(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 638 658 B1

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
30.09.1998 Bulletin 1998/40

(51) Int Cl.[6]: **C22C 38/22**, C22C 38/24, C22C 38/00

(21) Numéro de dépôt: **94401751.6**

(22) Date de dépôt: **29.07.1994**

(54) **Acier martensitique à l'azote à faible teneur en carbone et son procédé de fabrication**

Stickstoff enthaltendes martensitisches Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und Verfahren zur Herstellung

Nitrogen-containing martensitic steel with low carbon content and process for its manufacture

(84) Etats contractants désignés:
AT BE DE DK ES GB GR IE IT LU NL PT SE

(30) Priorité: **11.08.1993 FR 9309858**

(43) Date de publication de la demande:
15.02.1995 Bulletin 1995/07

(73) Titulaire: **SOCIETE INDUSTRIELLE DE METALLURGIE AVANCEE S.I.M.A.**
Société Anonyme
F-92200 Neuilly sur Seine (FR)

(72) Inventeurs:
- **Grellier, André F.**
  F-63780 St Georges de Mons (FR)
- **de Vernon, Patrick**
  F-63119 Chateaugay (FR)
- **Moraux, Jean-Yves A.**
  F-75017 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Busnel, Jean-Benoît et al**
Cabinet Beau de Loménie,
158, rue de l'Université
75340 Paris Cédex 07 (FR)

(56) Documents cités:
DE-C- 3 901 470
FR-A- 1 140 573
GB-A- 741 935
LU-A- 67 301
US-A- 3 165 400

Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

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).

EP 0 638 658 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

La présente invention concerne un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone ainsi que son procédé de fabrication.

Il existe déjà des aciers du type (1% en poids de carbone - 17% en poids de chrome et 0,5% en poids de molybdène) qui sont inoxydables et traditionnellement employés pour des applications dans l'outillage ou pour réaliser des pièces mécaniques soumises à des conditions corrosives et/ou à des contraintes mécaniques relativement sévères.

Cependant, ces aciers ne présentent pas une résistance à la corrosion suffisante, notamment vis-à-vis de la piqûration, pour satisfaire à certaines applications. De plus, leur structure trop riche en carbures grossiers ne permet pas l'obtention de la ténacité requise pour certaines pièces soumises à des chocs, ni l'obtention d'une bonne aptitude au polissage.

D'autre part, ces aciers, après des revenus à 500/525°C qui sont nécessaires pour subir plusieurs types de dépôts thermochimiques et/ou thermophysiques, ne permettent plus d'obtenir une dureté suffisante et voient leur tenue à la corrosion à température ambiante encore diminuée.

Le document DE-C-3901470 décrit un tel acier martensitique comprenant:

a - de 0 à 1% en poids de carbone + azote
b - de 0,2 à 0,7% d'azote
c - de 0,2 à 1% de silicium
d - de 0,2 à 0,7% de manganèse
e - de 0 à 0,5% de nickel
f - de 10 à 20% de chrome
g - de 0,5 à 4% de molybdène
h - de 0,01 à 0,1% de vanadium.

L'invention a pour but, grâce à une addition appropriée de vanadium et à l'utilisation de limites de composition resserrées, de résoudre les problèmes techniques liés aux insuffisances relevées tout en permettant de fabriquer l'acier sans recourir à des moyens d'élaboration spéciaux mettant en oeuvre des pressions d'azote supérieures à 1 bar au-dessus du bain liquide. Cet objectif est atteint par l'acier inoxydable martensitique de l'invention comprenant

a - de 0,5 à 0,85% en poids de carbone + azote
b - de 0,15 à 0,24% en poids d'azote
c - de 0 à 0,50% en poids de silicium
d - de 0 à 0,70% en poids de manganèse
e - de 0 à 0,50% en poids de nickel
f - de 14 à 17% en poids de chrome
g - de 1 à 2,5% en poids de molybdène
h - de 0,20 à moins de 1% en poids de vanadium

la fraction restante étant constituée de fer et de résidus et les teneurs respectives de chacun de ces éléments étant déterminées de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume et à obtenir une dureté Rockwell C supérieure ou égale à 58 HRC après traitement thermique.

De préférence, la teneur en vanadium est comprise entre 0,20 et 0,70%.

Grâce à l'invention, on obtient un acier inoxydable martensitique à l'azote de grande pureté, ayant une dureté élevée (HRC ≥58 après traitement thermique) et présentant une structure fine (nuance ES 2299 W). Cet acier garantit en outre une bonne reproductibilité des résultats en réponse aux traitements thermiques ainsi qu'une grande stabilité structurale et, par suite, dimensionnelle, ce qui rend cet acier plus particulièrement apte à la fabrication de roulements.

Selon une caractéristique avantageuse, la teneur en azote est comprise entre 0,18 et 0,23% en poids.

Selon une autre caractéristique, la teneur en carbone est comprise entre 0,30 et 0,60% en poids.

De préférence, la teneur en carbone + azote est comprise entre 0,55 et 0,80% en poids.

Selon encore une autre caractéristique, de préférence, la taille des carbures est inférieure ou égale à 40µm.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone, comprenant notamment des étapes de préparation d'un bain métallique, d'affinage de ce bain en acier à l'état liquide, de coulée de l'acier en lingots et de transformation thermomécanique des lingots solidifiés, caractérisé en ce qu'on abaisse la teneur en carbone dans l'acier liquide jusqu'à des valeurs comprises entre 0,30 et 0,60% du poids total de l'acier et on y ajoute une quantité d'azote telle que l'on ne dépasse pas la limite de solubilité de celui-ci dans l'acier liquide.

Selon une caractéristique avantageuse, on ajuste la teneur totale en carbone et en azote à une valeur comprise

entre 0,50 et 0 85% du poids de l'acier.

Selon un mode de mise en oeuvre particulier, on introduit l'azote sous forme gazeuse dans l'acier liquide par bullage.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, on introduit l'azote sous forme solide par charges nitrurées.

Selon encore une autre caractéristique, on maintient la pression partielle d'azote s'exerçant au-dessus de l'acier liquide à une valeur inférieure ou égale à 1 bar.

Selon une première variante, on effectue après transformation thermomécanique un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation comprise entre 1020°C et 1070°C suivie d'une trempe puis d'un cycle de revenu entre 130°C et 180°C pendant 2 heures.

Selon une autre variante, après transformation thermomécanique, on effectue un traitement thermique des lingots comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénitisation comprise entre 1070°C et 1120°C suivie d'une trempe puis d'un double cycle de revenu entre 500°C et 525°C pendant 2 heures.

Selon encore une autre variante, on effectue après la trempe et avant revenu, un traitement cryogénique à -80°C.

Encore un autre objet de l'invention réside dans l'utilisation de l'acier précédent pour réaliser des pièces mécaniques, des roulements à billes, des outils chirurgicaux, ou destinés aux industries chimiques, agroalimentaires pour la transformation des matières plastiques.

L'acier de l'invention possède une faible concentration en carbures grossiers et offre en outre la possibilité d'être traité avec des températures de revenu pouvant atteindre 500°C en vue de présenter une dureté supérieure ou égale à 58 HRC afin de permettre la réalisation de traitements superficiels thermochimiques et/ou thermophysiques et l'emploi dans des éléments mécaniques travaillant jusqu'à environ 450°C.

Afin d'obtenir une structure pauvre en carbures eutectiques grossiers, il est nécessaire de limiter la teneur en carbone. D'autre part, pour atteindre l'objectif de dureté supérieure ou égale à 58 HRC, il est possible de durcir la matrice de l'acier par une addition d'azote. Toutefois l'importance de celle-ci est conditionnée par la limite de solubilité de cet élément dans le bain métallique résultant d'une élaboration ne mettant pas en jeu de pressions partielles d'azote supérieures à 1 bar (tant au niveau de la phase de fusion que de la phase d'affinage). Une valeur carbone + azote de 0,50-0,85% en poids a été retenue en privilégiant une teneur élevée en azote (0,15-0,24%).

Pour obtenir un potentiel élevé de résistance à la corrosion, particulièrement vis-à-vis de la piqûration, la teneur en chrome a été fixée entre 14 et 17 % en poids et le molybdène à une valeur de 1-2,5% en poids. Leur action est renforcée par la présence de l'azote.

L'addition de vanadium à moins de 1% en poids a pour objet de limiter l'adoucissement lors du revenu et de favoriser le durcissement secondaire nécessaire à l'obtention d'une dureté élevée lorsque ce traitement est réalisé vers 500°C.

Enfin, l'équilibre entre l'ensemble des constituants a été déterminé de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle, à une valeur inférieure à 10% en volume afin de répondre aux soucis des fabricants, notamment de roulements, de garantir une très bonne repétitivité de réponse aux traitements thermiques ainsi qu'une grande stabilité structurale et, par suite, dimensionnelle.

La composition de l'acier de l'invention est ainsi ajustée dans les limites suivantes (les % étant en poids) :

Silicium	≤0,50%
Manganèse	≤ 0,70%
Nickel	≤ 0,50%
Chrome	14-17%
Molybdène	1,00-2,50%
Vanadium	0,20-moins de 1% ou mieux 0,20-0,70 % et de préférence de 0,2 à 0,6%
Azote	0,15-0,24% ou mieux 0,18-0,23%
Carbone + azote	0,50-0,85% ou mieux 0,55-0,80%
et de préférence carbone	0,30 - 0,60

Le solde est constitué de fer et de résidus classiques liés au mode d'élaboration.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre accompagnée des photographies annexées représentant la structure micrographique de l'acier de l'invention après traitement à grossissement x 100 (figure 1) et à grossissement x 500 (figure 2).

La figure 3 symbolise un lingot transformé en billette avec localisation des cinq zones de prélèvements ayant servi aux analyses chimiques dont les résultats figurent dans les tableaux 1 et 2.

Il a été préparé deux coulées de 1 t dont les compositions nominales sont les suivantes :

	Coulée A	Coulée B
Carbone	0,45%	0,55%
Chrome	15,5%	15,5%
Molybdène	1,8%	1,8%
Vanadium	0,3%	0,5%
Azote	0,18%	0,22%

L'élaboration au four électrique et la refusion sous laitier par électrode consommable (refusion ESR Electro Slag Remelting) se sont déroulées dans des conditions contrôlées. Les lingots obtenus sont sains, sans retassures ni soufflures.

Les modes de fabrication comprennent au moins l'un des cycles suivants :

- passage dans un four à arc puis dans un convertisseur A.O.D (Argon Oxygène Decarburizing).
- passage dans un four à arc puis dans un convertisseur A.O.D. et refusion sous laitier au four à électrode consommable
- passage dans un four à induction puis refusion sous laitier au four à électrode consommable.

L'addition d'azote est realisée directement dans le bain constitué par l'acier à l'état liquide, par des moyens conventionnels du type bullage pour l'introduction sous forme gazeuse ou du type charges nitrurées pour la forme solide.

Les opérations de transformation à chaud ont été pratiquées selon des processus identiques à ceux réalisés habituellement avec les aciers de la même famille.

Par opération de forgeage et de laminage les lingots ont été transformés en billettes de 150 x 135 mm puis en barres de diamètres 90 mm, 24 mm et 14 mm.

Les traitements de recuit sont ensuite pratiqués sur tous les diamètres, selon les gammes prévues.

Les contrôles de fabrication sont ensuite effectués de la manière décrite ci-dessous.

a- Composition chimique

La composition chimique est vérifiée sur la billette à partir des prélèvements représentatifs de diverses zones du lingot initial (voir tableaux 1 et 2 et figure 3).

Entre la zone de tête T et la zone de pied P, se trouvent les zones intermédiaires MT, M et MP.

Pour les deux coulées on constate que les valeurs obtenues en azote et azote + carbone sont stables et conformes aux objectifs visés, y compris dans le cas de la coulée B présentant une valeur carbone + azote particulièrement élevée.

b- Contrôle de santé interne par ultrasons

Les contrôles par ultrasons sur billette 150 x 135 mm, de diamètre 90 mm n'ont pas décelé d'indications équivalentes ou supérieures au trou à fond plat de 1,2 mm pris comme référence.

c- Macrographie

Toutes les macrographies réalisées sur billettes et barres de diamètre 90 mm ont mis en évidence après attaque (HCl chaud) une structure homogène quelle que soit la position du prélèvement par rapport au lingot. On ne décèle ni crique, ni soufflure, ni ségrégation.

d- Duretés

A l'état recuit la dureté relevée sur les diamètres de 90 mm, de 24 mm et de 14 mm est homogène.

Les valeurs obtenues sont :

HV_{50} 192 - 212 pour la coulée A,
HV_{50} 207 - 229 pour la coulée B.

Sur chacune des deux coulées A et B on a testé l'influence de la température d'austénitisation et de revenu sur la dureté et la teneur en austénite résiduelle.

L'austénitisation a toujours été suivie d'une trempe à l'huile et d'un traitement cryogénique à -75/-80°C avant revenu, dans le but d'éliminer le plus possible l'austénite résiduelle. Volontairement, l'étude des températures de revenu a été limitée à deux zones de température réduites correspondant à deux domaines d'utilisation de l'acier :

Revenu simple cycle 130-180°C/2 h : ce revenu répond à la pratique habituelle sur les aciers de la même famille et convient dans le cas d'utilisation à température inférieure à 120°C.

Revenu double cycle de 500-525°C/2 h : ce revenu permet d'envisager l'emploi de l'acier jusqu'à des températures de service de 450°C et rend possible la réalisation de traitements thermochimiques et/ou thermophysiques nécessitant des températures de mise en oeuvre pouvant atteindre 500°C.

Ces essais ont permis d'obtenir simultanément, pour les deux coulées (A et B), une dureté au moins égale à 58 HRC et une teneur en austénite résiduelle inférieure à 10%, à condition d'adopter, pour chaque type de revenu, une température d'austénitisation adaptée :

1020-1070°C dans le cas du cycle de revenu à 130-180°C
1070-1120°C dans le cas du cycle de revenu à 500-525°C.

Ces valeurs s'expliquent par le fait que la dureté finale ainsi que la valeur en austénite résiduelle sont très fortement conditionnées par l'importance de la quantité de carbone mis en solution lors de l'austénitisation, d'une part, et par la possibilité de décomposition thermique de l'austénite lors des cycles de revenu d'autre part. Ces considérations ont conduit à limiter la teneur en carbone à 0,60% en poids.

En ce qui concerne la structure, la taille des carbures observés sur les deux extrémités des barres de diamètre 90 mm atteint 35 µm pour les plus grossiers, dans le cas de la coulée A et 40 µm dans le cas de la coulée B.

Pour cette dernière coulée on observe une densité plus importante de ces carbures, mais leur répartition est plus homogène que dans le cas de la coulée A. Dans tous les cas, de nombreux autres carbures globulaires de taille ≤ 5 µm sont uniformément répartis dans la matrice. Pour les deux coulées testées la structure est nettement plus fine que celle observée sur l'acier "1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène", avec un aspect moins "anguleux" pour les plus gros carbures.

Les figures 1 et 2 représentent les structures micrographiques de l'acier de la coulée B, respectivement à grossissement x100 et x500. Cette structure a été photographiée à mi-rayon après traitement thermique comprenant d'abord une étape à 1050°C pendant 30 min à l'huile, puis à -80°C pendant 2 h et enfin à 180°C pendant 2 h à l'air.

La ténacité a été déterminée sur l'acier de la coulée B, présentant la structure la moins favorable, après traitement avec le double revenu à 500-525°C. Les valeurs de K1C (coefficient de contrainte critique) obtenues sont les suivantes : 22 à 25 $MPa.m^{1/2}$. Pour un niveau de dureté de 58/60 HRC ce résultat est équivalent à celui de l'acier non inoxydable 0,8% carbone - 4% molybdène - 4% chrome - 1% vanadium, largement utilisé en aéronautique et supérieur à celui de l'acier inoxydable de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène, pour lequel la littérature donne une valeur moyenne de K1C de 15 $MPa.m^{1/2}$.

Les essais de corrosion ont été menés sur la coulée B dont la composition présente le rapport

$$R = \frac{\%\ \text{chrome}}{\%\ \%\ \text{carbone} + \%\ \text{azote}}$$

le plus faible, donc le moins favorable.

La dureté HRC ≥ 58 a été obtenue par traitement thermique avec revenu à 130-180°C. Les essais ont été menés parallèlement dans les mêmes conditions avec l'acier de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène traité pour HRC ≥ 58 par trempe et revenu à 150°C.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Essais de corrosion en brouillard salin selon les conditions décrites dans la norme NFX 41 002 (qui prévoit 11 niveaux de corrosion repérés de 0 à 10) :

Après 95 h d'exposition.

Acier de référence quelques piqûres dispersées (sans auréoles de produits de corrosion - niveau 9).

Coulée B : aucune trace de corrosion (niveau 10)

Après 145 h d'exposition

Acier de référence : piqûres avec quelques "spots" de produits de corrosion autour des piqûres (niveau 8).

Coulée B : aucune trace de corrosion (niveau 10).

Test électrochimique potentiocinétique en milieu non chloruré. Ce test se déroule dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1% en poids, désaérée par barbotage d'argon. L'éprouvette de l'acier à tester est polarisée pendant 15 min à 550 mV par rapport au potentiel de l'électrode au calomel saturé (E.C.S.). Ensuite il est effectué un balayage

potentiocinétique aller et retour entre -550 et +500 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 60 mV/min.

Le critère retenu pour caractériser la tenue à la corrosion est la valeur de la densité du courant au niveau du pic de réactivation de la courbe retour. Les résultats obtenus sont les suivants :

Acier de référence : $I = 520\ \mu A/cm^2$

Coulée B : $I \leq 20\ \mu A/cm^2$ (c'est-à-dire au seuil de mesure).

Ces deux essais mettent clairement en évidence la meilleure tenue à la corrosion de la coulée B par rapport à l'acier inoxydable de référence 1% carbone - 17% chrome - 0,5% molybdène, traité pour un niveau de dureté équivalent.

Tableau 1

Analyse chimique en diverses positions du lingot refondu, transformé en billette 150 x 135 mm						
COULEE A						
Eléments	Composition nominale visée (%)	Composition obtenue (%)				
		Tête	MT	Milieu	MP	Pied
C	0,45	0,435	0,435	0,436	0,434	0,436
Si		0,275	0,278	0,28	0,275	0,269
Mn		0,495	0,494	0,49	0,49	0,495
S		0,0015	0,0015	0,3001	0,0014	0,0013
P		0,012	0,012	0,013	0,012	0,012
Ni		0,132	0,136	0,135	0,136	0,134
Cr	15,5	15,27	15,34	15,35	15,38	15,41
Mo	1,8	1,72	1,73	1,72	1,71	1,71
V	0,3	0,255	0,258	0,263	0,26	0,26
N2	0,18	0,172	0,172	0,178	0,177	0,18
C+N		0,607	0,607	0,614	0,611	0,616

Tableau 2

Analyse chimique en diverses positions du lingot refondu, transformé en billette 150 x 135 mm						
COULEE B						
Eléments	Composition nominale visée (%)	Composition obtenue (%)				
		Tête	MT	Milieu	MP	Pied
C	0,55	0,548	0,548	0,549	0,549	0,548
Si		0,235	0,216	0,224	0,216	0,216
Mn		0,485	0,482	0,48	0,479	0,479
S		0,0012	0,0013	0,0018	0,0012	0,0013
P		0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Ni		0,157	0,160	0,160	0,157	0,158
Cr	15,5	15,08	15,25	15,26	15,48	15,35
Mo	1,8	1,70	1,71	1,72	1,74	1,72
V	0,5	0,460	0,465	0,47	0,479	0,471
N2	0,22	0,210	0,218	0,217	0,220	0,217
C+N		0,758	0,766	0,766	0,769	0,765

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique comprenant:

   a - de 0,5 à 0,85% en poids de carbone + azote
   b - de 0,15 à 0,24% en poids d'azote
   c - de 0 à 0,50% en poids de silicium
   d - de 0 à 0,70% en poids de manganèse
   e - de 0 à 0,50% en poids de nickel
   f - de 14 à 17% en poids de chrome
   g - de 1 à 2,5% en poids de molybdène
   h - de 0,20 à moins de 1% en poids de vanadium

   la fraction restante étant constituée de fer et de résidus et les teneurs respectives de chacun de ces éléments étant déterminées de façon à limiter la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume et à obtenir une dureté Rockwell C supérieure ou égale à 58 HRC après traitement thermique.

2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en vanadium est comprise entre 0,20 et 0,70%.

3. Acier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en azote est comprise entre 0,18 et 0,23% en poids.

4. Acier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en carbone est comprise entre 0,30 et 0,60% en poids.

5. Acier selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en carbone + azote est comprise entre 0,55 et 0,80% en poids.

6. Acier selon l'une des revendication précédentes, caractérisé en ce que la taille des carbures est inférieure ou égale à 40µm.

7. Procédé de fabrication d'un acier inoxydable martensitique à l'azote et à faible teneur en carbone comprenant notamment des étapes de préparation d'un bain métallique, d'affinage de ce bain en acier à l'état liquide, de coulée de l'acier en lingots et de transformation thermomécanique des lingots solidifiés, caractérisé en ce qu'on abaisse la teneur en carbone dans l'acier liquide jusqu'à des valeurs comprises entre 0,30 et 0,60% du poids total de l'acier et on y ajoute une quantité d'azote telle que l'on ne dépasse pas la limite de solubilité de celui-ci dans l'acier liquide.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajuste la teneur totale en carbone et en azote à une valeur comprise entre 0,50 et 0,85% du poids de l'acier.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on limite la teneur en austénite résiduelle à une valeur inférieure à 10% en volume.

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on introduit l'azote sous forme gazeuse dans l'acier liquide par bullage.

11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on introduit l'azote sous forme solide par charges nitrurées.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'on maintient la pression partielle d'azote au-dessus de l'acier liquide à une valeur inférieure ou égale à 1 bar.

13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'on effectue après transformation thermomécanique un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénisation, comprise entre 1020°C et 1070°C suivie d'une trempe puis d'un cycle de revenu entre 130°C et 180°C pendant 2 heures.

14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'on effectue après transformation thermomé-

canique un traitement thermique comprenant une étape de chauffage préalable à une température d'austénisation comprise entre 1070°C et 1120°C suivie d'une trempe puis d'un double cycle de revenu entre 500°C et 525°C pendant 2 heures.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce qu'on effectue, après la trempe et avant revenu, un traitement cryogénique à -80° C.

16. Utilisation d'un acier selon l'une des revendications 1 à 6, pour réaliser des pièces mécaniques, des roulements à billes, des outils chirurgicaux, ou destinés aux industries chimiques, agroalimentaires ou bien à la transformation des matières plastiques.

Claims

1. Martensitic stainless steel comprising:

a - from 0.5 to 0.85% by weight carbon + nitrogen
b - from 0.15 to 0.24% by weight nitrogen
c - from 0 to 0.50% by weight silicon
d - from 0 to 0.70% by weight manganese
e - from 0 to 0.50% by weight nickel
f - from 14 to 17% by weight chromium
g - from 1 to 2.5% by weight molybdenum
h - from 0.20 to less than 1% by weight vanadium

the remaining fraction consisting of iron and residues and the respective contents of each of these elements being determined so as to limit the residual austenite content to a value less than 10% by volume and to obtain a Rockwell C hardness greater than or equal to HRC 58 after heat treatment.

2. Steel as described in claim 1, characterised by the fact that the vanadium content is between 0.20 and 0.70%.

3. Steel as described in claim 1 or 2, characterised by the fact that the nitrogen content is between 0.18 and 0.23% by weight.

4. Steel as described in one of the preceding claims, characterised by the fact that the carbon content is between 0.30 and 0.60% by weight.

5. Steel as described in one of the preceding claims, characterised by the fact that the carbon + nitrogen content is between 0.55 and 0.80% by weight.

6. Steel as described in one of the preceding claims, characterised by the fact that the size of the carbides is less than or equal to 40 μm.

7. Process for the manufacture of a martensitic nitrogen stainless steel with a low carbon content comprising in particular the steps of preparation of a metallic bath, refinement of this bath into steel in the liquid state, casting the steel into ingots and thermomechanical transformation of the solidified ingots, characterised by the fact that the carbon content in the liquid steel is lowered to values between 0.30 and 0.60% by total weight of the steel and to it is added a quantity of nitrogen such that it does not exceed the limit of solubility of the latter in the liquid steel.

8. Process as described in claim 7, characterised by the fact that the total content of carbon and nitrogen is adjusted to a value between 0.50 and 0.85% of the weight of the steel.

9. Process as described in claim 7 or 8, characterised by the fact that the residual austenite content is limited to a value lower than 10% by volume.

10. Process as described in one of claims 7 to 9, characterised by the fact that the nitrogen is introduced into the liquid steel in gaseous form by bubbling.

11. Process as described in one of claims 7 to 9, characterised by the fact that the nitrogen is introduced in solid form by nitrided charges.

12. Process as described in one of claims 7 to 11, characterised by the fact that the partial pressure of nitrogen over the liquid steel is maintained at a value less than or equal to 1 bar.

13. Process as described in one of claims 7 to 12, characterised by the fact that after thermomechanical transformation a heat treatment is carried out comprising a pre-heating step to an austenisation temperature of between 1020°C and 1070°C followed by quenching and then a tempering cycle between 130°C and 180°C for 2 hours.

14. Process as described in one of claims 7 to 12, characterised by the fact that after thermomechanical transformation a heat treatment is carried out comprising a pre-heating step to an austenisation temperature between 1070°C and 1120°C followed by quenching and then a double tempering cycle between 500°C and 525°C for 2 hours.

15. Process as described in either of claims 13 or 14, characterised by the fact that, after quenching and before tempering, a cryogenic treatment is carried out at -80°C.

16. Use of a steel as described in one of claims 1 to 6, to make mechanical parts, ball bearings, surgical tools, or those intended for the chemical or agro-nutritional industries, or for the transformation of plastics materials.

Patentansprüche

1. Martensitischer rostfreier Stahl, umfassend:

    a - von 0,5 bis 0,85 Gew.-% Kohlenstoff + Stickstoff
    b - von 0,15 bis 0,24 Gew.-% Stickstoff
    c - von 0 bis 0,50 Gew.-% Silizium
    d - von 0 bis 0,70 Gew.-% Mangan
    e - von 0 bis 0,50 Gew.-% Nickel
    f- von 14 bis 17 Gew.-% Chrom
    g - von 1 bis 2,5 Gew.-% Molybdän
    h - von 0,20 bis weniger als 1 Gew.-% Vanadium

    wobei der verbleibende Teil aus Eisen und Resten gebildet ist und die jeweiligen Gehalte jedes dieser Elemente so bestimmt sind, daß der Gehalt an restlichem Austenit auf einen Wert unter 10 Vol.-% beschränkt ist und daß ein Rockwell-Härte C größer oder gleich 58 HRC nach thermischer Behandlung erhalten wird.

2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vanadiumgehalt zwischen 0,20 und 0,70% beträgt.

3. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt zwischen 0,18 und 0,23 Gew.-% beträgt.

4. Stahl nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,30 und 0,60 Gew.-% beträgt.

5. Stahl nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Kohlenstoff + Stickstoff zwischen 0,55 und 0,80 Gew.-% beträgt.

6. Stahl nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Karbide kleiner oder gleich 40 µm ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen rostfreien Stickstoff-Stahls mit geringem Kohlenstoffgehalt, welches vor allem die Schritte der Herstellung eines Metallbads, des Frischens dieses flüssigen Stahlbads, des Gießens des Stahls in Blöcke und der thermomechanischen Umwandlung der erstarrten Blöcke umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kohlenstoffgehalt im flüssigen Stahl auf Werte zwischen 0,30 und 0,60% des Gesamtgewichts des Stahls absenkt und daß man eine solche Menge Stickstoff zufügt, daß dessen Löslichkeitsgrenze im flüssigen Stahl nicht überschritten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Kohlenstoffund Stickstoff auf einen Wert zwischen 0,50 und 0,85% des Gewichts des Stahls eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an restlichem Austenit auf einen Wert unter 10 Vol.-% eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff in gasförmiger Form in den flüssigen Stahl durch Durchperlen eingebracht wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff in fester Form mittels nitrierter Chargen eingebracht wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Stickstoffs über dem flüssigen Stahl auf einem Wert kleiner oder gleich 1 bar gehalten wird.

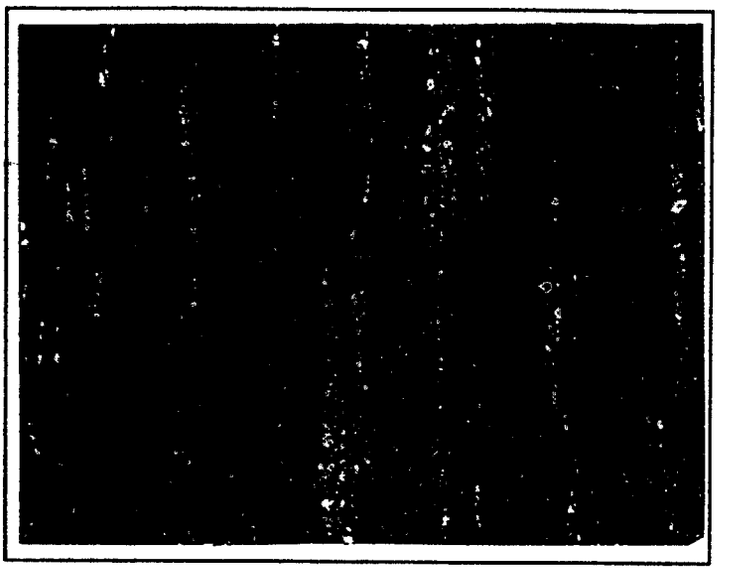
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß nach der thermomechanischen Umwandlung eine thermische Behandlung durchgeführt wird, welche einen Schritt der vorläufigen Aufheizung auf eine Austenitisierungstemperatur zwischen 1020°C und 1070°C, gefolgt vom Abschrecken und danach einem Anlaß-Zyklus zwischen 130°C und 180°C während 2 Stunden umfaßt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß nach der thermomechanischen Umwandlung eine thermische Behandlung durchgeführt wird, welche einen Schritt der vorläufigen Aufheizung auf eine Austenitisierungstemperatur zwischen 1070°C und 1120°C, gefolgt vom Abschrecken und danach einem doppelten Anlaß-Zyklus zwischen 500°C und 525°C während 2 Stunden umfaßt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Abschrecken und vor dem Anlassen eine kryogene Behandlung bei -80°C durchgeführt wird.

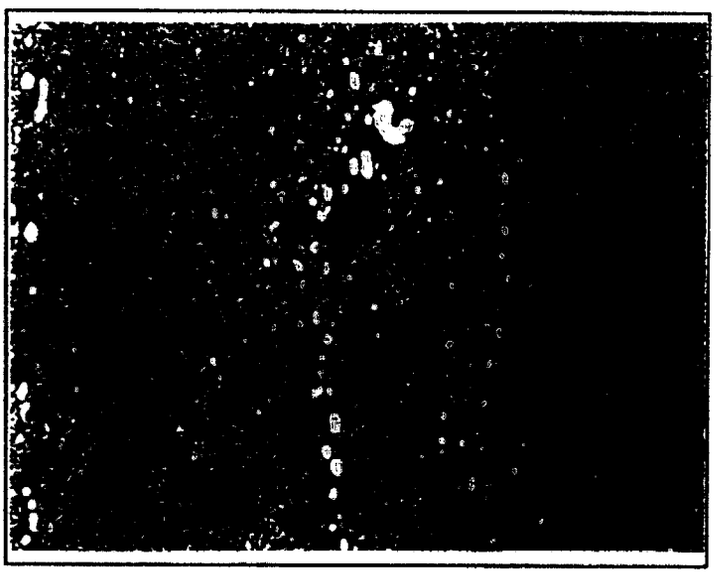
16. Verwendung eines Stahls gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, um mechanische Teile, Kugellager, chirurgische Instrumente oder bestimmt für die chemische und Nahrungsmittel-Industrie ebenso wie für die Bearbeitung von Kunststoffen herzustellen.

FIG.1



X 100

FIG.2



X 500

FIG.3

