

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 935 007 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**11.08.1999 Bulletin 1999/32**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C22C 38/08**

(21) Numéro de dépôt: **99400192.3**

(22) Date de dépôt: **28.01.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **04.02.1998 FR 9801241**

(71) Demandeur: **IMPHY S.A.  
F-92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **Davidson, James  
58640 Varennes-Vauzelles (FR)**

(74) Mandataire: **Neyret, Daniel Jean Marie  
USINOR  
Direction Propriété Industrielle  
Immeuble Pacific  
11, cours Valmy - TSA 10001  
La Défense 7  
92070 La Défense Cedex (FR)**

(54) **Acier maraging sans cobalt et sans titane**

(57) Acier maraging sans cobalt dont la composition chimique comprend, en poids :  $14\% \leq Ni \leq 23\%$  ;  $4\% \leq Mo \leq 13\%$  ;  $1\% \leq Al \leq 3,5\%$  ;  $C \leq 0,01\%$  ; le reste

étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant, en outre, les conditions suivantes :  $23 \leq Ni + Mo \leq 27\%$  et  $Ni + 2,5 \times Mo + 2,3 \times Al \geq 38\%$ .

**EP 0 935 007 A1**

**Description**

**[0001]** La présente invention concerne un acier maraging sans cobalt et sans titane ayant une limite d'élasticité élevée et une bonne résistance à la fatigue.

**[0002]** Les aciers maraging sont des aciers autotremnants susceptibles d'acquérir par refroidissement à l'air une structure martensitique douce qui peut être considérablement durcie par un traitement thermique de vieillissement engendrant la formation de précipités intermétalliques. Pour l'essentiel, ces aciers contiennent de 10 % à 30 % de nickel destiné à permettre d'obtenir une structure martensitique par refroidissement à l'air, une faible teneur en carbone pour obtenir une martensite douce et des éléments d'addition destinés à permettre un durcissement par formation de précipités intermétalliques. Les éléments d'addition destinés à obtenir le durcissement par précipitation sont notamment le titane, l'aluminium et le molybdène dont les effets sont sensiblement renforcés par la présence de cobalt. On peut également ajouter du niobium afin de fixer le carbone et ainsi adoucir la structure martensitique non vieillie.

**[0003]** La principale difficulté à laquelle se heurtent les concepteurs de ces aciers est l'obtention simultanée d'une très haute limite d'élasticité et d'une bonne ductilité. Dans un premier temps, la bonne ductilité a été obtenue par une addition simultanée de cobalt et de molybdène. Cependant, le cobalt est un élément d'alliage coûteux et dont les conditions d'approvisionnement ne sont pas fiables. Afin de se dégager de la contrainte imposée par le cobalt, on a mis au point des aciers maraging sans cobalt contenant de 17 % à 26 % de nickel, de 0,2 % à 4 % de molybdène, de 1 % à 2,5 % de titane, moins de 1 % d'aluminium, éventuellement du niobium, le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Ces aciers sont décrits notamment dans le brevet GB 1 355 475 et dans le brevet US 4,443,254. Ils permettent d'obtenir sur du métal homogénéisé à haute température puis refroidi et vieilli une résistance à la traction élevée (de l'ordre de 1800 MPa) et une ductilité satisfaisante.

**[0004]** Cependant, pour certaines applications, il est souhaitable de pouvoir obtenir une limite d'élasticité supérieure à 1900 MPa avec un allongement à rupture supérieur à 4 % et une bonne résistance à la fatigue. De ce point de vue, il est souhaitable que l'acier ne contienne pas de titane. En effet, du fait de l'élaboration, l'acier contient toujours un peu d'azote qui forme avec le titane des nitrures défavorables à une bonne résistance à la fatigue.

**[0005]** Le but de la présente invention est de proposer un acier maraging ayant les propriétés indiquées ci-dessus.

**[0006]** A cet effet, l'invention a pour objet un acier maraging sans cobalt (c'est à dire, sans addition volontaire de Co, il peut en exister des petites quantités, généralement moins de 0,2%) dont la composition chimique comprend, en poids :

$$14\% \leq \text{Ni} \leq 23 \%$$

$$4\% \leq \text{Mo} \leq 13 \%$$

$$1\% \leq \text{Al} \leq 3,5\%$$

$$\text{C} \leq 0,01 \%$$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration ; la composition chimique satisfaisant, en outre, les conditions suivantes :

$$23 \% \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 27 \%$$

et:

$$\text{Ni} + 2,5 \times \text{Mo} + 2,3 \times \text{Al} \geq 38 \%$$

**[0007]** Cet acier a une limite d'élasticité  $R_e$  supérieure ou égale à 1900 MPa et un allongement supérieur ou égal à 4 % à l'état vieilli après recuit de mise en solution au dessus de 800 °C ou à l'état vieilli directement après écrouissage à froid, le taux d'écrouissage étant alors compris entre 0% et 30 %.

**[0008]** L'invention va maintenant être décrite plus en détails et illustrée par des exemples.

**[0009]** L'acier maraging contient d'une part de 14 % à 23 %, et de préférence plus de 16 % de nickel, d'autre part

## EP 0 935 007 A1

de 4 % à 13 % , et de préférence de 5 % à 8 % , de molybdène. Les domaines préférentiels permettent d'obtenir les caractéristiques mécaniques souhaitées dans des conditions économiques meilleures ; en effet, le molybdène coûtant de 2 à 4 fois plus cher que le nickel, il est préférable d'utiliser plus de nickel et moins de molybdène. De plus, la somme des teneurs en nickel et en molybdène doit être comprise entre 23 % et 27 %, et de préférence entre 24 % et 26 %, de façon à avoir une température de début de transformation martensitique qui ne soit ni trop haute ni trop basse, et pour obtenir un effet durcissant suffisant du molybdène.

**[0010]** L'acier contient également de 1 % à 3,5 % d'aluminium, afin d'obtenir un effet de durcissement par précipitation tout en limitant les risques de défaut lors du laminage à chaud. Il ne contient pas de titane (c'est à dire, moins de 0,01%) pour éviter la formation de nitrures défavorables à la tenue en fatigue.

**[0011]** Les teneurs en Ni, Mo et Al sont telles que :  $Ni + 2,5 \times Mo + 2,3 \times Al \geq 72 \%$ , de façon à obtenir la limite d'élasticité souhaitée.

**[0012]** La teneur en carbone est limitée à 0,01 % au maximum pour obtenir une martensite suffisamment douce avant vieillissement. Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés résultant de l'élaboration.

**[0013]** Cet acier est élaboré puis coulé et laminé à chaud conformément à l'état de l'art. En outre il peut être laminé à froid, par exemple pour obtenir une bande de moins de 1,5 mm d'épaisseur. Lorsqu'il est laminé à froid, selon l'épaisseur du produit de départ et l'épaisseur finale visée, le laminage à froid peut être exécuté en plusieurs étapes séparées par des recuits à une température supérieure ou égale à 800 °C. On peut, notamment, prévoir que la dernière étape de laminage à froid corresponde à un taux d'écroissage compris entre 0 % et 30 %. Dans tous les cas, les caractéristiques mécaniques sont obtenues après un traitement de vieillissement entre 450 °C et 540 °C. Ce traitement peut être effectué soit immédiatement après le recuit de mise en solution au dessus de 800 °C, soit après la dernière étape de laminage à froid. La limite d'élasticité Re obtenue est supérieure à 1900 MPa et l'allongement à rupture A % est supérieur à 4 %.

**[0014]** A titre d'exemple on a réalisé les coulées 1, 2, 3, 4 et 5 conformes à l'invention. Avec ces coulées on a fabriqué des bandes laminées à froid avec des taux d'écroissage variables au cours de la dernière étape de laminage à froid, celle-ci étant précédée d'un recuit au défilé à 1020 °C. Ces bandes ont alors été durcies par vieillissement à 510 °C pendant 4 heures, puis on a mesuré les caractéristiques mécaniques par un essai de traction. On a également fabriqué des bandes vieilles directement après le recuit au défilé, c'est à dire sans laminage à froid final.

**[0015]** Les compositions chimiques des aciers étaient, en % en poids :

échantillon	Ni	Mo	Al	C	Fe
1	15	9,91	2,16	0,0021	bal.
2	17,99	6,75	2,98	0,0015	bal.
3	17,02	7,86	1,39	0,002	bal;
4	18,28	6,69	2,00	0,0071	bal;
5	19,55	5,46	2,21	0,0047	bal.

**[0016]** Les résultats des essais mécaniques ont été les suivants :

Echantillon 1 :					
écrouissage %	pas de laminage à froid	4,5 %	22,2 %	47 %	
Re (MPa)	2237	2320,8	2392	2479	
A %	5,82	4,13 %	5,53 %	3,62%	

Echantillon 2 :					
écrouissage %	pas de laminage à froid	2,9 %	26,3 %	48 %	
Re (MPa)	2123,2	2140,1	2216,8	2327,8	
A %	6,03 %	5,9 %	6,79 %	2,79 %	

## EP 0 935 007 A1

Echantillon 3				
écrouissage %	pas de laminage à froid	8,0 %	24,7 %	50,4 %
Re (MPa)	1971	2019 %	2068	2129
A %	8,11 %	8,21 %	8,49 %	7,59 %

Echantillon 4				
écrouissage %	pas de laminage à froid	11,1 %	28,7 %	51,57 %
Re (MPa)	1936	2038 %	2102	2185
A %	8,73 %	7,90 %	8,19 %	7,45 %

Echantillon 5				
écrouissage %	pas de laminage à froid	12 %	27,6 %	52,2 %
Re (MPa)	1905	1986 %	2021	2117
A %	8,77 %	8,12 %	7,89 %	7,37 %

[0017] Ces résultats montrent qu'avec un acier conforme à l'invention, il est possible d'obtenir à la fois une limite d'élasticité supérieure à 1900 MPa et un allongement supérieur à 4 % lorsque le traitement de vieillissement est effectué soit après recuit de mise en solution, soit directement après un écrouissage à froid compris entre 0 % et 30 %. Dans certains cas, l'allongement reste supérieur à 4 %, même pour un écrouissage supérieur à 50 %. Dans tous les cas, avec un écrouissage supérieur à 8 %, la limite d'élasticité est supérieure à 2000 MPa.

[0018] Cet acier maraging est particulièrement adapté à la fabrication de pièces d'horlogerie et à celle courroies.

### Revendications

1. Acier maraging sans cobalt caractérisé en ce que sa composition chimique comprend, en poids :

$$14 \% \leq \text{Ni} \leq 23 \%$$

$$4\% \leq \text{Mo} \leq 13 \%$$

$$1\% \leq \text{Al} \leq 3,5\%$$

$$\text{C} \leq 0,01 \%$$

le reste étant du fer et des impuretés, la composition chimique satisfaisant, en outre, les conditions suivantes :

$$23 \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 27 \%$$

et:

$$\text{Ni} + 2,5 \times \text{Mo} + 2,3 \times \text{Al} \geq 38 \%$$

2. Acier maraging sans cobalt selon la revendication 1 caractérisé en ce que :

## EP 0 935 007 A1

$$5 \% \leq \text{Mo} \leq 8 \%$$

3. Acier maraging sans cobalt selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que :

5

$$\text{Ni} \geq 16 \%$$

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

10

$$24 \leq \text{Ni} + \text{Mo} \leq 26 \%$$

5. Acier maraging sans cobalt selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il a une limite d'élasticité  $R_e$  supérieure ou égale à 1900 MPa et un allongement supérieur ou égal à 4 % à l'état vieilli soit directement après recuit de mise en solution au dessus de 800 °C, soit directement après écrouissage à froid, le taux d'écrouissage étant compris entre 0 % et 30 %.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 0192

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.6)
A	EP 0 327 042 A (INCO ALLOYS INTERNATIONAL) 9 août 1989 * le document en entier * ---	1-5	C22C38/08
A	EP 0 051 401 A (INCO RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER) 12 mai 1982 * le document en entier * ---	1-4	
A,D	& US 4 443 254 A (FLOREEN) ---	1-4	
A	EP 0 105 864 A (VOEST-ALPINE AKTIENGESELLSCHAFT) 18 avril 1984 * le document en entier * ---	1-4	
A	FR 2 127 799 A (HITACHI) 13 octobre 1972 * revendications 1-9 * ---	1-5	
A,D	& GB 1 355 475 A (HITACHI) ---	1-5	
A	US 3 392 065 A (BIEBER ET AL.) 9 juillet 1968 * le document en entier * ---	1-5	
A	US 3 123 506 A (TANCZYN; ARMCO STEEL) 3 mars 1964 * le document en entier * -----	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 mai 1999	Examineur Lippens, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

EP 99 40 0192

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 327042	A	09-08-1989	US 4871511 A	03-10-1989
			CA 1323548 A	26-10-1993
			JP 1222036 A	05-09-1989
			JP 1943879 C	23-06-1995
			JP 6065736 B	24-08-1994
EP 51401	A	12-05-1982	US 4443254 A	17-04-1984
			AT 12526 T	15-04-1985
			AU 553883 B	31-07-1986
			AU 7669981 A	06-05-1982
			CA 1195538 A	22-10-1985
			JP 1043016 B	18-09-1989
			JP 1616855 C	30-08-1991
JP 57104649 A	29-06-1982			
EP 105864	A	18-04-1984	AT 374846 B	12-06-1984
			AT 345782 A	15-10-1983
			BG 49386 A	15-10-1991
			BR 8304989 A	24-04-1984
			CA 1218048 A	17-02-1987
			CS 8306483 A	12-05-1989
			DD 210320 A	06-06-1984
			JP 59082191 A	12-05-1984
			PT 77316 A	01-10-1983
			SI 8311830 A	29-02-1996
			US 4514235 A	30-04-1985
YU 183083 A	28-02-1986			
FR 2127799	A	13-10-1972	DE 2209085 A	07-09-1972
			GB 1355475 A	05-06-1974
US 3392065	A	09-07-1968	BE 688242 A	14-04-1967
			DE 1533298 A	05-03-1970
			FR 1500486 A	22-01-1968
			GB 1089690 A	
			NL 6614537 A	17-04-1967
SE 337935 B		23-08-1971		
US 3123506	A	03-03-1964	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82