



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **93400903.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22C 38/42, C22C 38/00**

㉔ Date de dépôt : **06.04.93**

③① Priorité : **17.04.92 FR 9204810**

④③ Date de publication de la demande :
27.10.93 Bulletin 93/43

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : **UGINE SAVOIE**
Avenue Paul Girod
F-73400 Ugine (FR)

⑦② Inventeur : **Bletton, Olivier**
49 Chemin des Cèdres
F-73400 Ugine (FR)
Inventeur : **Cholin, Xavier**
La Biolle Palud
F-73200 Albertville (FR)

⑦④ Mandataire : **Lanceplaine, Jean-Claude et al**
CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

⑤④ **Acier inoxydable austénitique à haute usinabilité et à déformation à froid améliorée.**

⑤⑦ La présente invention a pour objet un acier inoxydable austénitique soudable, à haute usinabilité et à déformation à froid améliorée, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante : C inférieur à 0,1% ; Si inférieur à 2% ; Mn inférieur à 2% ; S inférieur à 0,03% ; Ni compris entre 8 et 10% ; Cr compris entre 15 et 25% ; P inférieur ou égal à 0,04% ; Mo inférieur à 0,5% ; Cu compris entre 1 et 5% ; N compris entre 0,02 et 0,07% ; Ca supérieur à $30 \cdot 10^{-4}\%$; O supérieur à $70 \cdot 10^{-4}\%$; Al inférieur à $50 \cdot 10^{-4}\%$; le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

La présente invention concerne un acier inoxydable austénitique soudable, à haute usinabilité et comportant de bonnes caractéristiques de déformation à froid.

On connaît dans le JP-A-160 785 un acier usinable, déformable à froid et ayant en sa composition pondérale, notamment une teneur en soufre inférieure à 0,03%, des teneurs en calcium et oxygène respectivement comprises entre 10 et 300 ppm et entre 30 et 300 ppm, une teneur en cuivre comprise entre 0,8 et 5% et une teneur en plomb comprise entre 0,01 et 0,25%.

Dans cet acier inoxydable austénitique, on introduit de l'oxygène et du calcium ce qui permet de transformer des inclusions dures en inclusions à base d'oxyde de calcium.

L'amélioration de l'usinabilité est générée par l'introduction, dans la composition, d'une quantité variable de plomb.

Il est bien connu que les aciers inoxydables austénitiques sont difficiles à usiner, d'une part, à cause de leur faible conductibilité thermique et, d'autre part, à cause de leur forte écrouissabilité induisant localement des zones de dureté élevée. Un mauvais écoulement de la chaleur produite à la pointe d'un outil de coupe entraîne une détérioration rapide de l'outil.

Un moyen pour améliorer l'usinabilité de l'acier inoxydable austénitique, selon le JP-A-160 785, consiste à introduire l'élément plomb dans une proportion comprise entre 0,01 et 0,25%.

Cet élément présente les inconvénients d'être difficile à dissoudre de façon homogène en bain fondu et, en raison de sa densité élevée, d'avoir tendance à s'accumuler dans le fond des récipients métallurgiques.

De plus, il forme des phases à bas point de fusion qui détériorent la déformabilité à chaud par formation de défauts lors du laminage et qui, dans le domaine de la soudabilité, génèrent dans la zone de soudure ce même défaut limitant la tenue mécanique de la soudure.

D'autre part, du bore peut être introduit dans la composition de l'acier inoxydable austénitique selon le JP-A-160 785, comme élément susceptible de contrecarrer les effets nocifs du plomb dans le domaine du laminage à chaud, mais le bore augmente encore les difficultés de soudage.

L'introduction de l'élément bore apporte par ailleurs au moins un autre inconvénient, celui de réduire l'intervalle de la température apte au laminage à chaud, ce qui impose un procédé de laminage à chaud plus contraignant.

L'acier inoxydable austénitique selon le JP-A-160 785 peut également contenir du titane.

Or, le titane qui est généralement introduit dans les aciers inoxydables dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion intragranulaire perturbe la formation des inclusions d'oxyde de calcium et réduit leur

nombre.

De plus, le titane conduit à la formation d'inclusions dures qui réduisent l'aptitude à l'usinage en favorisant l'usure prématurée des outils de coupe.

On connaît également dans le FR-A-2 542 761 un procédé de fabrication d'un acier à haute usinabilité.

Dans ce document, il est précisé qu'une cause de la difficulté d'usiner des aciers inoxydables réside dans le fait qu'ils contiennent des inclusions d'oxydes durs comme par exemple de l'alumine ou de la chromite qui détériorent les outils de coupe.

Un moyen de réduire la nocivité des inclusions d'oxydes durs est d'introduire dans l'acier un ou plusieurs composés alcalinoterreux, afin de remplacer dans une bonne proportion les inclusions dures par des inclusions d'oxyde à base de calcium, par exemple. Il est également précisé, d'une part, qu'une certaine quantité de soufre combinée avec des inclusions dures en réduit la nocivité, la teneur en soufre étant généralement inférieure à 0,5.10⁻⁴% et, d'autre part, qu'un autre moyen de réduire la nocivité des inclusions est de réduire leur quantité grâce à une bonne désoxydation et bonne décantation du bain lors de l'élaboration de l'acier.

Dans le FR-A-2 648 477, il est proposé pour améliorer l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques d'introduire dans la composition une quantité de soufre, dans une proportion comprise entre 0,1 et 0,4% tout en assurant une proportion de calcium et d'oxygène respectivement supérieures à 30.10⁻⁴% et 70.10⁻⁴% et satisfaisant à la relation Ca/O comprise entre 0,2 et 0,6.

Dans ce document, le but recherché est la formation, avec le manganèse et dans une plus faible proportion avec le chrome d'un sulfure de manganèse et chrome (Mn, Cr) S qui génère sous forme d'inclusions spécifiques une lubrification solide de l'outil de coupe pendant les opérations d'usinage.

Il est également précisé que le soufre a un effet défavorable sur la résistance à la corrosion et que malgré cela une orientation choisie est l'introduction dans un acier resulfuré d'oxydes de silicoaluminate de chaux et préférentiellement d'anorthite.

Or, la demanderesse a remarqué qu'un tel acier inoxydable austénitique bien qu'il ait de bonnes propriétés en usinabilité, comporte un autre inconvénient. En effet, le soufre réduit de façon conséquente les propriétés des aciers du point de vue soudabilité et du point de vue de la déformation à froid avec apparition de tapures par exemple en tréfilage.

Dans les documents précédemment mentionnés, l'amélioration de l'usinabilité de l'acier inoxydable austénitique est donc réalisée :

- par introduction du plomb en tant que lubrifiant,
- par introduction d'oxygène ou de calcium pour remplacer les inclusions dures par des inclusions à base de composés alcalinoterreux,
- par réduction du nombre d'inclusions dures par

désoxydation du bain fondu lors de l'élaboration,

- par introduction d'une quantité de soufre par une technique de resulfurisation.

La présente invention a pour objet un acier inoxydable austénitique soudable, à usinabilité améliorée et comportant de bonnes caractéristiques à froid, dans lequel la présence simultanée en proportion convenable, de cuivre et d'oxydes malléables, choisis dans un diagramme ternaire Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , améliore de façon très sensible un ensemble de propriétés dont certaines sont antinomiques.

L'acier inoxydable austénitique selon la présente invention est caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante :

- C inférieur à 0,1%
- Si inférieur à 2%
- Mn inférieur à 2%
- S inférieur à 0,03%
- Ni compris entre 8 et 10%
- Cr compris entre 15 et 25%
- P inférieur ou égal à 0,04%
- Mo inférieur à 0,5%
- Cu compris entre 1 et 5%
- N compris entre 0,02 et 0,07%
- Ca supérieur à $30 \cdot 10^{-4}\%$
- O supérieur à $70 \cdot 10^{-4}\%$
- Al inférieur à $50 \cdot 10^{-4}\%$,
- le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

L'acier inoxydable austénitique selon la présente invention est caractérisé en ce que sa composition pondérale est de préférence la suivante.

- C inférieur ou égal à 0,08%
- Si compris entre 0,2 et 0,75%
- Mn compris entre 0,5 et 1,5%
- S inférieur à 0,03%
- Ni compris entre 8 et 10%
- Cr compris entre 17 et 19%
- Mo inférieur à 0,5%
- Cu compris entre 3 et 4%
- N compris entre 0,02 et 0,07%
- Ca compris entre 0,003 et 0,01%
- O compris entre 0,007 et 0,02%
- Al inférieur à 0,005%
- P inférieur ou égal à 0,04%,
- le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

L'acier inoxydable austénitique soudable, à haute usinabilité et à bonne déformabilité à froid, contient des oxydes malléables dont les compositions se situent dans le diagramme ternaire Al_2O_3 , SiO_2 et CaO , dans la zone du point triple anorthite, gehlenite, pseudo-wollastonite.

Le soufre assure la formation de micro-précipités de sulfure de manganèse et le cuivre assure une réduction de l'écrouissabilité permettant d'obtenir une surface moins dure et, lors de l'usinage, de former des copeaux également moins durs à la température d'usinage d'où une augmentation importante

de la durée de vie des outils.

Dans une forme préférentielle de l'invention, la concentration en azote est comprise entre 0,03 et 0,05%.

Dans une autre forme préférentielle de l'invention, la concentration en carbone est inférieure à 0,03%

Les caractéristiques et avantages apparaîtront au cours de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, faite en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la Fig. 1 représente deux courbes de l'évolution de l'usure d'un outil en fonction du temps pour un acier selon l'invention et un acier de référence,
- la Fig. 2 représente deux courbes montrant l'évolution du coefficient de striction après tréfilage pour un acier selon l'invention et un acier de référence,
- les Figs. 3 et 4 représentent, d'une part, une évolution comparée de la perméabilité magnétique en fonction du taux de déformation d'un acier selon l'invention et d'un acier de référence, et, d'autre part, l'évolution de la concentration en martensite en fonction du taux de déformation pour l'acier selon l'invention et le même acier de référence,
- la Fig. 5 représente deux courbes montrant la mesure du courant critique en fonction du pH dans un test de corrosion en milieu chloruré pour l'acier selon l'invention comparé à un acier de référence,

La composition pondérale de l'acier inoxydable austénitique selon la présente invention est la suivante:

- C inférieur à 0,1%
- Si inférieur à 2%
- Mn inférieur à 2%
- S inférieur à 0,03%
- Ni compris entre 8 et 10%
- Cr compris entre 15 et 25%
- P inférieur ou égal à 0,04%
- Mo inférieur à 0,5%
- Cu compris entre 1 et 5%
- N compris entre 0,02 et 0,07%
- Ca supérieur à $30 \cdot 10^{-4}\%$
- O supérieur à $70 \cdot 10^{-4}\%$
- Al inférieur à $50 \cdot 10^{-4}\%$,
- le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

De préférence, la composition pondérale de l'acier inoxydable austénitique selon la présente invention est la suivante :

- C inférieur ou égal à 0,08%
- Si compris entre 0,2 et 0,75%
- Mn compris entre 0,5 et 1,5%
- S inférieur à 0,03%
- Ni compris entre 8 et 10%
- Cr compris entre 17 et 19%

Mo inférieur à 0,5%
 Cu compris entre 3 et 4%
 N compris entre 0,02% et 0,07%
 Ca compris entre 0,003 et 0,01%
 O compris entre 0,007 et 0,02%
 Al inférieur à 0,005%
 P inférieur ou égal à 0,04%,
 le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

Cet acier contient des oxydes malléables dont les compositions se situent sur le diagramme ternaire Al_2O_3 - SiO_2 -CaO, dans la zone du point triple anorthite, gehlenite et pseudo-wollastonite.

Jusqu'à présent, l'amélioration de l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques est réalisée en introduisant dans la composition des aciers soit du plomb, soit du soufre, soit une quantité contrôlée de calcium et d'oxygène.

Or, la demanderesse a remarqué d'une façon inattendue que la combinaison des éléments cuivre, oxygène et calcium associée à une faible quantité de soufre apporte à l'acier inoxydable austénitique une usinabilité remarquable.

L'élément cuivre a pour effet :

- de réduire la dureté des copeaux à la température d'usinage,
- dans le domaine de la déformation à froid, d'assurer une réduction de l'écrouissabilité de l'acier par augmentation de l'énergie de défauts d'empilement,
- et d'assurer une résistance à la corrosion en milieu acide par la formation d'un film d'oxyde métallique protecteur.

L'élément azote introduit dans la composition des aciers inoxydables austénitiques dans une proportion déterminée et limitée entre 0,03 et 0,05% stabilise l'austénite au dépend de la formation de la martensite d'écrouissage ce qui tend à réduire la perméabilité magnétique.

De préférence, la concentration en carbone est inférieure à 0,03%.

La demanderesse a également constaté que l'élément cuivre en remplacement du soufre et du plomb utilisé seul et de préférence avec l'azote, contribue à la stabilisation de l'austénite au dépend de la formation de la martensite d'écrouissage ce qui se traduit par une réduction conséquente de la perméabilité magnétique.

L'acier inoxydable austénitique selon l'invention présente un ensemble de caractéristiques et de propriétés physiques parfois surprenantes, parfois antagoniques, telles que usinage, soudage, déformation à froid, aimantisme et résistance à la corrosion.

Parmi, ces caractéristiques et propriétés physiques, on décrira dans ce qui suit successivement une série de tests comparatifs tel qu'un test d'usure d'outil en carbure en fonction du temps, un test comparatif de déformabilité à froid par tréfilage, un test comparatif de propriétés physiques de malléabilité atta-

chées à la formation de la martensite dans l'acier, un test comparatif de résistance en corrosion caverneuse et un test de soudabilité.

Dans le domaine des aciers inoxydables austénitiques à usinabilité améliorée, les différentes orientations techniques et propriétés d'emploi obtenues sont généralement comparées à l'acier de référence internationale AISi 304.

Cet acier de référence est un acier austénitique référencé, dont la composition générale est la suivante : C inférieur à 0,08%, Cr compris entre 18 et 20%, Ni compris entre 8 et 10,5%, S inférieur à 0,03%, Mo inférieur ou égal à 0,5%, Nn inférieur ou égale à 2% et N inférieur ou égal à 0,1%.

Dans le domaine de l'usinage des aciers inoxydables austénitiques, des tests ont été réalisés avec des outils en carbure.

On remarque sur la Fig. 1, après 30 minutes d'usinage, avec une vitesse de coupe de 220 m/mn, que l'usure en dépouille V_b de l'outil ayant usiné l'acier selon l'invention (Courbe A) est réduite d'environ 30% par rapport à l'usure en dépouille V_b obtenue après l'usinage de l'acier de référence (courbe B).

L'acier selon l'invention a également été testé en technologie "Gun Drilling", c'est à dire en perçage avec un canon de guidage et sous huile à haute pression. Le choix des conditions de coupe pour une bonne évacuation des copeaux étant assuré, l'usinage des pièces en acier selon l'invention est quatre fois plus rapide qu'avec un acier de référence et le nombre de pièces usinées avant réaffutage de l'outil est 6 fois plus élevé.

Du point de vue de la déformabilité à froid, les tests matérialisés sur la Fig. 2 montrent qu'après une déformation de 300% par tréfilage, l'acier selon l'invention (courbe C) conserve un coefficient de striction supérieur à 60%, alors qu'il atteint une valeur inférieure à 50% avec un acier de référence (courbe D).

Une des caractéristiques physiques originale est liée au comportement magnétique de l'acier selon l'invention, comme matérialisé sur un test comparatif représenté sur les Fig. 3 et 4.

Lors d'une déformation de 100% par tréfilage l'acier selon l'invention a une perméabilité magnétique de 1,4 (Courbe G, Fig. 3) et il se forme, lors du tréfilage, seulement 1,9% de martensite (Courbe E, Fig. 4).

Dans les mêmes conditions, l'acier de référence forme trois fois plus de martensite (courbe F - Fig. 4) et a, de ce fait, une perméabilité magnétique de 2,4 (courbe H - Fig. 3).

Des tests de résistance à la corrosion ont également été effectués et sont représentés sur la Fig. 5.

Le pH de dépassement mesuré dans une solution de chlorure de sodium et défini par le pH à partir duquel le courant critique de passivation est inférieur à $10 \mu A/cm^2$, est sensiblement égal à 3 avec l'acier selon l'invention (courbe J) et nettement inférieur à celui

de l'acier de référence qui est de 3,5 (courbe K).

Du point de vue de la soudabilité, un test a été effectué en comparant deux soudures à l'arc sans métal d'apport, l'une étant réalisée entre l'acier de référence et un acier resulfuré, l'autre entre ce même acier de référence et un acier selon l'invention.

On a remarqué dans une zone affectée thermiquement de l'acier resulfuré, une forte précipitation de soufre dans les joints de grains.

On a comparé cette zone avec une zone non affectée thermiquement et a constaté que cette zone non affectée thermiquement comporte les inclusions de sulfure connues d'un tel acier resulfuré.

En examinant la soudure réalisée entre l'acier de référence et l'acier selon l'invention, on a constaté que l'acier selon l'invention ne présente pas de modification de structure due au soudage.

Les différentes caractéristiques mentionnées ci-dessus assurent à l'acier selon l'invention une aptitude à un usinage à grande vitesse, une déformabilité à froid comportant des propriétés magnétiques remarquables et une résistance à la corrosion caverneuse élevée ainsi qu'une aptitude au soudage.

La combinaison de l'élément cuivre associé à une faible quantité de soufre et une proportion déterminée de calcium et d'oxygène apporte à l'acier selon l'invention des caractéristiques remarquables sans induire les inconvénients inhérents aux éléments à bas points de fusion.

Mn compris entre 0,5 et 1,5%

S inférieur à 0,03%

Ni compris entre 8 et 10%

Cr compris entre 17 et 19%

Mo inférieur à 0,5%

Cu compris entre 3 et 4%

N compris entre 0,02 et 0,07%

Ca compris entre 0,003 et 0,01%

O compris entre 0,007 et 0,02%

Al inférieur à 0,005%

P inférieur ou égal à 0,04%,

le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

3. Acier selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il contient des oxydes malléables dont les compositions se situent sur le diagramme ternaire Al_2O_3 - SiO_2 -CaO, dans la zone du point triple anorthite, gehlénite et pseudo-wollastonite.

4. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration en azote est de préférence comprise entre 0,03 et 0,05%.

5. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration en carbone est de préférence inférieure à 0,03%.

Revendications

1. Acier inoxydable austénitique soudable à haute usinabilité et à déformation à froid améliorée, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante :

C inférieur à 0,1%

Si inférieur à 2%

Mn inférieur à 2%

S inférieur à 0,03%

Ni compris entre 8 et 10%

Cr compris entre 15 et 25%

P inférieur ou égal à 0,04%

Mo inférieur à 0,5%

Cu compris entre 1 et 5%

N compris entre 0,02 et 0,07%

Ca supérieur à $30 \cdot 10^{-4}\%$

O supérieur à $70 \cdot 10^{-4}\%$

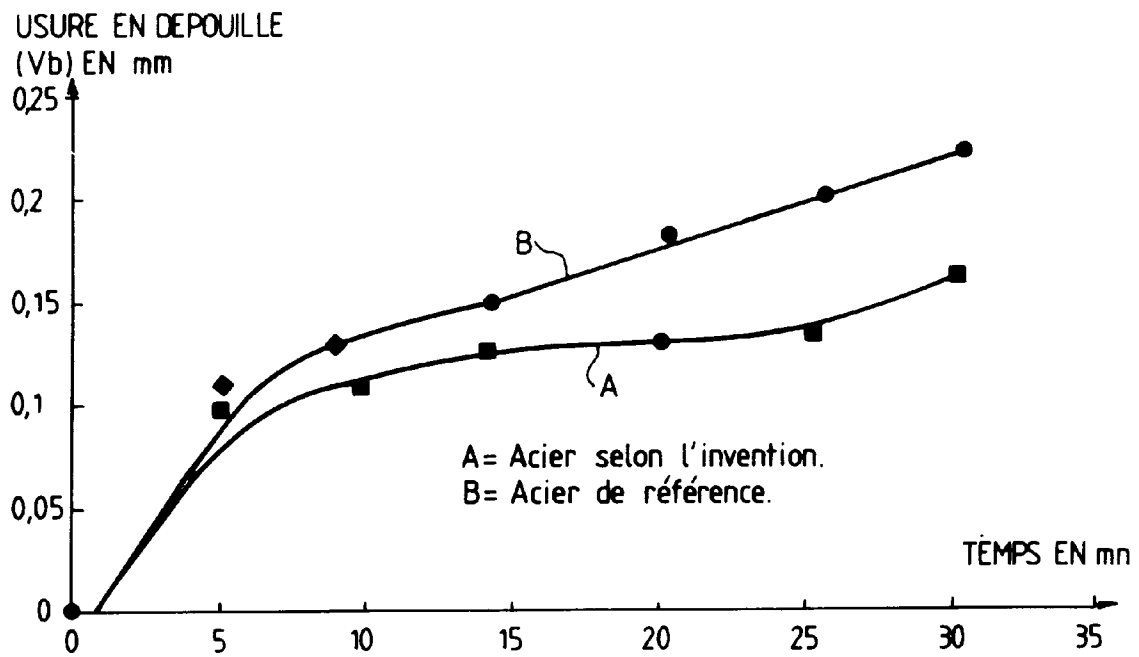
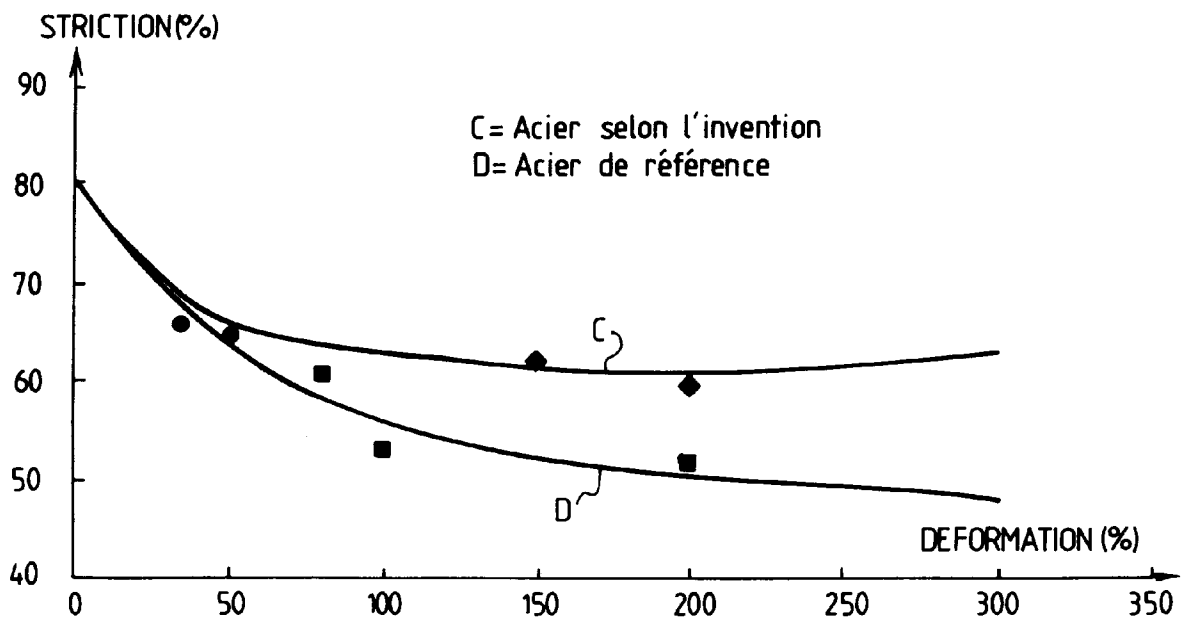
Al inférieur à $50 \cdot 10^{-4}\%$,

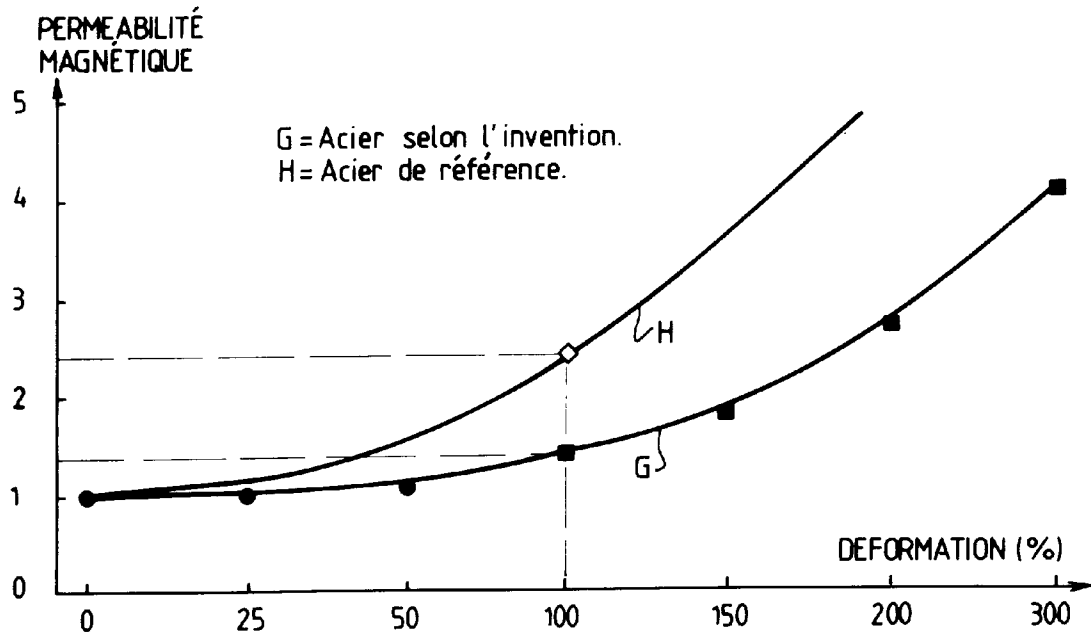
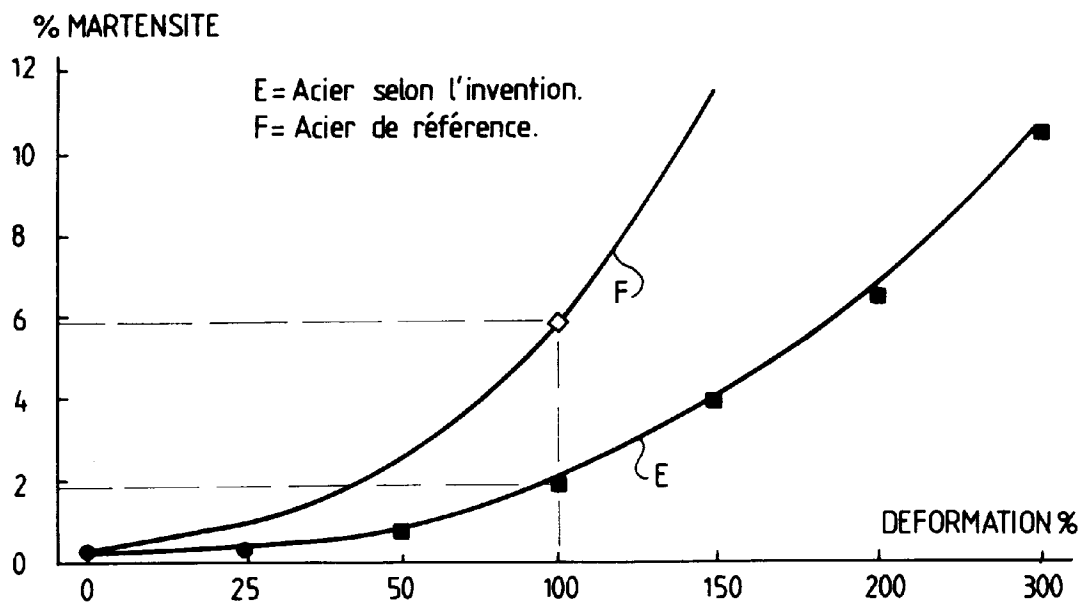
le rapport Ca/O étant compris entre 0,3 et 0,6.

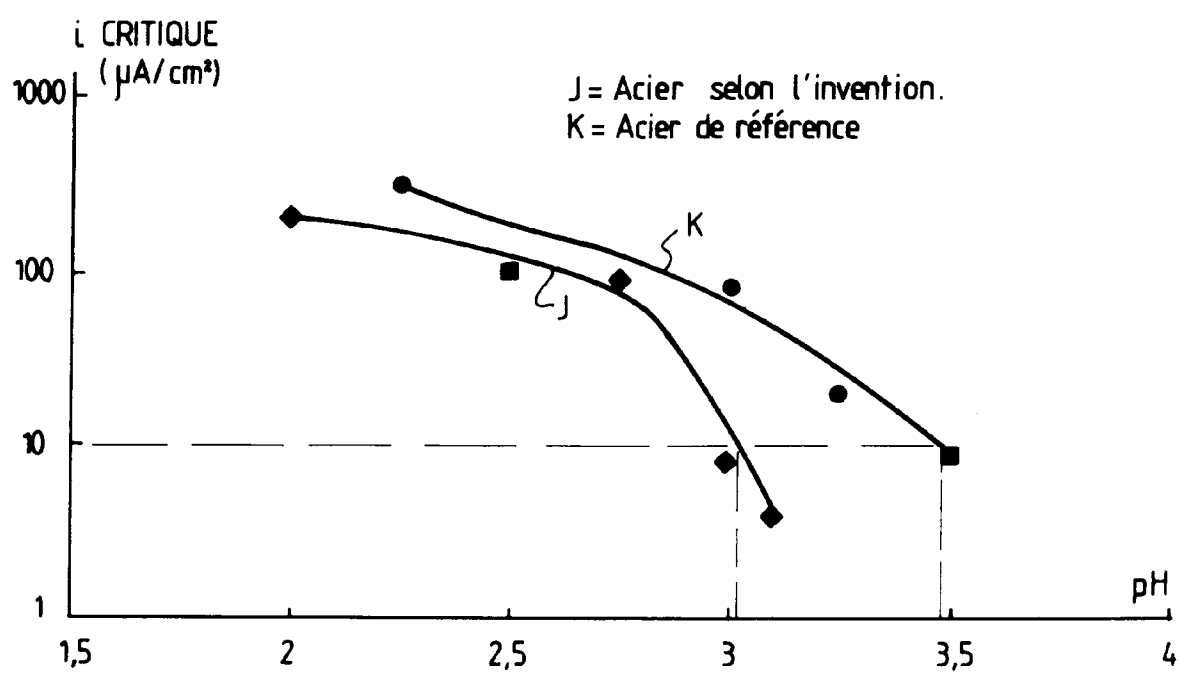
2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition pondérale est, de préférence, la suivante :

C inférieur ou égal à 0,08%

Si compris entre 0,2 et 0,75%

FIG. 1FIG. 2

FIG. 3FIG. 4

FIG. 5



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0903

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 177 113 (NISSHIN STEEL COMPANY) *Revendications 1-3; page 2, 1.60-64* ---	1	C22C38/42 C22C38/00
X	DE-A-2 721 998 (NIPPON STEEL CORPORATION) *Revendications 1,4; page 8, alinéas 1 et 3* ---	1	
A	US-A-3 282 686 (ALLEN) * le document en entier *	1,2	
A	US-A-3 282 684 (ALLEN) * le document en entier * & GB-A-1 071 809 (ARMCO STEEL CORPORATION) ---	1,2	
Y	FR-A-2 228 119 (NIPPON STEEL CORPORATION) *Revendications 1-4; page 3, 1.32 - page 4, 1.9* ---	1,3	
Y	EP-A-0 403 332 (UGINE SAVOIE) *Revendications 1-8*	1,3	
Y,D	& FR-A-2 648 477 (UGINE SAVOIE) -----	1,3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07 JUILLET 1993	Examineur LIPPENS
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (3.12.92) (P0002)