhaitable de limiter encore la teneur maximum en carbone total C à 0,85 %, ou mieux 0,79%, afin de faciliter 10 les opérations de fabrication, en particulier afin de réduire les précautions à prendre pour le refroidissement des lingots ou des brames ; il est alors préférable que la teneur en carbone libre C* reste inférieure à 0,60 %, voire 0,50 %. Au contraire, il peut être souhaitable de choisir une teneur en carbone total C supérieure à 0,85 %, afin d'améliorer la résistance 15 mécanique et la résistance à l'usure de l'acier. Ce choix est fait au cas par cas, en fonction de l'usage qui est envisagé pour l'acier.

L'acier contient plus de 0,05 % de silicium, car cet élément est un désoxydant. En outre, il contribue un peu au durcissement de l'acier. Cependant la teneur en silicium doit rester inférieure ou égale à 1,5 % et 20 de préférence inférieure ou égale à 1,1%, mieux 0,9 %, et mieux encore , inférieure ou égale à 0,6 %, afin d'éviter de fragiliser excessivement l'acier et de trop réduire son aptitude à la déformation plastique à chaud, par exemple par laminage. En outre, il peut être souhaitable d'imposer une teneur minimale en silicium de 0,45 %, et mieux de 0,6 %, afin d'améliorer 25 l'usinabilité de l'acier et d'améliorer également la résistance à l'oxydation. L'amélioration à la résistance à l'oxydation est particulièrement souhaitable lorsque l'acier est utilisé pour fabriquer des pièces destinées à travailler à des températures relativement élevées de l'ordre de 450° C à 600° C, ce qui nécessite une résistance à l'adoucissement suffisante. Or, 30 lorsqu'on désire obtenir une résistance à l'adoucissement suffisante pour de telles conditions de travail, il est souhaitable que la teneur en Mo + W/2 soit supérieure ou égale à 2,2 %. De ce fait, les valeurs minimales de teneur en silicium, 0,45 % ou mieux 0,6 %, sont plus particulièrement intéressantes lorsque les teneurs en molybdène et tungstène sont telles 35 que la somme Mo + W/2 est supérieure ou égale à 2,2 %, sans que cela ait néanmoins un caractère exclusif. Cependant, pour certaines

applications, il est souhaitable que la conductivité thermique de l'acier soit la plus grande possible. Dans ce cas, il est souhaitable que la teneur en silicium reste inférieure à 0,45 %, et, de préférence, soit la plus faible possible.

5 L'acier contient du manganèse jusqu'à 1,95 % en poids afin d'améliorer la trempabilité de l'acier, mais cette teneur doit de préférence rester inférieure ou égale à 1,5 % et mieux encore inférieure ou égale à 0,9 % afin de limiter les ségrégations qui entraîneraient une mauvaise forgeabilité et une ténacité insuffisante. Il est à noter que l'acier contient
10 toujours un petit peu de manganèse, quelques dixièmes de pour cent, afin notamment de fixer le soufre et il est préférable que la teneur en Mn soit d'au moins 0,4 %.

L'acier contient jusqu'à 2,9 % de nickel pour ajuster la trempabilité et améliorer la ténacité. Mais cet élément, est très coûteux. Aussi, on ne
15 cherche généralement pas une teneur en nickel dépassant 0,9 % ou même 0,7 %. L'acier peut ne pas contenir de nickel mais lorsque le nickel n'est pas ajouté volontairement, il est intéressant que l'acier en contienne jusqu'à 0,2 % voire jusqu'à 0,4 % sous forme de résiduels résultant de l'élaboration.

20 L'acier contient plus de 1,1 % de chrome et mieux plus de 2,1 %, et mieux encore plus de 3,1 % et même plus de 3,5 %, afin d'obtenir une trempabilité suffisante et augmenter le durcissement au revenu, mais moins de 7,9 %, et mieux moins de 5,9 % ou mieux encore, moins de 4,9% afin de ne pas gêner la formation de carbures secondaires,
25 notamment contenant Mo et/ou W et, comme tels, plus efficaces que les carbures de chrome en durcissement.

Ces carbures secondaires (c'est à dire formés lors du refroidissement après ré-austénitisation et surtout lors du ou des revenus), sont bien plus fins et nombreux que les carbures lédéburitiques
30 (éventuellement obtenus en fin de solidification). Ils contribuent ainsi fortement au durcissement de la matrice métallique après revenu. Ils sont également utiles pour renforcer la tenue à l'usure de la matrice, limitant ainsi le risque de déchaussement des gros carbures très durs de titane et/ou de zirconium qui apportent eux-mêmes une forte contribution
35 complémentaire à la résistance à l'usure de l'acier.

A l'intérieur de ce domaine de teneur en chrome, il est souhaitable de distinguer deux sous-domaines préférentiels. En effet, lorsque la teneur en chrome est suffisamment élevée, cet élément tend à former, notamment dans les veines ségréguées, des carbures de type lédéburitiques qui sont grossiers et plus ou moins disposés en réseaux inter-dendritiques. Ces carbures, malgré un certain effet favorable sur la tenue à l'usure, contribuent surtout à une fragilisation au moins locale de la matrice. De sorte que lorsqu'on souhaite privilégier la dureté et la résistance à l'usure au détriment de la ténacité, il est souhaitable de choisir une teneur en chrome supérieure ou égale à 3,5 %, favorisant la présence des carbures de type lédéburitiques. En revanche lorsqu'on cherche à favoriser la ténacité de l'acier en acceptant une légère réduction de la résistance à l'usure, il est préférable de choisir une teneur en chrome inférieure ou égale à 2,5 %. Toutefois, dans la fourchette intermédiaire de 2,5 à 3,5 % de chrome, il est encore possible de privilégier la ténacité soit en limitant la teneur en carbone libre à moins de 0,51 %, soit en limitant la teneur en tungstène ou encore le rapport tungstène sur molybdène, car le tungstène, de par sa propension à former des carbures plus stables en température que ceux du molybdène, tend à favoriser la formation des carbures lédéburitiques de chrome en s'alliant préférentiellement à ceux-ci.

Les teneurs en molybdène et tungstène de l'acier devront être telles que la somme $Mo + W/2$ soit supérieure ou égale à 0,61 %, de préférence supérieure ou égale à 1,1 %, et mieux supérieure ou égale à 1,6 %. Il est même souhaitable que cette teneur soit supérieure à 2,2 % afin d'obtenir un durcissement important ainsi qu'une meilleure résistance à l'adoucissement thermique, en particulier lorsque l'utilisation de l'acier amène celui-ci à être réchauffé à des températures pouvant dépasser 450° C environ. Il s'agit par exemple du cas des aciers utilisés pour réaliser des outillages de travail à mi-chaud de l'acier. Dans ce cas, la somme $Mo + W/2$ pourra aller jusqu'à 2,9 % voire, 3,4 %, voire même 3,9 %, selon la dureté recherchée et la température de revenu que l'on souhaite réaliser sur les pièces. Pour accéder à un très haut niveau de résistance à l'usure de la matrice et limiter au maximum l'effet de sape et retarder ainsi au maximum le déchaussement des gros carbures de Ti et ou Zr, $Mo + W/2$ peut même aller jusqu'à 4,4 %.

L'intérêt attaché à l'accroissement de la teneur en (Mo + W/2), c'est-à-dire encore à la teneur en Molybdène avant application du procédé, rend celui-ci d'autant plus intéressant à prendre en considération puisque la ségrégation des carburigènes Mo, hors application du procédé, va croissante avec les teneurs en ces éléments.

Dans le cadre défini précédemment pour les teneurs combinées en Mo + W/2, la teneur en tungstène sera au minimum de 0,21%, préférentiellement au moins 0,41%, mieux encore au moins 0,61%, afin de tirer le meilleur parti de l'effet spécifique du tungstène.

La teneur en tungstène dépend du degré de réduction de la nocivité des ségrégations recherché, comme indiqué plus haut, et peut également intégrer le coût de l'alliage. Cette teneur peut aller jusqu'à 4,9 % mais, ne dépassera habituellement pas 1,9 % ; on se contente en général de teneurs inférieures ou égales à 0,90 % ou même à 0,79 %.

La teneur en Molybdène peut être au niveau de traces, mais de préférence au moins égale à 0,51 % et mieux, même au moins égale à 1,4 % ; mieux encore, au moins 2,05 %. D'autre part, selon le niveau de résistance visé, il ne sera pas nécessaire de dépasser des teneurs limites de 4,29 %, de préférence de 3,4 % ou, mieux, de 2,9 %, limitations qui permettent par ailleurs de réduire d'autant les contributions du Molybdène à la ségrégation durcissante.

Cependant, lorsque la teneur en chrome est comprise entre environ 2,5 % et 3,5 %, et lorsque la teneur en carbone libre, $C^* = C - Ti/4 - Zr/8$, est supérieure ou égale à 0,51 %, une trop forte teneur en tungstène peut engendrer la formation de carbures de chrome plus ou moins alliés au tungstène. Ces carbures, de type lédéburitique, grossiers et plus ou moins disposés en réseaux interdendritiques, contribuent à une fragilisation au moins locale de la matrice. Afin d'éviter cet inconvénient, lorsque la teneur en chrome est comprise entre 2,5 % et 3,5 %, et la teneur en carbone libre C^* supérieure ou égale à 0,51 %, alors la teneur en tungstène est limitée à pas plus de 0,85 % lorsque la teneur en molybdène est inférieure à 1,21 %, et le ratio tungstène/molybdène est limité à pas plus de 0,7 lorsque la teneur en molybdène est supérieure ou égale à 1,21 %.

Les teneurs en titane et zirconium doivent être ajustées de telle sorte que, la somme $Ti + Zr/2$ soit au moins égale à 0,21 % et de

préférence supérieure ou égale à 0,41 % ou mieux, supérieure ou égale à 0,61 %, pour obtenir l'effet souhaité de réduction de la nocivité des veines ségrégées. De plus, ces éléments contribuent à la formation de gros carbures qui améliorent la tenue à l'usure. Cependant cette somme doit
5 rester inférieure à 1,49 % et de préférence inférieure à 1,19 % voire inférieure à 0,99 % ou même inférieure à 0,79 % afin de ne pas trop détériorer la ténacité. En outre, les teneurs en titane et zirconium doivent être ajustées selon que l'on souhaite privilégier la ténacité de l'acier ou sa résistance à l'usure. De ce point de vue, lorsque l'on souhaite privilégier la
10 ténacité de l'acier, la somme $Ti + Zr/2$ doit de préférence rester inférieure à 0,7 %. Lorsqu'on souhaite privilégier la résistance à l'usure de l'acier, la somme $Ti + Zr/2$ doit de préférence être supérieure ou égale à 0,7 %. Enfin, pour être efficace, c'est-à-dire conduire à la formation de gros carbures, les teneurs en titane et zirconium doivent être suffisantes vis à
15 vis de la teneur en carbone total C. Pour cela, le produit $(Ti + Zr/2) \times C$ doit être supérieur ou égal à 0,07, de préférence supérieur ou égal à 0,12, et mieux supérieur ou égal à 0,2.

Afin de concourir au respect des domaines de teneurs indiqués pour $Ti + Zr/2$, la teneur minimale en titane peut être de 0 %, ou de traces,
20 mais, il est préférable qu'elle soit au moins égale à 0,21 %, et mieux 0,41 %, mieux encore, 0,61 % ; la teneur minimale en zirconium peut être de 0 %, ou de traces, mais il est préférable qu'elle soit au moins de 0,06 %, ou mieux au moins de 0,11 %. La teneur maximale en Titane est de 1,49 % mais peut être réduite à 1,19 %, ou encore à 0,99 %, mieux à
25 0,79 % voire même à 0,7 %, tandis que la teneur maximale en Zirconium est de 2,9 %, préférentiellement de 0,9 %, plus préférentiellement de 0,49 %.

L'acier contient éventuellement jusqu'à 1,45 % de vanadium, jusqu'à 1,45 % de niobium, jusqu'à 1,45 % de tantale, la somme $V + Nb/2 + Ta/4$ étant inférieure à 1,45 % , mieux inférieure à 0,95 % et même
30 inférieure à 0,45 %. La teneur minimale est de 0% ou de traces, mais, il est préférable qu'elle soit au moins égale à 0,11 %, et mieux au moins égale à 0,21 %. Le niveau d'ajout de $V + Nb/2 + Ta/4$ contribue à fixer la résistance et la réponse au revenu comme indiqué dans la formulation de
35 l'indice D.

Ces éléments ont en effet l'avantage d'améliorer fortement la résistance à l'adoucissement par la précipitation de carbures de type MC. Parmi ces éléments, il est préférable de choisir le vanadium et de l'ajouter en des teneurs comprises entre 0,11 % et 0,95 %. Le niobium, bien que
5 pouvant être utilisé, présente l'inconvénient de précipiter à plus haute température que le vanadium, ce qui réduit fortement la forgeabilité de l'acier. De ce fait la présence de niobium n'est pas recommandée et, en tous cas, il est souhaitable que la teneur en niobium reste inférieure à 1 % voire 0,5 % ou, mieux encore, inférieure à 0,05 %.

10 L'acier contient éventuellement jusqu'à 0,095 % ou même jusqu'à 0,19 % de soufre pour améliorer l'usinabilité, toutefois, une teneur inférieure à 0,005 % est préférable quand on cherche une bonne ténacité.

Pour obtenir un effet appréciable sur la réponse en usinage, une teneur en Soufre minimale de 0,011 % ou, mieux, 0,051 % est souhaitable

15 Le soufre peut être substitué, en tout ou partie, par un poids double de sélénium ou quadruple de tellure ; toutefois l'addition de soufre, plus économique sera d'ordinaire, préférée. Par ailleurs, il peut être intéressant de renforcer l'action favorable du Soufre sur l'usinabilité en ajoutant du calcium en teneur allant jusqu'à 0,010 %, afin de promouvoir
20 la formation de sulfures mixtes de Mn et Ca, plus efficaces face à l'outil coupant. Aussi, l'acier pourra contenir jusqu'à 0,38 % de sélénium, jusqu'à 0,76 % de tellure et jusqu'à 0,01 % de calcium, la somme $S + Se/2 + Te/4$ restant inférieure ou égale à 0,19 %.

L'acier contient, éventuellement, jusqu'à 0,5 % de terres rares pour
25 faciliter la germination des carbures et affiner la structure, et éventuellement jusqu'à 0,1 % de bore afin d'améliorer la trempabilité.

L'acier peut également contenir jusqu'à 1% de cuivre. Cet élément n'est pas souhaité mais peut être apporté par les matières premières qu'il serait trop coûteux de trier. Néanmoins, la teneur en cuivre doit être limitée
30 car cet élément a un effet défavorable sur la ductilité à chaud. A cet égard la présence de Ni en une teneur au moins égale à celle du cuivre est souhaitée, au moins lorsque la teneur en cuivre dépasse 0,5% environ. En effet, une teneur suffisante en nickel atténue la nocivité du cuivre.

De la même façon, l'acier peut contenir de l'aluminium qui, comme
35 le silicium, peut contribuer à la désoxydation du métal liquide. La teneur en aluminium sera au niveau de traces ou mieux, au moins égal à 0,006%,

mieux encore, au moins égal à 0,020%. D'autre part, la teneur en cet élément doit rester inférieure à 1% pour garantir une propreté suffisante, et, préférentiellement ne dépassera pas 0,100%, mieux encore sera inférieure à 0,050%.

5 Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés résultant de l'élaboration. A noter que, lorsqu'un élément n'est pas ajouté volontairement lors de l'élaboration, sa teneur est de 0% ou de traces, c'est-à-dire correspondant, selon l'élément, soit aux limites de détection par les méthodes d'analyse soit aux quantités apportées par les matières
10 premières sans qu'il y ait un effet significatif sur les propriétés.

 Le durcissement obtenu au cours du revenu de cet acier dépend des éléments dissous dans la matrice, tel que le manganèse, le nickel et le silicium mais surtout des éléments susceptibles de former des carbures tel que le molybdène, le tungstène, le vanadium, le niobium et, dans une
15 moindre mesure le chrome ainsi que du carbone libre dans la matrice, c'est-à-dire du carbone qui n'a pas été fixé par le titane et par le zirconium. Comme indiqué plus haut, la teneur en carbone libre est $C^* = C - Ti/4 - Zr/8$.

 Les inventeurs ont constaté que le durcissement de cet acier
20 pouvait être évalué en fonction de la composition chimique par l'intermédiaire de la formule :

$$D = 540 (C^*)^{0,25} + 245 (Mo + W/2 + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,30} + 125 \times Cr^{0,20} + 15,8 \times Mn + 7,4 \times Ni + 18 \times Si.$$

 D est un indice de dureté qui représente le durcissement résultant
25 du revenu pour des conditions de revenu standard (550°C pendant 1 heure). Plus la valeur de D est importante plus la dureté après revenu à température déterminée est élevée, ou encore, plus la température permettant d'atteindre un niveau de dureté donnée est élevée.

 Par ailleurs, à valeur donnée de D, la dureté varie en fonction de la
30 température et temps de revenu comme il est connu de l'homme de métier.

 On notera que cette formule s'applique aussi bien à l'acier selon l'invention ou l'acier obtenu par le procédé selon l'invention, qu'à l'acier de départ auquel on applique le procédé selon l'invention. Dans tous les cas,
35 les teneurs à prendre en compte sont les teneurs effectives de l'acier pour lequel on fait le calcul. C'est pourquoi, lorsque la formule est appliquée à

un acier de départ qui ne contient ni tungstène, ni titane, ni zirconium, C^* est remplacé par C, car $C^* = C$ dans ce cas, et le terme $W/2$ disparaît, car il est égal à 0.

5 D'une façon générale, le coefficient D est compris entre 800 et 1150. Cependant, cet intervalle peut être décomposé en sous intervalles selon le niveau de dureté souhaité par l'utilisateur et la température de revenu envisagée. En particulier la valeur de D sera comprise dans les intervalles suivants :

- 10
- entre 800 et 900
 - entre 901 et 950
 - entre 951 et 1000
 - entre 1001 et 1075
 - entre 1076 et 1150

15 Dans ces intervalles, les niveaux de dureté typiques obtenus après revenu à 550°C pendant une heure sont, à titre indicatif, respectivement de l'ordre de : 45HRC, 52 HRC, 57 HRC, 60 HRC et 63 HRC.

Compte tenu de toutes les conditions indiquées précédemment, on peut choisir un domaine préférentiel de composition défini comme suit, pour l'acier selon l'invention :

- 20
- $0,55 \leq C \leq 1,1 \%$
 - $0,21 \% \leq Ti \leq 1,19 \%$
 - Zr : 0 % ou traces
 - $0,05 \% \leq Si \leq 0,9 \%$
 - $Mn \leq 0,9 \%$
- 25
- $Ni \leq 0,9 \%$
 - $2,1 \% \leq Cr \leq 4,9 \%$
 - $2,05 \% \leq Mo \leq 2,9 \%$
 - $0,21 \% \leq W \leq 0,79 \%$
 - $0,21 \% \leq V \leq 0,45\%$
- 30
- Nb : 0% ou traces

A l'intérieur de ce domaine, on peut identifier des sous domaines, ou groupes, définis par les fourchettes de teneur en carbone et en titane et qui correspondent au fait qu'on privilégie plus ou moins la ténacité ou la tenue à l'usure.

35 Ces groupes sont les suivants :
Groupe A :

- 0,85 % $\leq$ C $\leq$ 1,1 %
 0,70 % $\leq$ Ti $\leq$ 1,19 %
Groupe B :
 0,65 % $\leq$ C $\leq$ 1,1 %
 5 0,61 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,99 %
Groupe C :
 0,65 % $\leq$ C $\leq$ 0,98 %
 0,41 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,79 %
Groupe D :
 10 0,51 % $\leq$ C $\leq$ 0,85 %
 0,21 % $\leq$ Ti $\leq$ 0,70 %

15 A l'intérieur de chacun de ces groupes, le niveau de dureté peut être réglé en tenant compte des influences des différents éléments d'alliage indiquées par l'expression de l'indice de dureté D.

A niveau de dureté donné, les différentes groupes, dans l'ordre A, B, C, et D, vont dans le sens d'un renforcement du niveau de ténacité au prix d'une réduction de tenue à l'usure.

20 Un mode de réalisation particulièrement intéressant, correspondant à un choix préférentiel en faveur de la ténacité, consiste à ajuster la composition afin d'obtenir:

25 $W = 0,2$ à $0,9$ % et $(Ti + Zr/2)$ au moins égal à $0,35$ % mais inférieur à $0,49$ %, avec $(Mo + W/2 + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)$ compris entre $2,5$ %, mieux $3,0$ % en valeurs minimales, et $4,5$ %, mieux $3,5$ % en valeurs maximales, le carbone libre C^* étant par ailleurs compris entre $0,51$ % et 1 %, mieux, entre $0,6$ % et $0,9$ %.

Un autre mode de réalisation particulièrement intéressant, correspondant à un choix préférentiel en faveur de la tenue à l'usure, consiste à ajuster la composition de façon à obtenir :

30 $W = 0,2$ à $0,9$ % et $(Ti + Zr/2)$ au moins égal à $0,49$ % mais inférieur à $0,95$ %, avec $(Mo + W/2 + 3 V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)$ compris entre $2,5$ %, mieux $3,0$ % en valeurs minimales, et $4,5$ %, mieux $3,5$ % en valeurs maximales, le carbone libre C^* étant par ailleurs compris entre $0,51$ % et 1 %, mieux, entre $0,6$ % et $0,9$ %.

35 Selon la présente invention, il est souhaitable que le titane et le zirconium soient sous forme de carbures primaires et non pas sous forme

de nitrures qui sont susceptibles de se former dans l'acier liquide, notamment lorsque les surconcentrations transitoires en titane et en zirconium dans le liquide juste après l'ajout sont trop élevées compte tenu des teneurs en azote dissous qui existe toujours dans l'acier liquide.

5 Aussi, afin d'élaborer l'acier selon l'invention, on peut introduire le titane et le zirconium de telle façon que ces deux éléments réagissent peu avec l'azote et réagissent essentiellement avec le carbone. Cela est obtenu en évitant, en phase liquide de l'acier, les sur-concentrations transitoires en Ti ou Zr lors des additions de Ti et Zr.

10 Pour fabriquer une pièce en acier selon l'invention, on peut alors procéder comme suit :

- tout d'abord, on élabore un acier liquide par fusion de l'ensemble des éléments de la nuance selon l'invention, à l'exception du titane et/ou du zirconium,

15 - puis on ajoute au bain d'acier fondu le titane et le zirconium en évitant à tout instant les surconcentrations locales en titane et/ou en zirconium dans le bain d'acier fondu.

 Puis on coule un acier sous forme de demi-produit tel qu'un lingot ou une brame, on met en forme par déformation plastique à chaud et par exemple par laminage du demi-produit, puis on soumet le produit obtenu à un éventuel traitement thermique.

20 Pour introduire le titane et le zirconium dans l'acier liquide en évitant toute surconcentration locale, on peut procéder de diverses façons, et en particulier on peut :

25 - soit ajouter du titane et/ou du zirconium dans le laitier couvrant le bain d'acier liquide, en laissant le titane et le zirconium diffuser lentement dans le bain d'acier.

 - soit ajouter du titane et/ou du zirconium de façon continue par l'intermédiaire d'un fil composé de cet ou de ces éléments tout en agitant le bain d'acier liquide par du gaz ou par tout autre procédé adapté.

30 - soit ajouter le titane et/ou le zirconium en soufflant une poudre contenant cet ou ces éléments dans le bain d'acier liquide tout en agitant le bain par du gaz ou par tout autre procédé.

 Dans le cadre de la présente invention, on préfère utiliser les différents modes de réalisation qui viennent d'être décrits. Mais il est bien

35

entendu que tout procédé permettant d'éviter une surconcentration locale en titane et/ou en zirconium pourra être utilisé.

5 Cette procédure d'addition particulière de Ti et Zr n'est cependant pas nécessaire à l'élaboration de l'acier considéré ici mais constitue une option.

10 Les traitements thermiques auxquels peut être soumise la pièce fabriquée sont de type classique pour les aciers d'outillage. Un tel traitement thermique peut comporter éventuellement un ou plusieurs recuits pour faciliter la découpe et l'usinage puis une austénitisation suivie d'un refroidissement selon un mode adapté à l'épaisseur, tel qu'un refroidissement à l'air ou à l'huile, éventuellement suivi d'un ou de plusieurs revenus selon le niveau de dureté que l'on souhaite atteindre.

15 Par le procédé qui vient d'être décrit, on obtient des pièces en acier ayant les mêmes caractéristiques d'emploi principales que les pièces en acier selon l'art antérieur. Mais ces pièces présentent des veines ségrégées très atténuées par rapport à celles qu'on observe sur les pièces selon l'art antérieur. Il en résulte que ces pièces sont plus faciles à usiner ou à souder et plus tenaces que les pièces selon l'art antérieur.

20 A titre d'exemple, et pour illustrer l'effet de synergie entre le tungstène et le titane ou le zirconium, on peut réaliser des pièces dans des aciers dont les compositions nominales sont rappelées au tableau 1. Ce tableau qui indique les compositions chimiques, la valeur de l'indice D de dureté et un indice de ségrégation Γ_s rendant compte de la ségrégation durcissante et fragilisante cumulée du Molybdène et du Tungstène dans les veines ségrégées susceptible de créer le durcissement secondaire. A cet effet on a mesuré au moyen d'une microsonde les teneurs en molybdène et tungstène dans (Mos et Ws) et hors (Moh et Wh) veines ségrégées, en masquant les gros carbures de titane afin de bien prendre en compte les teneurs en Molybdène et Tungstène dans la matrice, en dehors de ce qui peut être fixé dans ces gros carbures de titane et zirconium (lesquels sont eux mêmes susceptibles de contenir du molybdène ou du tungstène, formant en fait des carbures mixtes (Ti Zr Mo W) C). De cette manière on apprécie bien la part durcissante et fragilisante de Mo et W vis à vis de la matrice métallique.

35

On définit ainsi le taux de ségrégation, $\Gamma_s MW$, des teneurs cumulées en (Mo + W/2), égal à :

$$\Gamma_s MW = ((M_{os} + W_s/2) - (M_{oh} + W_h/2)) / (M_{oh} + W_h/2)$$

- Le critère Mo + W/2 a été retenu puisqu'il représente la contribution durcissante cumulée des éléments Mo et W, tant en veines ségrégées qu'en dehors de celles-ci.

TABLEAU 1

		C	Ti	Zr	C*	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Mo+W/2	D	$\Gamma_s MW$
a ₁	comp	0,31	0	0	0,31	0,2	0,7	0,4	3	0,75	0	0,10	0	0,75	825	133
a ₂	comp	0,31	0	0	0,31	0,2	0,7	0,4	3	0,55	0,4	0,10	0	0,75	825	137
a ₃	Inv	0,41	0,40	0	0,31	0,2	0,7	0,4	3	0,55	0,4	0,10	0	0,75	825	106
b ₁	comp	0,6	0,4	0	0,5	0,5	0,5	0,3	6,5	2,2	0	0,3	0	2,2	999	128
b ₂	comp	0,75	0,8	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	6,5	2,2	0	0,3	0	2,2	999	131
b ₃	Inv	0,75	0,8	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	6,5	1,5	1,4	0,3	0	2,2	999	98
c ₁	comp	0,80	0,25	0	0,74	0,9	0,45	0,25	3,9	2,1	0	0,28	0	2,1	1028	130
c ₂	Inv	0,80	0,25	0	0,74	0,9	0,45	0,25	3,9	1,2	1,8	0,28	0	2,1	1028	121
c ₃	Inv	0,95	0,85	0	0,74	0,9	0,45	0,25	3,9	1,2	1,8	0,28	0	2,1	1028	93
d ₁	comp	1,25	1	0	1	1	0,5	0,2	5	2,4	0	0,6	0	2,4	1117	127
d ₂	Inv	1,25	1	0	1	1	0,5	0,2	5	2,0	0,8	0,6	0	2,4	1117	107
d ₃	Inv	1,25	1	0	1	1	0,5	0,2	5	1,5	1,8	0,6	0	2,4	1117	91

- Les exemples a₁, b₁, c₁ et d₁ correspondent à des aciers de référence, c'est à dire à des aciers dont la composition est choisie avant mise en œuvre du procédé selon l'invention. Les autres exemples se déduisent de ces aciers de références par le procédé selon l'invention, sauf les exemples a₂ et b₂ pour lesquels les conditions relatives au tungstène et titane ne sont pas respectées.

- Les exemples a₁, a₂ et a₃ ont la même dureté. L'exemple a₂ se déduit de l'exemple a₁ par le remplacement de 0,20% de molybdène par 0,40% de tungstène, sans ajout de titane. On constate que le taux de ségrégation n'est pas modifié significativement.

- L'exemple a₃, conforme à l'invention, se déduit de l'exemple a₁ non seulement par le remplacement de 0,20% de molybdène par 0,40% de tungstène, mais en outre par l'ajout de 0,40% de titane et l'ajustement en conséquence de carbone. On constate que le taux de ségrégation de cet

acier est très sensiblement réduit par rapport à celui des exemples a_1 et a_2 .

De la même façon, les exemples b_1 , b_2 et b_3 montrent que l'addition de titane et de zirconium sans addition de tungstène n'a pas d'effet (comparaison b_1 , b_2), alors que l'effet recherché apparaît en présence de tungstène partiellement substitué au molybdène (comparaison b_2 , b_3).

Les exemples c_1 , c_2 et c_3 montrent que, à addition égale de tungstène, une augmentation de l'addition de titane a un effet favorable sur les ségrégations.

De la même façon, les exemples d_1 , d_2 , et d_3 montrent qu'une augmentation de la teneur en tungstène a un effet favorable dès lors que les teneurs en titane ou zirconium sont suffisantes.

Pour illustrer l'effet du ratio $(Ti+Zr/2) / W$ sur la ségrégation du tungstène, on peut également considérer les exemples correspondant aux aciers des coulées ref, 5, 7, 1, 9, 6, 2, 18, 13, 17 et 3 qui toutes correspondent à l'invention, sauf la coulée ref. Les teneurs en éléments principaux de ces coulées sont reportées au tableau 2 ; le reste de la composition étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

20

TABLEAU 2

N° coulée	C	Ti	Zr	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb
Ref	0,82	0	0	0,35	1,15	0,25	5,00	0,90	0,57	0,11	0,00
5	0,37	0,20	0,00	1,00	0,50	0,20	3,00	1,50	0,60	0,20	0,00
7	0,62	0,55	0,21	0,50	0,40	1,20	2,20	1,00	1,50	0,20	0,15
1	0,37	0,35	0,00	1,00	0,50	0,20	3,00	1,50	0,60	0,20	0,00
9	0,75	0,80	0,40	0,50	0,50	0,30	6,50	1,40	1,50	0,30	0,00
6	0,50	0,50	0,00	0,40	0,60	0,20	5,00	1,20	0,60	0,25	0,10
2	0,41	0,42	0,00	0,20	0,70	0,40	3,00	0,40	0,50	0,10	0,00
18	0,95	0,85	0,00	0,90	0,45	0,25	2,10	1,60	0,95	0,28	0,00
13	1,00	1,00	0,00	0,60	0,60	0,20	3,80	1,00	1,00	0,25	0,20
17	1,25	1,00	0,00	1,00	0,50	0,20	5,00	2,40	0,80	0,60	0,00
3	0,55	0,95	0,00	0,25	0,70	0,30	2,50	0,45	0,45	0,10	0,00

Au tableau 3, on a reporté la somme $Ti+Zr/2$, les teneurs en W, les ratios $(Ti + Zr/2)/W$ et les rapports W_s / W des teneurs en tungstène dans les veines ségréguées aux teneurs nominales en tungstène.

5 Les valeurs du rapport W_s / W ont été reportées sur le graphique de la figure, en fonction des valeurs du rapport $(Ti+Zr/2)/W$.

TABLEAU 3

n° coulée	Ti+Zr/2	W	$(Ti+Zr/2)/W$	W_s/W
ref	0	0,57	0	2,7
5	0,2	0,6	0,33	1,95
7	0,66	1,5	0,44	1,55
1	0,35	0,6	0,58	1,73
9	1	1,5	0,67	1,15
6	0,5	0,6	0,83	1,48
2	0,42	0,5	0,84	1,52
18	0,85	0,95	0,89	1,12
13	1	1	1	1,09
17	1	0,8	1,25	0,94
3	0,95	0,45	2,11	0,79

10

Sur le graphique on voit que le rapport W_s / W devient substantiellement inférieur à 2 dès que le rapport $(Ti+Zr/2)/W$ dépasse 0,2. On voit également que W_s / W décroît régulièrement lorsque $(Ti+Zr/2)/W$ augmente, alors qu'il est de 2,7 pour la coulée de référence qui ne

15

contient ni titane ni zirconium.
L'invention est également illustrée par les exemples correspondant aux analyses indiquées dans le tableau 4 qui indique également le rapport

Ws/W, lequel, dans tous les cas, est inférieur à 1,6 et peut même atteindre 0,67.

TABLEAU 4

N° coulée	C	Ti	Zr	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ws/W
21	0,82	0,41	tr	0,9	0,6	1,5	2,7	2,2	0,5	0,25	tr	1,51
22	0,95	0,83	0,2	0,8	0,6	0,2	4,1	2,3	0,3	0,25	tr	0,67
23	0,94	0,92	tr	0,7	1,3	0,2	3,2	2,5	0,5	0,4	tr	0,84
24	0,81	0,42	tr	0,9	0,8	0,2	4,4	1,4	0,7	0,15	0,20	1,65
25	0,72	0,4	tr	0,9	0,3	0,2	5,5	1,6	0,5	0,15	tr	1,52
26	0,79	0,71	0,4	0,9	0,6	0,2	4,4	1,5	0,5	0,15	tr	0,85
27	1,02	0,38	tr	0,9	0,9	0,3	2,1	1,5	0,5	0,15	tr	1,54
28	0,8	0,44	tr	0,2	0,6	1,4	2,7	2,1	0,5	0,25	tr	1,42
29	0,95	0,85	tr	0,3	0,6	0,2	4,0	2,3	0,4	0,20	tr	0,77
30	0,95	0,88	tr	0,2	1,4	0,2	3,1	2,6	0,5	0,4	tr	0,83
31	0,8	0,42	tr	0,3	0,9	2,1	4,7	1,5	0,7	0,15	tr	1,57
32	0,7	0,4	tr	0,3	0,3	1,2	3,5	1,4	0,5	0,15	0,25	1,47
33	0,8	0,9	tr	0,2	0,4	0,3	3,2	1,5	0,5	0,15	tr	0,82
34	1	0,44	tr	0,5	0,4	0,2	4,5	1,2	0,5	0,15	tr	1,44
35	0,71	0,41	tr	0,4	1,6	0,2	6,1	1,2	0,5	0,75	tr	1,46
36	0,91	0,92	tr	0,1	0,9	0,4	5,7	0,6	0,8	0,65	tr	1,03
37	1,25	0,95	tr	0,9	0,6	1,7	4,1	3,1	0,9	0,35	0,35	1,03

5

Ces exemples mettent également en évidence l'effet de la teneur en silicium sur la conductibilité thermique de l'acier, et donc, l'intérêt qu'il y a à imposer une faible teneur en silicium lorsque l'acier est destiné à réaliser des outillages pour lesquels on souhaite une bonne conductivité thermique. Cet effet est illustré par les couples d'exemples 21 et 28, 22 et 29, 23 et 30. Dans chacun de ces couples, les exemples ne diffèrent essentiellement que par les teneurs en silicium. Les conductivités thermiques sont les suivantes :

15 Exemple n° 21 : Si = 0,9% conductivité thermique = 20,6 W/m/K
Exemple n° 28 : Si = 0,2% conductivité thermique = 25,1 W/m/K

	Exemple n° 22 :	Si = 0,8%	conductivité thermique = 21,3 W/m/K
	Exemple n° 29 :	Si = 0,3%	conductivité thermique = 24,4 W/m/K
5	Exemple n° 23 :	Si = 0,7%	conductivité thermique = 20,7 W/m/K
	Exemple n° 30 :	Si = 0,2%	conductivité thermique = 23,6 W/m/K

On voit ainsi qu'un bas silicium permet d'augmenter la conductivité thermique de façon significative. Dans le cas des exemples, cette augmentation va d'environ 15 % à environ 25 %.

REVENDEICATIONS

1. Acier à haute résistance mécanique et haute résistance à l'usure dont la composition chimique comprend, en % en poids :

$$0,35 \% \leq C \leq 1,47 \%,$$

$$0,05 \% \leq Si \leq 1,5 \%,$$

$$Mn \leq 1,95 \%,$$

$$Ni \leq 2,9 \%,$$

$$1,1 \% \leq Cr \leq 7,9 \%,$$

$$0 \% \leq Mo \leq 4,29 \%,$$

$$0,21 \% \leq W \leq 4,9 \%$$

$$0,61 \% \leq Mo + W/2 \leq 4,4 \%$$

$$0 \% \leq Ti \leq 1,49 \%$$

$$0 \% \leq Zr \leq 2,9 \%$$

$$0,21 \% \leq Ti + Zr/2 \leq 1,49 \%$$

- éventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le vanadium, le niobium et le tantale, en des teneurs telles que $V \leq 1,45 \%$, $Nb \leq 1,45 \%$, $Ta \leq 1,45 \%$ et $V + Nb/2 + Ta/4 \leq 1,45 \%$,

- éventuellement jusqu'à 0,1 % de bore,

- moins de 0,005% de soufre,

- éventuellement jusqu'à 0,01% de calcium ,

- éventuellement jusqu'à 0,5 % de terres rares,

- éventuellement jusqu'à 1 % d'aluminium,

- éventuellement jusqu'à 1 % de cuivre,

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

la composition satisfaisant les conditions suivantes :

$$(Ti + Zr/2)/W \geq 0,20$$

$$(Ti + Zr/2) \times C \geq 0,07$$

$$0,3\% \leq C^* \leq 1,42 \%$$

$$800 \leq D \leq 1150$$

avec

$$D = 540 (C^*)^{0,25} + 245 (Mo + W/2 + 3V + 1,5 Nb + 0,75 Ta)^{0,3} \\ + 125 Cr^{0,20} + 15,8 Mn + 7,4 Ni + 18 Si$$

et

$$C^* = C - Ti/4 - Zr/8,$$

en outre, si $C^* \geq 0,51 \%$ et si $2,5\% \leq Cr \leq 3,5\%$, alors $W \leq 0,85 \%$ si $Mo < 1,21 \%$ et $W/Mo \leq 0,7$ si $Mo \geq 1,21 \%$.

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

$$C^* \leq 1,1 \%$$

3. Acier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :

$$W \leq 0,85 \%$$

4. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que :

$$Si \geq 0,45 \%$$

5. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que :

$$Si < 0,45 \%$$

6. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

$$Mo + W/2 \geq 2,2 \%$$

7. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que :

$$Cr \geq 3,5 \%$$

8 Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

$$C \leq 0,85 \%$$

9. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

$$C > 0,85 \%$$

10. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

$$Ti + Zr/2 < 0,7 \%$$

11. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

$$Ti + Zr/2 \geq 0,7 \%$$

12. Procédé pour fabriquer une pièce en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que :

- on élabore un acier liquide ayant la composition souhaitée en ajustant les teneurs en titane et/ou en zirconium dans le bain d'acier fondu en évitant à tout instant les surconcentrations locales en titane et/ou zirconium dans le bain d'acier fondu ;
- on coule ledit acier pour obtenir un demi-produit ;
- puis on soumet ledit demi-produit à un traitement de mise en forme par déformation plastique à chaud et, éventuellement, à un traitement thermique, pour obtenir ladite pièce.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'ajout de titane et/ou de zirconium est fait en ajoutant progressivement le titane et/ou le zirconium à un laitier recouvrant le bain d'acier liquide et en laissant le titane et/ou le zirconium diffuser lentement dans le bain d'acier liquide.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'ajout de titane et/ou de zirconium est effectué par introduction d'un fil comportant du titane et/ou du zirconium dans le bain d'acier liquide, tout

en agitant le bain.

15. Pièce en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.

1/1

