

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 969 113 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.11.2002 Bulletin 2002/45

(51) Int Cl.7: **C22C 38/58, C22C 38/42**

(21) Numéro de dépôt: **99401490.0**

(22) Date de dépôt: **17.06.1999**

(54) **Acier inoxydable austénitique à basse teneur en nickel**

Rostfreier austenitischer Stahl mit niedrigem Nickelgehalt

Stainless austenitic steel with low nickel content

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

(30) Priorité: **02.07.1998 FR 9808427**

(43) Date de publication de la demande:
05.01.2000 Bulletin 2000/01

(73) Titulaires:
• **UGINE S.A.**
92800 Puteaux (FR)
• **UGINE-SAVOIE IMPHY**
73400 Ugine (FR)

(72) Inventeur: **Haudrechy, Pascale**
73400 Ugine (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)

(56) Documents cités:
FR-A- 1 087 022 **SU-A- 538 055**
US-A- 3 615 365 **US-A- 3 615 366**
US-A- 5 286 310

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 112**
(C-0815), 18 mars 1991 (1991-03-18) & JP 03
002357 A (NIPPON KINZOKU KOGYO K.K.), 8
janvier 1991 (1991-01-08)

EP 0 969 113 B1

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

Description

[0001] L'invention concerne un acier inoxydable austénitique comportant une basse teneur en nickel et résistant à la corrosion notamment, la corrosion généralisée, la corrosion par piqûre, et la corrosion caverneuse.

[0002] Il est connu des brevets présentant des aciers dont la composition contient, en proportion, les éléments de base tel que chrome, nickel, manganèse, cuivre, silicium, donnant une structure du type austénitique.

[0003] Par exemple, la demande de brevet en France N° 70 27 948 présente un acier austénitique dont la composition est la suivante : carbone: 0,05%-0,15%; silicium: 0,3%-1,0%; manganèse: 4%-12%; nickel: 0,5%-3%; chrome: 13%-16%; azote: 0,05%-0,2%. Cette demande de brevet divulgue des compositions d'aciers inoxydables austénitiques à faible teneur en nickel et relativement forte teneur en manganèse ayant des tenues à la corrosion équivalentes ou supérieures à celles des nuances classiques du commerce à forte teneur en nickel, telles que AISI 304, 301, 201, 202, après essais d'immersion en milieu chloruré et test dans SO₂. Il est bien précisé l'influence du cuivre, du molybdène et du nickel, le nickel devant être en faible teneur, mais l'influence des éléments tels que calcium, bore, soufre, n'est pas abordée.

[0004] Dans un autre exemple, le brevet JP 54038217 traite d'un acier austénitique au manganèse de composition suivante: : carbone: inférieur à 0,04%; silicium: inférieur à 1%; manganèse: 6%-13%; nickel: 1,0%-3,5%; chrome: 13%-19%; niobium: inférieur à 0,3%; cuivre: 1,0%-3,5%, terre rares: 0,005%-0,3%. L'acier décrit présente, une résistance à la corrosion au moins équivalente à celle de l'acier inoxydable du type AISI 304 et, une haute résistance à la corrosion intergranulaire. Il n'est pas question des éléments soufre, calcium et bore ni de leur influence sur les différents types de corrosion.

[0005] Dans un autre exemple, le brevet JP 52024914 présente un acier austénitique dont la composition est la suivante: carbone: 0,11%-0,15%; silicium: inférieur à 1%; manganèse: 8,0%-11%; nickel: 1,0%-3,5%; chrome: 16%-18%; azote: 0,05%-0,15%; cuivre: 0,5%-3,5%; molybdène: inférieur à 0,5%. Il est enseigné que la baisse de la teneur en nickel ne nuit pas à la corrosion. L'influence des éléments tels que le soufre, le bore n'est pas présentée.

[0006] La présente invention a pour but l'élaboration d'un acier austénitique à très basse teneur en nickel qui présente une tenue à la corrosion proche de celle de l'acier AISI 304, en particulier dans le domaine de la résistance aux corrosions par piqûre, caverneuse et généralisée.

[0007] L'invention a pour objet un acier inoxydable austénitique comportant une basse teneur en nickel, résistant à la corrosion et présentant la composition suivante en pourcentages pondéraux:

0,01% < carbone < 0,08%,

0,1% < silicium < 1%,

5% < manganèse < 11%,

15% < chrome < 17,5%,

1% < nickel < 4%,

1% < cuivre < 4%,

$1 \cdot 10^{-4}\%$ < soufre < $20 \cdot 10^{-4}\%$,

$1 \cdot 10^{-4}\%$ < calcium < $50 \cdot 10^{-4}\%$,

0% < aluminium < 0,03%,

0,005% < phosphore < 0,1%,

bore < $5 \cdot 10^{-4}\%$

oxygène < 0,01%,

optionnellement de 0,01% à 2% de molybdène

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

[0008] De préférence, la composition est la suivante:

0,01% < carbone < 0,05%,

0,1% < silicium < 1%,

5% < manganèse < 11%,

15% < chrome < 17%,

1% < nickel < 2%,

2% < cuivre < 4%,

$1 \cdot 10^{-4}\%$ < soufre < $10 \cdot 10^{-4}\%$,

$1 \cdot 10^{-4}\%$ < calcium < $10 \cdot 10^{-4}\%$,

0% < aluminium < 0,01%,

0,005% < phosphore < 0,1%,

oxygène < 0,01%,

optionnellement de 0,01% à 2% de molybdène

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

[0009] L'acier peut contenir en outre de 0,01% à 2% de molybdène.

5 **[0010]** La description qui suit et les figures annexées, le tout donné à titre d'exemple non limitatif fera bien comprendre l'invention.

[0011] Les figures 1 et 2 présentent les valeurs comparatives du potentiel de piqûre, respectivement dans NaCl, 0,02M, pH 6,6 et 23°C et NaCl, 0,5M, pH 6,6 et 23°C, pour différents types d'aciers pris en référence et pour trois compositions selon l'invention marquées d'un astérisque.

10 **[0012]** La figure 3 présente l'évolution des potentiels de piqûre, dans NaCl, 0,02M, pH 6,6 et 23°C, en fonction de la teneur en soufre pour deux aciers de référence et deux aciers selon l'invention dont l'un comporte dans sa composition une faible teneur en chrome.

[0013] La figure 4 présente des caractéristiques de tenue à la corrosion caverneuse en milieu chloruré pour trois aciers pris en référence et trois aciers selon l'invention et comportant dans leur composition, différentes teneurs en nickel.

15 **[0014]** Les figures 5 et 6 présentent les valeurs comparatives du potentiel de piqûre respectivement dans NaCl, 0,02M, pH 6,6 et 23°C et dans NaCl, 0,5M, pH 6,6 et 23°C pour différents types d'aciers permettant de mettre en évidence l'influence du bore.

[0015] L'acier selon l'invention a été mis au point afin de répondre aux critères de corrosion et notamment aux critères de corrosions par piqûre, généralisée et caverneuse.

20 **[0016]** Pour cela il a été analysé l'effet des éléments d'alliages suivants:

le chrome, dans un intervalle compris entre 15,5% et 17,5%,

le nickel, dans un intervalle compris entre 0,5% et 2,7%,

le carbone dans un intervalle compris entre 0,05% et 0,11%,

25 l'azote dans un intervalle compris entre 0,12% et 0,26%,

le soufre dans un intervalle compris entre 0,001% et 0,007%,

le cuivre dans un intervalle compris entre 2% et 3%,

le bore à des niveaux de concentration de 0,0025% et inférieurs à 0,0005%,

le calcium à des niveaux de concentration de 0,0025% et inférieurs à 0,0005%.

30 **[0017]** Les compositions chimiques des aciers testés sont présentées dans le tableau 1, la première colonne donnant des références de coulées d'aciers testées, les aciers selon l'invention étant marqués d'un astérisque. Le tableau 2 présente les compositions chimiques des aciers de références connus et testées, à titre de comparaison.

[0018] Les différentes formes de corrosions étudiées sont :

- 35
- la corrosion par piqûre en milieu NaCl, 0,02M et 0,5M à 23°C, avec un pH de 6,6,
 - la corrosion caverneuse en milieu chloruré à 23°C par un tracé de courbes de polarisation en milieu NaCl, 2M à différents pH acides, puis une mesure des courants d'activité ,
 - la corrosion généralisée en milieu sulfurique concentré 2M à 23°C par le tracé de courbes de polarisation et par
 - 40 la mesure de courant d'activité.
 - la corrosion intergranulaire par essai STRAUSS sur acier sensibilisé par traitement thermique et sur un acier soudé TIG.

45 **[0019]** Les tableaux 3 et 4 regroupent des résultats d'essais de corrosion qui justifient le choix de la composition selon l'invention.

Pour la corrosion par piqûre, on donne le potentiel E1 qui correspond à la probabilité de 1 piqûre par cm². Pour la corrosion caverneuse, on donne les valeurs de densités de courant i critiques mesurées dans différentes solutions de NaCl, 2M de pH variables. Pour la corrosion généralisée sont données les valeurs des densités de courant i critiques dans une solution acide H₂SO₄, 2M. Les résultats de corrosion intergranulaire sont donnés sur le tableau 4 sous la

50 forme de pertes de masse Δm et profondeur maximum des fissures en μm.

Tableau 1: Analyses chimiques des aciers de type austénitique bas Ni étudiés.

Aciers	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S (ppm)	P	N ₂	Al	Ca (ppm)	O ₂ (ppm)	B (ppm)
567	0.047	0.41	8.50	1.59	15.23	0.033	2.95	40	0.023	0.119	<0.005	<5	87	/
584	0.081	0.40	7.47	1.07	16.28	0.037	2.70	40	0.024	0.167	<0.005	<2	101	/
592	0.046	0.43	8.48	1.61	15.38	0.045	3.01	30	0.024	0.202	<0.005	<5	106	/
594	0.107	0.40	8.50	1.63	15.28	0.046	3.00	40	0.024	0.215	<0.005	<5	89	/
596	0.116	0.40	8.56	1.62	15.28	0.045	3.01	40	0.024	0.130	<0.005	<5	98	/
720	0.068	0.42	8.42	1.66	16.41	0.047	3.05	29	0.025	0.202	<0.005	5	90	/
723	0.069	0.41	8.31	1.06	15.46	0.051	3.02	27	0.025	0.170	<0.005	3	95	/
774*	0.075	0.76	8.55	1.09	15.27	0.049	3.02	9	0.026	0.196	0.010	3	22	<5
783	0.071	0.70	8.54	1.01	15.26	0.051	3.03	64	0.023	0.188	0.003	<2	34	<5
800*	0.076	0.52	6.64	2.71	16.45	0.052	3.04	12	0.026	0.150	0.005	4	28	<5
801*	0.076	0.59	6.05	1.63	16.36	0.052	3.04	10	0.025	0.182	0.010	<2	30	<5
804*	0.070	0.57	5.97	1.62	16.39	0.052	2.01	8	0.023	0.209	0.005	3	23	<5
805	0.073	0.61	6.00	0.49	16.35	0.052	3.01	8	0.023	0.240	0.004	4	38	<5
806*	0.073	0.57	5.94	1.61	17.44	0.056	3.02	12	0.025	0.245	0.001	<2	40	<5
817	0.072	0.60	7.41	0.50	16.42	0.051	3.06	9	0.025	0.262	0.006	<5	48	<5
836	0.052	0.70	7.29	1.63	16.37	0.052	3.05	7	0.023	0.216	0.014	23	51	25
838*	0.050	0.78	7.47	1.01	16.37	0.051	3.04	3	0.023	0.247	0.025	22	47	<5
839	0.051	0.79	7.47	1.02	16.33	0.052	3.05	3	0.022	0.262	0.032	24	33	21
840	0.050	0.82	7.44	0.52	16.35	0.052	3.04	3	0.024	0.266	0.032	20	11	<5
841	0.052	0.80	7.46	0.50	16.35	0.051	3.05	4	0.023	0.275	0.029	21	12	21
881	0.058	0.74	7.51	1.62	16.36	0.049	3.04	6	0.034	0.216	0.017	<2	30	29
882*	0.056	0.76	7.61	1.66	16.38	0.053	3.06	10	0.035	0.212	0.007	5	58	<5

* Aciers selon l'invention

Tableau 2: Analyses chimiques des aciers de référence étudiés.

Aciers	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S (ppm)	Nb	Ti	P	N	Al	Ca (ppm)	O ₂ (ppm)	B (ppm)
A 304	0.037	0.424	1.42	8.62	18.08	0.207	0.210	10	<0.002	0.004	0.018	0.043	0.007	<2	32	/
B 304	0.037	0.385	1.41	8.58	18.23	0.199	0.213	36	<0.002	0.003	0.019	0.041	<0.010	3	8	/
C 430	0.036	0.373	0.46	0.13	16.39	0.023	0.042	30	<0.002	0.004	/	0.026	0.032	/	22	/
D 430 Nb	0.024	0.39	0.41	0.09	17.21	0.006	0.006	45	0.388	0.005	0.004	0.010	0.0015	/	53	/
E 430 Nb	0.004	0.25	0.47	0.13	16.46	0.015	/	<10	0.335	0.004	/	0.009	0.012	/	32	/
F 430 Nb	0.022	0.43	0.51	0.19	16.63	0.016	0.055	21	0.765	0.006	/	0.033	0.045	/	27	/
G 430 Nb	0.035	0.35	0.40	0.13	16.49	0.014	0.051	75	0.714	0.002	/	0.036	0.021	/	28	/
H 430 Ti	0.026	0.32	0.43	0.09	16.83	0.005	<0.002	29	<0.002	0.375	0.007	0.014	<0.002	/	48	/
I 430 Ti	0.025	0.40	0.44	0.09	17.45	0.004	0.006	42	<0.002	0.382	0.004	0.010	0.003	/	69	/

EP 0 969 113 B1

Tableau 3:

Résultats des tests de corrosion par piqûre, caverneuse et généralisée.								
	Corrosion par piqûre (E ₁ en mV/ECS)		Corrosion caverneuse (NaCl 2M) i crit (μA/cm ²)				Corrosion généralisée (H ₂ SO ₂ 2M) i crit (μA/cm ²)	
	NaCl 0.02M	NaCl 0.5M	pH = 1.5	pH = 2.0	pH = 2.5	pH = 3.0	1 ^{er} pic	2 ^{eme} pic
584	372	132	359	104	33	12	50	157
720	317	92	167	79	16	10	0	99
723	265	56	622	160	25	6	712	343
774*	405	193	1140	93	4	3	743	329
783	261	/	/	/	/	/	/	/
800*	359	191	84	23	4	3	0	116
801*	494	315	240	24	4	2	0	115
804*	536	316	253	20	6	3	392	160
805	527	236	730	108	5	3	184	156
806*	576	407	92	19	3	2	0	117
836	327	134	135	34	6	2	90	148
840	310	203	247	20	3	2	120	186
841	388	246	461	30	3	3	0	145
881*	422	215	124	13	3	2	0	104
881 trempé eau*	471	281	/	/	/	/	/	/
882*	/	/	279	38	4	2	0	112
A-304	533	/	/	/	/	/	/	/
B-304	491	317	33	35	21	9	0	226
C-430	367	122	/	/	25	19	/	/
D-430 Nb	/	/	/	915	95	12	0	73 10 ³
E-430 Nb	385	/	/	/	/	/	/	/
F-430 Nb	370	/	/	/	/	/	/	/
G-430 Nb	320	/	/	/	440	56	/	/
H-430 Ti	445	273	/	511	11	0.3	/	/
I-430 Ti	517	296	762	401	9	2	0	20 10 ³

Tableau 4:

Résultats des tests de corrosion intergranulaire.								
	T2 650°C - 10 min. - trempe eau		T*2 650°C 30 min. - trempe eau		T1 700°C - 30 mm. - trempe eau		Soudure TIG	
	Δm (mg)	profondeur des fissures (μm)	Δm (mg)	profondeur des fissures (μm)	Δm (mg)	profondeur des fissures (μm)	Δm(mg)	profondeur des fissures (μm)
567	/	/	/	/	4.8	20	5.7	0
584	3.3	0	/	/	27.7	2500	2.8	0
592	/	/	/	/	4.95	65	2.3	50 (zone fondue)
594	5.4	22	/	/	70.6	2500	4.4	50 (zone fondue)
596	9.4	1250	/	/	68.9	2500	4.2	0
720	9	250	15.7	537	47	550	4.1	10
723	11	50	/	/	16.8	1600	4.5	0
800*	10.7	40	26.0	2500	32.2	500	/	/
801*	12.2	20	/	/	31.1	1500	/	/
805	5.1	0	/	/	23.1	2500	/	/
817	/	/	11.5	663	13.9	2500	/	/
836	8.6	35	/	/	3.0	60	6.2	0
838*	/	/	6.8	24	6.0	31	/	/
839	/	/	4.4	32	4.8	34	/	/
840	/	/	4.7	14	5.6	44	/	/
841	/	/	6.4	20	8.3	101	/	/
881*	7.5	90	/	/	10.3	75	/	/
882	/	/	/	/	7.5	30	/	/

[0020] Remarques sur les effets des différents éléments d'alliage introduits dans la composition selon l'invention.

[0021] L'effet du soufre.

[0022] Le soufre n'a pas d'effet en tenue à la corrosion généralisée. Dans le domaine de la corrosion caverneuse, il dégrade légèrement la résistance à l'amorçage et à la propagation de la corrosion, avec un courant critique i plus élevé à un pH supérieur ou égal à 2,0 quand la teneur en soufre augmente. Dans le domaine de la corrosion par piqûre, son effet est par contre beaucoup plus important. En baissant la teneur en soufre à des niveaux de l'ordre de $10 \cdot 10^{-4}\%$, dans la composition des aciers contenant dans leur composition peu de nickel, on améliore fortement la tenue à l'initiation de la piqûre.

[0023] Du point de vue de la corrosion par piqûre, l'acier selon l'invention a les mêmes propriétés qu'un acier de référence AISI 304 ou d'un acier AISI 430 Ti qui comporte de l'ordre de $30 \cdot 10^{-4}\%$ de soufre, alors que l'acier bas nickel, avec une teneur en soufre de $30 \cdot 10^{-4}\%$, se comporte comme un acier de référence AISI 430 Nb.

[0024] L'effet du soufre observé sur les compositions selon l'invention est inattendu. Sur les aciers austénitiques de référence ou sur des aciers ferritiques du type 430 Nb, l'effet est beaucoup moins important et plus régulier, comme présenté sur la figure 3.

[0025] L'effet du nickel.

[0026] Il est montré que le nickel est très bénéfique dans le domaine de la corrosion généralisée et de la corrosion caverneuse.

[0027] Dans le domaine de la corrosion généralisée une teneur en nickel de 1,6% permet d'obtenir un acier se

comportant comme un acier AISI 304 alors qu'il apparaît qu'une teneur en nickel de 0,6% reste insuffisante.

[0028] Dans le domaine de la corrosion caverneuse, une teneur minimale en nickel de 1% est nécessaire pour obtenir un niveau de résistance acceptable et nettement supérieur à celui d'un acier du type AISI 430 Ti.

[0029] Cependant, une teneur en nickel inférieure à 2% est préférable pour une bonne tenue à la corrosion par piqûre.

[0030] La figure 4 présente, sous la forme de courbes donnant les valeurs des courants d'activité en fonction du pH d'une solution chlorurée, le comportement en corrosion caverneuse de différents aciers de références et d'aciers selon l'invention.

[0031] Les courants d'activité sont proportionnels à la vitesse de corrosion. Plus la courbe est située vers l'abscisse, plus les vitesses de corrosion sont faibles et donc meilleure est la tenue à la corrosion.

L'effet du cuivre.

[0032] Le cuivre a un effet bénéfique dans le domaine de la corrosion généralisée. Pour avoir un comportement équivalent à celui d'un acier du type AISI 304, il est montré par le comportement de l'acier 804 qu'une teneur en cuivre de 2% peut être considérée comme insuffisante, alors qu'une teneur en cuivre de 3% convient mieux, comme le montre le comportement de l'acier 801.

[0033] Les valeurs de courants d'activité mesurés sont présentés sur le tableau 3. Il est à noter que dans le cas de l'acier 804, on observe un second pic d'activité au environ d'un potentiel de -390 mV/ECS. Ce pic est aussi à prendre en considération pour évaluer la vitesse de corrosion dans l'acide H₂SO₄.

[0034] Le cuivre a cependant un effet néfaste en tenue à la corrosion par piqûre, comme le montrent les figures 1 et 2 ou le tableau 3. L'acier 801 dont la teneur en cuivre est de 3% a des potentiels de piqûre inférieurs à ceux de l'acier 804 dont la teneur en cuivre est de 2%. Aussi, la teneur en cuivre est selon l'invention, limitée de préférence à 4%.

L'effet du bore.

[0036] Le bore n'a pas d'effet sur la corrosion généralisée. Dans le domaine de la corrosion par piqûre, comme présenté sur les figures 5 et 6, il semble légèrement bénéfique sur les aciers qui contiennent un peu de calcium comme l'acier 841, mais il est néfaste sur des aciers tels que 881 et 801 qui n'en contiennent. Pour un acier qui contient du bore mais pas de calcium, il faudrait réaliser une hypertrempe à 1100°C suivie d'une trempe à l'eau pour retrouver une tenue à la corrosion par piqûre proche de l'acier sans bore et sans calcium et simplement trempé à l'air.

Enfin, dans le domaine de la corrosion intergranulaire, comme présenté sur le tableau 4, il est légèrement néfaste dans certain cas. De préférence, la composition selon l'invention ne contient pas l'élément bore, ou alors, à des teneurs toujours inférieures à 5.10⁻⁴%.

L'effet du calcium.

[0038] Il a été mis en évidence que le calcium est néfaste dans le domaine de la corrosion par piqûre, surtout en milieu moyennement chloruré, c'est à dire avec NaCl à normalité 0,02M. Ce comportement est présenté sur le tableau 3. Les aciers 836 et 840 qui contiennent respectivement 23.10⁻⁴% et 20.10⁻⁴% de calcium ont des potentiels de piqûre plus bas que ceux des aciers 881 (trempé à l'air) et 805 qui n'ont pas de calcium.

[0039] Pour obtenir une tenue à la corrosion par piqûre le plus proche de la référence AISI 304 et de l'acier AISI 430 Ti, la teneur en calcium doit être très faible, c'est-à-dire inférieure à 20.10⁻⁴% et de préférence, inférieure à 10.10⁻⁴%.

L'effet du chrome.

[0041] Le chrome est bénéfique dans le domaine de la corrosion généralisée, corrosion par piqûre et corrosion caverneuse comme il apparaît sur le tableau 3 en comparant les valeurs obtenues sur les aciers 584 et 723, 801 et 806. Une teneur minimale de 15% est nécessaire pour assurer un bon comportement en corrosion, mais une teneur égale à 16,5% est préférable pour obtenir une résistance à la corrosion qui réponde à une résistance à la corrosion comparable à celle d'un acier de référence du type AISI 304 ou AISI 430 Ti.

[0042] Avec une teneur supérieure à 17% de chrome, comme pour l'acier 806, la corrosion est encore améliorée mais il devient difficile d'obtenir un acier ayant une structure entièrement austénitique.

Effet du carbone et de l'azote.

[0044] Le carbone a un comportement prépondérant sur l'acier dans le domaine de la corrosion intergranulaire. Des aciers à teneurs variables en carbone et azote ont été testés suivant le test STRAUSS après réalisation d'une soudure ou sensibilisation par traitement thermique. Les résultats de ce test sont regroupés sur le tableau 4.

[0045] On montre qu'une teneur maximale en carbone de 0,07% est souhaitable et qu'une teneur préférentielle de 0,05% permet d'obtenir un comportement en corrosion analogue à celui d'un acier de référence AISI 304. Une teneur en azote comprise entre 0,1% et 0,3% est acceptable.

[0046] L'acier selon l'invention présente une tenue à la corrosion comparable à celle d'un acier de référence AISI 304 mais contient dans sa composition peu de nickel.

[0047] En outre, l'acier selon l'invention a un comportement bien supérieur à celui des aciers du type AISI 430 Ti dans le domaine de la corrosion généralisée et caverneuse.

Revendications

1. Acier inoxydable austénitique comportant une basse teneur en nickel et résistant à la corrosion et présentant la composition suivante en pourcentages pondéraux:

5

0,01% < carbone < 0,08%,
 0,1% < silicium < 1%,
 5% < manganèse < 11%,
 15% < chrome < 17,5%,
 1% < nickel < 4%,
 1% < cuivre < 4%,
 1.10⁻⁴% < soufre < 20.10⁻⁴%,
 1.10⁻⁴% < calcium < 50.10⁻⁴%,
 0% < aluminium < 0,03%,
 0,005% < phosphore < 0,1%,
 bore < 5.10⁻⁴%
 oxygène < 0,01%,

10

15

20

optionnellement de 0,01% à 2% de molybdène
 le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

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

25

0,01 % < carbone < 0,05%,
 0,1% < silicium < 1%,
 5% < manganèse < 11%,
 15% < chrome < 17%,
 1% < nickel < 2%,
 2% < cuivre < 4%,
 1.10⁻⁴% < soufre < 10.10⁻⁴%,
 1.10⁻⁴% < calcium < 10.10⁻⁴%,
 0% < aluminium < 0,01 %,
 0,005% < phosphore < 0,1%,
 oxygène < 0,01%,

30

35

optionnellement de 0,01% à 2% de molybdène
 le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

3. Acier, selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre de 0,01% à 2% de molybdène.

40

Patentansprüche

1. Nichtrostender, austenitischer Stahl mit geringem Nickelgehalt, der korrosionsbeständig ist und die folgende, in Gewichtsprozent ausgedrückte Zusammensetzung aufweist:

45

0,01 % < Kohlenstoff < 0,08 %,
 0,1 % < Silicium < 1%,
 5 % < Mangan < 11 %,
 15 % < Chrom < 17,5 %,
 1 % < Nickel < 4 %,
 1 % < Kupfer < 4 %,
 1·10⁻⁴ % < Schwefel < 20·10⁻⁴ %,
 1·10⁻⁴ % < Calcium < 50·10⁻⁴ %,
 0 % < Aluminium < 0,03 %,
 0,005 % < Phosphor < 0,1 %,
 Bor < 5,10⁻⁴%,

50

55

Sauerstoff < 0,01 %,

gegebenenfalls 0,01 bis 2 % Molybdän,
wobei der Rest aus Eisen und Verunreinigungen besteht, die sich bei der Herstellung ergeben.

- 5
2. Stahl nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** er vorzugsweise die folgende Zusammensetzung hat:

0,01 % < Kohlenstoff < 0,05 %,
0,1 % < Silicium < 1 %,
10 5 % < Mangan < 11 %,
15 % < Chrom < 17 %,
1 % < Nickel < 2 %,
2 % < Kupfer < 4 %,
15 1·10⁻⁴ % < Schwefel < 10·10⁻⁴ %,
1·10⁻⁴ % < Calcium < 10·10⁻⁴ %,
0 % < Aluminium < 0,01 %,
0,005 % < Phosphor < 0,1 %,
Sauerstoff < 0,01 %,

20 gegebenenfalls 0,01 bis 2 % Molybdän,
wobei der Rest aus Eisen und Verunreinigungen besteht, die sich bei der Herstellung ergeben.

3. Stahl nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** er ferner 0,01 bis 2 % Molybdän enthält.

25 **Claims**

1. Corrosion-resistant low-nickel austenitic stainless steel having the following composition in percentages by weight:

30 0.01% < carbon < 0.08%,
0.1% < silicon < 1%,
5% < manganese < 11%,
15% < chromium < 17.5%,
1% < nickel < 4%,
35 1% < copper < 4%,
1×10⁻⁴% < sulphur < 20×10⁻⁴%,
1×10⁻⁴% < calcium < 50×10⁻⁴%,
0% < aluminium < 0.03%,
0.005% < phosphorus < 0.1%,
40 boron < 5×10⁻⁴%,
oxygen < 0.01%,

optionally, from 0.01% to 2% of molybdenum,
the balance being iron and impurities resulting from the smelting operation.

- 45 2. Steel according to Claim 1, **characterized in that** the composition is preferably the following:

50 0.01% < carbon < 0.05%,
0.1% < silicon < 1%,
5% < manganese < 11%,
15% < chromium < 17%,
1% < nickel < 2%,
2% < copper < 4%,
55 1×10⁻⁴% < sulphur < 10×10⁻⁴%,
1×10⁻⁴% < calcium < 10×10⁻⁴%,
0% < aluminium < 0.01%,
0.005% < phosphorus < 0.1%,
oxygen < 0.01%,

EP 0 969 113 B1

optionally, from 0.01% to 2% of molybdenum,
the balance being iron and impurities resulting from the smelting operation.

- 5 3. Steel according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** it furthermore contains from 0.01% to 2%
molybdenum.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

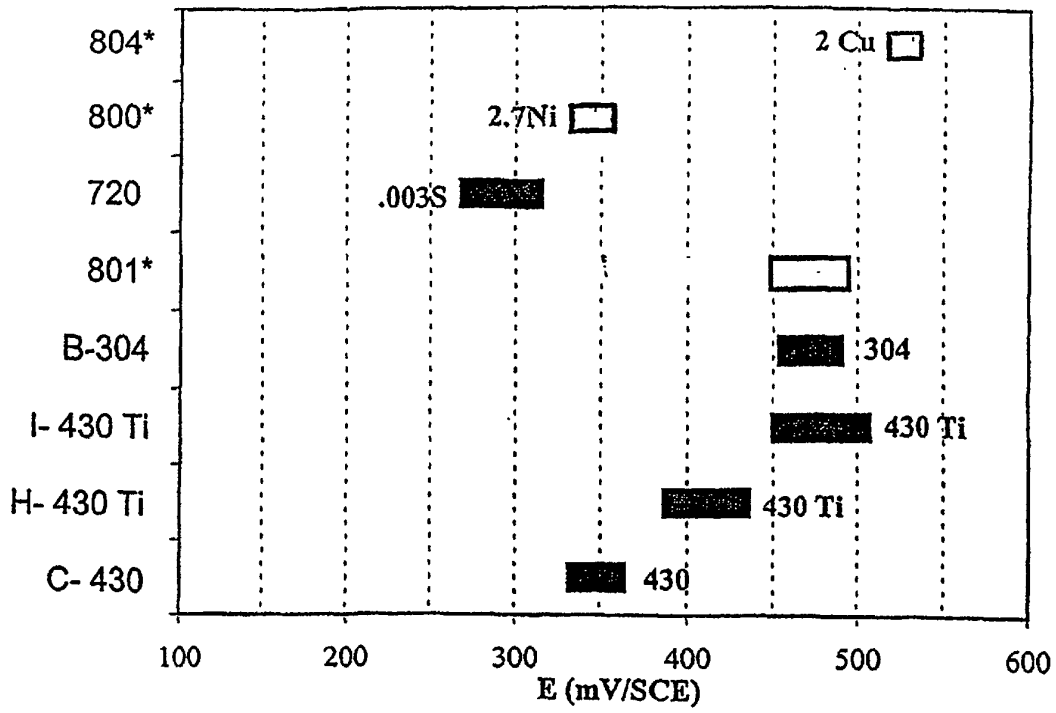


Fig. 1

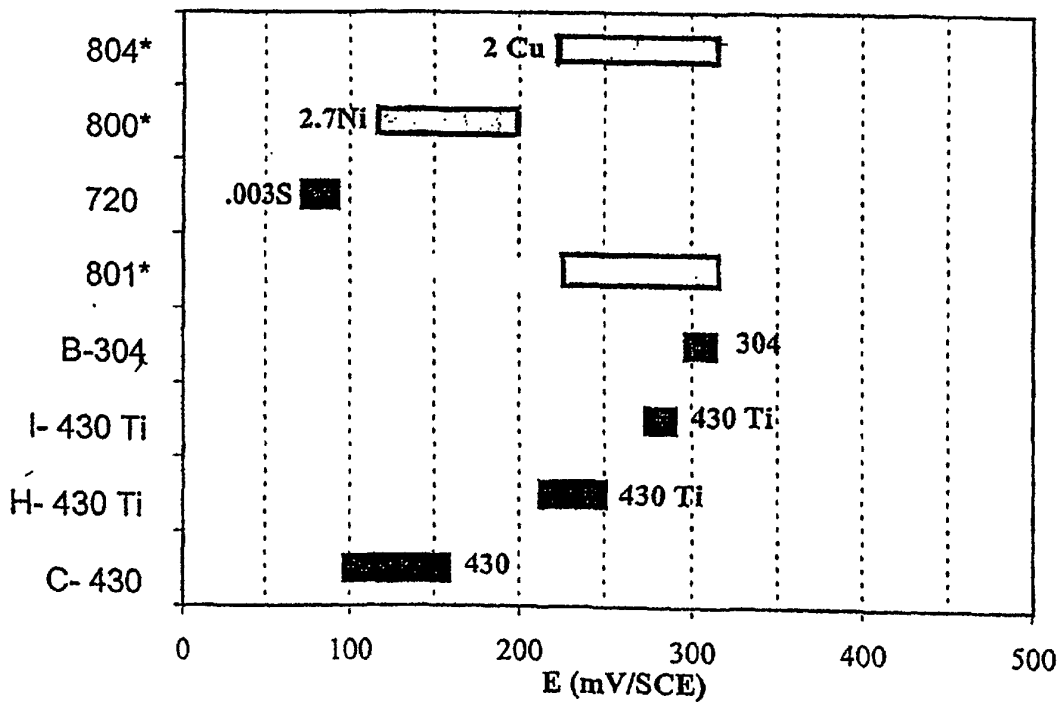
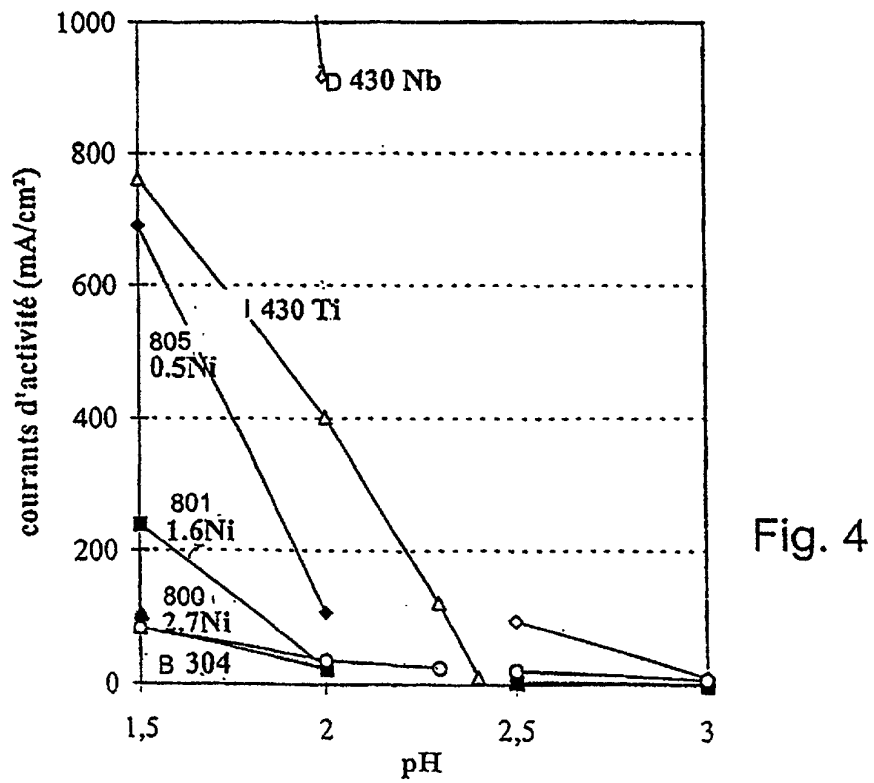
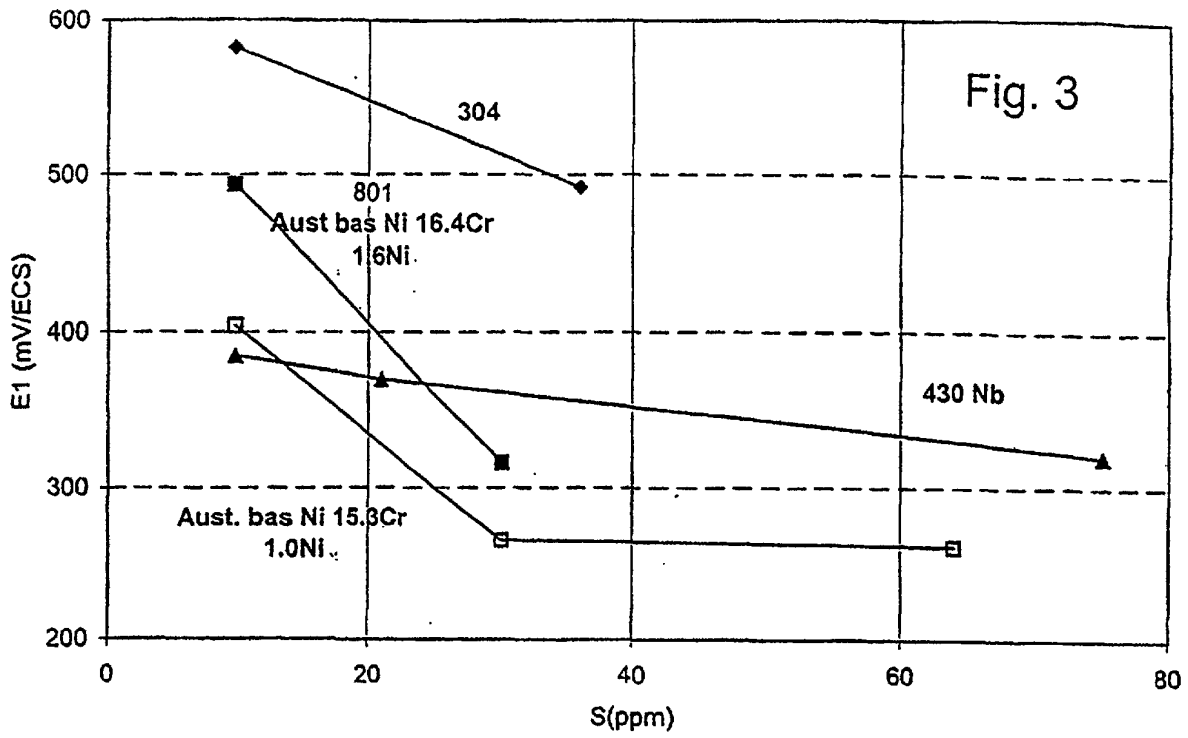


Fig. 2



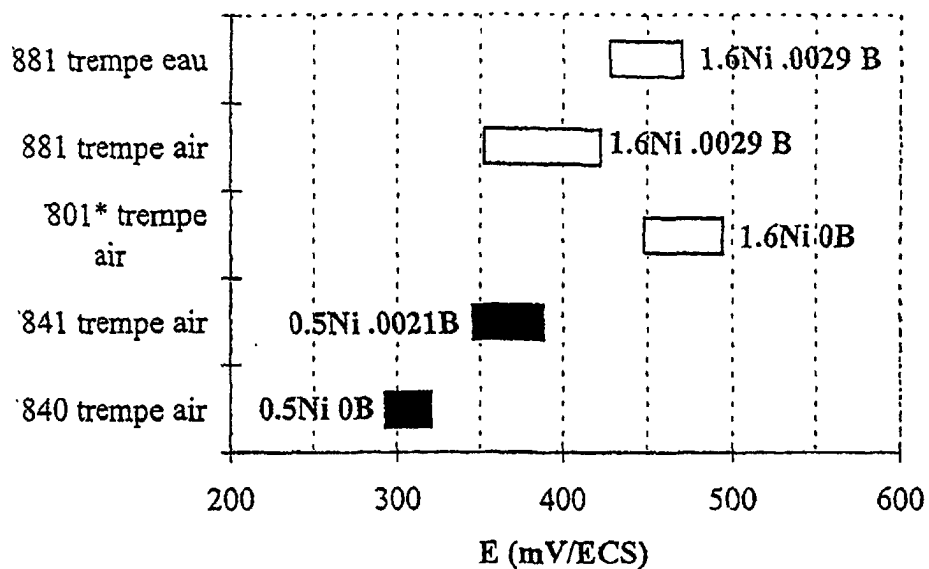


Fig. 5

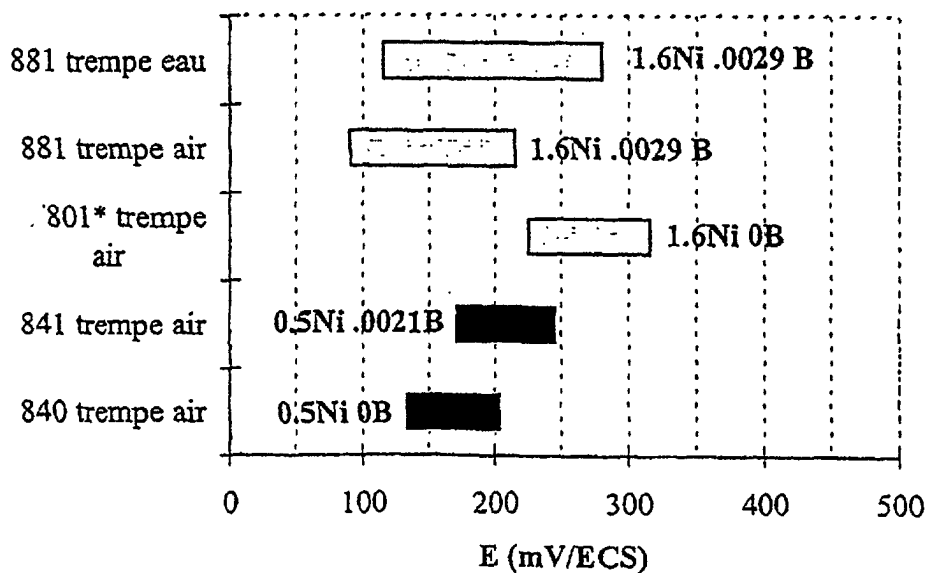


Fig.6