

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 312 691 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.05.2003 Bulletin 2003/21

(21) Numéro de dépôt: **02292531.7**

(22) Date de dépôt: **15.10.2002**

(51) Int Cl.7: **C22C 38/50**, C22C 38/58,
C22C 38/60, C22C 38/42,
C22C 38/44, C22C 38/46,
C21D 6/00, C22C 38/06,
C21D 8/02

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

(30) Priorité: **16.11.2001 FR 0114818**

(71) Demandeur: **USINOR
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Hauser, Jean-Michel
73400 Ugine (FR)**
• **Bourgin, Christophe
73200 Albertville (FR)**

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie
Usinor DIR-PI,
Immeuble "La Pacific" - TSA 10001
92070 La Défense Cédex (FR)**

(54) **Alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorées, procédé de fabrication de billettes et de fils**

(57) Alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorées dont la composition comprend, en % en poids :

0,010% < carbone < 0,04%
0% < azote < 0,01%
silicium < 2%
16% < nickel < 19,9%
manganèse < 8%
18,1% < chrome < 21%
1,8% < titane < 3%
molybdène < 3%
cuivre < 3%
aluminium < 1,5%
bore < 0,01%
vanadium < 2%
soufre < 0,2%
phosphore < 0,04%

et où,
éq Ni_a = Ni + 22 x C + 0.5 x Cu,

- en relation avec le taux de ferrite résiduel :

reliquat b = éq Ni_b - 2 x éq Cr_b > - 41 où,
éq Cr_b = Cr + 0.7 x Si + 1,37 x Mo + 3
x Ti + 6 x Al + 4 x V,
et où,
éq Ni_b = Ni + 22 x C + 0.5 x Cu + 0,5
x Mn.

et éventuellement jusqu'à 0,5% d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le cérium, le lanthane et les autres terres rares,

le reste étant du fer et des impuretés résultants de l'élaboration ou de la désoxydation, ladite composition satisfaisant en outre les deux relations suivantes :

- en relation avec le mode de solidification :

reliquat a = éq Ni_a - 0,5x éq Cr_a < 3,60
où,
éq Cr_a = Cr + 0.7 x Si + 0.2 x Mn + 1.37
x Mo + 3 x Ti + 6 x Al + 4 x V,

EP 1 312 691 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorées.

[0002] Les aciers pour tenue mécanique à chaud comprennent des aciers martensitiques utilisables jusqu'à 550°C environ, des aciers inoxydables austénitiques comportant une précipitation de phase intermétallique durcissante, qui sont utilisables jusqu'à 650°C environ. On utilise aussi des alliages de nickel ou de cobalt, généralement durcis par précipitation d'intermétalliques.

[0003] Les aciers inoxydables austénitiques pour tenue mécanique à chaud, tels que l'acier référencé n° 1.4980, selon la norme européenne EN10269, également référencé AISI 660 selon la norme ASTM A453, sont fréquemment utilisés en boulonnerie et pièces frappées, notamment en fixations d'éléments d'échappements automobiles, tels que turbocompresseurs ou descentes amont d'échappement. On les rencontre également, sous forme de fils tréfilés, en tricots de calage mécanique des catalyseurs d'échappement. On connaît aussi des applications de ces aciers dans le domaine des ressorts utilisables à chaud ou des flexibles d'échappement constitués d'une part de tubes roulés - soudés puis ondulés, et d'autre part de gaines en fils métalliques tissés.

[0004] La composition de l'acier AISI 660 comporte une teneur en chrome modérée, de l'ordre de 15%, environ 1% de molybdène, 0,3% de vanadium. Le caractère austénitique, nécessaire pour la tenue à chaud, est assuré par une addition massive de nickel, c'est-à-dire de l'ordre de 24%.

[0005] Le durcissement et la résistance au fluage sont assurés par une addition d'environ 2% de titane, qui se combine entre 600°C et 750°C avec une partie du nickel pour former des intermétalliques de type Ni₃Ti. La composition de l'acier peut contenir également les éléments tels que Mo, V, Al qui contribuent également au durcissement et à la tenue à chaud en se substituant aux atomes de titane dans le composé Ni₃Ti.

[0006] Les inconvénients de cet acier sont notamment :

- un coût élevé, notamment en raison de la teneur importante en nickel,
- une difficulté d'élaboration car lors de la coulée il y a formation de ségrégations, qui, faute de précautions particulières, provoquent des déchirures en coulée continue ou lors du laminage à chaud ; par conséquent, il est nécessaire de pratiquer une élaboration coûteuse par re fusion avec meulage des demi-produits et contrôle renforcé sur produits finis.

[0007] Pour réduire les ségrégations, on doit limiter le silicium à une teneur inférieure à 0,3%, le carbone à une teneur inférieure à 0,050 %, le cuivre à une teneur inférieure à 0,5 %, le soufre à une teneur inférieure à 0,002 %, le phosphore à une teneur inférieure à 0,025 %, le plomb à une teneur inférieure à 0,0005 % etc... Ces limitations représentent des coûts supplémentaires pour l'élaboration en aciérie.

- une difficulté de laminage car les ségrégations abaissent fortement le point de brûlure. De ce fait, le laminage ne peut être effectué au-delà de 1150°C environ, pour éviter la formation de graves défauts comme par exemple des criques. Compte tenu de la contrainte d'écoulement élevée de l'alliage en dessous de cette température, le laminage ne peut être effectué que sur certaines installations particulièrement robustes. De plus, la vitesse de laminage doit être réduite pour éviter tout réchauffage au-delà du point de brûlure.
- une limitation des tenues à l'oxydation et à la corrosion à chaud du fait de ses faibles teneurs en chrome et en silicium, dans des conditions d'exposition particulièrement intense, comme par exemple les lignes d'échappement.
- une difficulté d'usinage de pièces en raison notamment de la faible teneur en soufre.
- une difficulté de soudage, dans le cas notamment de tôles en AISI 660 soudées entre elles, avec ou sans apport de fil du même alliage, car une forte tendance à la fissuration à chaud est observée.

[0008] Dans la famille des aciers austénitiques pour tenue mécanique à chaud, durcis par précipitation d'intermétallique Nickel - Titane, on connaît :

- l'acier AISI 660 cité ci-dessus,
- un brevet IMPHY N° FR 94 14 942 décrivant la composition suivante :
Ni : 16% à 25% ; Cr : 16% à 18,5% ; Ti : >1 %, Mn : 0% à 2%.
- un brevet NIPPON KOKAN JP 62267453 décrivant la composition suivante : C < 0,01% ; Ni : 10% à 18% ; Cr : 13% à 20% ; Ti > 1,5% ; Mn : 0% à 2%.

[0009] La connaissance théorique des phases en présence, lors de la solidification ou en phase solide, dans les alliages quaternaires Fe - Cr - Ni - Ti, s'avère incomplète. Elle a été publiée par V. RAGHAVAN en 1996 dans «Phase diagrams of quaternary iron alloys», éd. The Indian Institute of Metals, pp 374 à 380. Le domaine analysé ne s'étend

pas aux compositions contenant plus de 1.7% de Ti.

[0010] Nous avons remarqué que les principales difficultés rencontrées avec l'acier AISI 660 proviennent de son mode de solidification, qui s'avère être une solidification directe sous forme d'austénite, contrairement à la majorité des aciers inoxydables austénitiques, qui solidifient en ferrite, laquelle se transforme ensuite à plus basse température en austénite.

[0011] L'alliage selon le brevet IMPHY, à teneur limitée en chrome, est à solidification austénitique, comme nous le démontrerons par la suite. Il est donc sujet aux problèmes de coulée et de laminage liés aux ségrégations.

[0012] La composition de l'alliage selon brevet NIPPON KOKAN présente une faible teneur en nickel associée à une teneur en chrome comprise entre 13% à 20%. La teneur en nickel peut se révéler insuffisante pour assurer un durcissement et une tenue au fluage efficace à 650°C et au-delà. En outre, la très faible teneur en carbone, inférieure à 0,010% le rend inapte à une élaboration sous air. Il ne solidifie probablement pas dans tous les cas en ferrite.

[0013] Le but de l'invention est de proposer un alliage du type inoxydable austénitique pour tenue mécanique à chaud, pouvant être élaboré de manière économique et particulièrement adaptée à la coulée continue et à la transformation à chaud.

[0014] L'invention a pour objet un alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorées dont la composition comprend, en % en poids :

0,010% < carbone < 0,04%

0% < azote < 0,01%

silicium < 2%

16% < nickel < 19,9%

manganèse < 8%

18,1% < chrome < 21%

1,8% < titane < 3%

molybdène < 3%

cuivre < 3%

aluminium < 1,5%

bore < 0,01%

vanadium < 2%

soufre < 0,2%

phosphore < 0,04%

et éventuellement jusqu'à 0,5% d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le cérium, le lanthane et les autres terres rares,

le reste étant du fer et des impuretés résultants de l'élaboration ou de la désoxydation, ladite composition satisfaisant en outre les deux relations suivantes :

- en relation avec le mode de solidification :

reliquat a = $\text{eq Ni}_a - 0,5x \text{ eq Cr}_a < 3,60$ où,
 $\text{eq Cr}_a = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 0,2 \times \text{Mn} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{eq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu}$,

- en relation avec le taux de ferrite résiduel :

reliquat b = $\text{eq Ni}_b - 2 \times \text{eq Cr}_b > -41$ où,
 $\text{eq Cr}_b = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{eq Ni}_b = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu} + 0,5 \times \text{Mn}$.

[0015] Dans des modes de réalisations préférés, l'invention peut comprendre les caractéristiques suivantes, prises seules ou en combinaison :

- la teneur en chrome est supérieure à 18,5%,
- la teneur en manganèse est supérieure à 2%,
- la teneur en silicium est supérieure à 1%,
- la teneur en nickel est supérieure à 18%,
- la teneur en aluminium est supérieure à 0,3%,
- la teneur en soufre est supérieure à 0,030%,

- la composition satisfait la relation suivante, toutes teneurs en % massiques :
- en relation avec l'absence de formation de phase sigma fragilisante :

5

$$\text{valeur } c = \text{Cr} + 1,5x \text{ Si} + 1,5 x \text{ V} + 1,2 \text{ Mo} < 22.$$

[0016] Un second objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une billette en alliage de composition conforme à l'invention et qui comprend les étapes consistant à :

10

- a) élaborer la composition sous air au four électrique,
- b) l'affiner au convertisseur A.O.D.,
- c) la couler en continu sous forme de blooms,
- d) laminar à chaud lesdits blooms après réchauffage entre 1100 et 1200°C en billettes.

15

[0017] Un troisième objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication de fils en alliage de composition conforme à l'invention et qui comprend les étapes consistant à :

20

- e) laminar à chaud après réchauffage entre 1100 et 1200°C des billettes obtenues par le procédé de fabrication de billettes conforme à l'invention, pour obtenir du fil-machine,
- f) recuire ledit fil-machine,
- g) le décaper,
- h) le tréfiler ou l'étirer.

25

[0018] Un quatrième objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication de barres en alliage de composition conforme à l'invention et qui comprend les étapes consistant à :

30

- e) laminar à chaud après réchauffage entre 1100 et 1200°C des billettes obtenues par le procédé de fabrication de billettes conforme à l'invention, pour obtenir des barres,
- f) et recuire lesdites barres.

[0019] Un cinquième objet de l'invention est constitué par les pièces en alliage pouvant être obtenue par usinage ou formage à chaud ou à froid, ou tricotage, à partir d'une billette, d'un fil ou d'une barre obtenus par l'un des procédés conformes à l'invention.

35

[0020] La description qui suit et les figures annexées présentées de manière non exhaustive feront bien comprendre l'invention.

[0021] Les figures 1a et 1b sont des micrographies sur état brut de solidification montrant les phases formées en début de solidification, avec d'une part, sur la figure 1a, dans un exemple de l'invention 13605, la présence de ferrite en axe de dendrite, en clair sur la figure, et d'autre part, sur la figure 1b, correspondant à un contre exemple sur l'acier IMPHY de l'art antérieur, la présence de dendrites à axe austénitique.

40

[0022] Les figures 2, 3 et 4 présentent des courbes de ductilité à chaud des compositions du tableau 1 ; les points de brûlure, estimés par la température à laquelle la ductilité est maximum, sont reportés sur le tableau 2. L'invention présentée concerne un alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorée.

45

[0023] A la suite d'études réalisées sur des coulées, avec détermination du mode de solidification, du point de brûlure, des phases présentes à l'équilibre entre 1060°C et 1240°C ainsi qu'à 720°C et 600°C, de la ductilité en traction à chaud dite «forgeabilité», de la résilience à 20°C et de la tenue au fluage à 650°C, les inventeurs ont trouvé une composition générale avec laquelle les problèmes des aciers et alliages présentés dans l'art antérieur sont résolus notamment dans le domaine du durcissement, de la tenue au fluage, et tout particulièrement dans le domaine de la solidification, assurant une solidification ferritique avec une transformation ultérieure en phase solide de la totalité de la ferrite en austénite.

50

[0024] Selon l'invention, une composition 1 correspond à la composition pondérale suivante :

Composition 1 :

55

0,010% < carbone < 0,04%
 0% < azote < 0,01%
 silicium < 2%
 16% < nickel < 19,9%

EP 1 312 691 A1

manganèse < 8%
 18,1% < chrome < 21%
 1,8% < titane < 3%
 molybdène < 3%
 cuivre < 3%
 aluminium < 1,5%
 bore < 0,01%
 vanadium < 2%
 soufre < 0,2%
 phosphore < 0,04%

et éventuellement jusqu'à 0,5% d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le cérium, le lanthane et les autres terres rares,

le reste étant du fer et des impuretés résultants de l'élaboration ou de la désoxydation, ladite composition satisfaisant en outre les deux relations suivantes :

- en relation avec le mode de solidification :

reliquat $a = \text{éq Ni}_a - 0,5 \times \text{éq Cr}_a < 3,60$ où,
 $\text{éq Cr}_a = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 0,2 \times \text{Mn} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu}$,

- en relation avec le taux de ferrite résiduel :

reliquat $b = \text{éq Ni}_b - 2 \times \text{éq Cr}_b > -41$ où,
 $\text{éq Cr}_b = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_b = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu} + 0,5 \times \text{Mn}$,

La composition 1 peut en outre satisfaire la relation suivante :

- en relation avec l'absence de formation de phase sigma fragilisante :

valeur $c = \text{Cr} + 1,5 \times \text{Si} + 1,5 \times \text{V} + 1,2 \times \text{Mo} < 22$.

- le durcissement et la tenue au fluage sont assurés par des précipités intermétalliques à base de Ni_3Ti , obtenus lors de traitements de vieillissement vers 700-750°C,
- les quantités de Ti et Ni sont suffisantes pour assurer cette précipitation durcissante,
- la teneur en nickel est nettement inférieure à 24 %,
- le mode de solidification est, de façon surprenante, pour ce type d'alliage, ferritique, avec transformation ultérieure en phase solide de la quasi-totalité de la ferrite en austénite,
- le point de brûlure, température au-delà de laquelle il y a perte de ductilité en traction par début de fusion locale, est, de façon favorable, supérieure à 1100°C et de préférence supérieure à 1150°C,
- la teneur pondérée, valeur c , en éléments sigmagènes Cr, V, Mo, Si, est suffisamment faible pour éviter la précipitation de phase sigma et la fragilisation lors d'une utilisation entre 600 et 750°C.
- les combinaisons des éléments formateurs d'austénite ou de ferrite sont définies par les équivalents éqNi_a et éqCr_a pour ce qui concerne le mode de solidification, et éqNi_b et éqCr_b pour ce qui concerne la ferrite résiduelle après corroyage et recuits. De plus, la composition satisfait aux relations suivantes tous les éléments étant en % massique :
- pour assurer le caractère ferritique de la solidification et le point de brûlure élevé, en relation avec le mode de solidification :

reliquat $a = \text{éq Ni}_a - 0,5 \times \text{éq Cr}_a < 3,60$ où,
 $\text{éq Cr}_a = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 0,2 \times \text{Mn} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu}$,

- pour limiter, à des traces, la teneur en ferrite après transformation à chaud et recuit :

EP 1 312 691 A1

reliquat $b = \text{éq Ni}_b - 2 \times \text{éq Cr}_b > -41$ où,
 $\text{éq Cr}_b = \text{Cr} + 0.7 \times \text{Si} + 1.37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_b = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0.5 \times \text{Cu} + 0.5 \times \text{Mn}$,

et, éventuellement :

- pour assurer l'absence de fragilisation lors de l'utilisation entre 600°C et 750 °C :

$$\text{Cr} + 1.5 \times \text{Si} + 1.5 \times \text{V} + 1.2 \times \text{Mo} < 22$$

[0025] De manière préférentielle,

- pour améliorer la tenue au fluage : $\text{Ni} > 18 \%$
- pour améliorer la tenue à l'oxydation et à l'environnement : $\text{Si} > 1 \%$
- pour améliorer la tenue à l'oxydation et au fluage : $\text{Al} > 0,3 \%$
- pour améliorer l'usinabilité : $\text{S} > 0,030 \%$

[0026] On remarque en comparaison avec les aciers de l'art antérieur cités :

- une amélioration de la tenue à l'oxydation et à la corrosion à chaud,
- une amélioration de l'usinabilité.
- une capacité de soudage de l'alliage selon l'invention sur lui-même dans le domaine de la soudure TIG ou laser ou en tant que matériau d'apport dans le domaine de la soudure MIG ou TIG avec apport, avec suppression de la tendance à la fissuration à chaud.

[0027] Dans une autre composition 2 préférentielle réalisée selon l'invention.
Composition 2 :

0,010% < carbone < 0,04%,
azote < 0,01%,
0,01% < silicium < 2%,
16% < nickel < 19,9%,
2 % < manganèse < 8%,
18,1% < chrome < 21%,
1,8% < titane < 3%,
0,01% < molybdène < 3%,
0,01% < cuivre < 3%,
0,0005% < aluminium < 1,5%,
0,0001% < bore < 0,01%,
0,01% < vanadium < 2%,
0% < soufre < 0,2%,
phosphore < 0,04%, le reste étant du fer et autres éléments en traces, résiduels ou micro - addition.

[0028] En outre, la composition satisfait aux relations suivantes tous les éléments étant en % massique :

- pour assurer le caractère ferritique de la solidification et le point de brûlure élevé :

reliquat $a = \text{éq Ni}_a - 0.5 \times \text{éq Cr}_a < 3,60$ où,
 $\text{éq Cr}_a = \text{Cr} + 0.7 \times \text{Si} + 0.2 \times \text{Mn} + 1.37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0.5 \times \text{Cu}$,

- pour limiter à des traces la teneur en ferrite après transformation à chaud et recuit :

reliquat $b = \text{éq Ni}_b - 2 \times \text{éq Cr}_b > -41$ où,
 $\text{éq Cr}_b = \text{Cr} + 0.7 \times \text{Si} + 1.37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,
 $\text{éq Ni}_b = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0.5 \times \text{Cu} + 0.5 \times \text{Mn}$,

et éventuellement :

- pour assurer l'absence de fragilisation lors de l'utilisation entre 600 et 750 °C :

5

$$\text{Cr} + 1.5 \times \text{Si} + 1.5 \times \text{V} + 1.2 \times \text{Mo} < 22$$

[0029] De préférence,

- 10 - pour améliorer la tenue au fluage : $\text{Ni} > 18\%$
- pour améliorer la tenue à l'oxydation et à l'environnement : $\text{Si} > 1\%$
- pour améliorer la tenue à l'oxydation et au fluage : $\text{Al} > 0.3\%$
- pour améliorer l'usinabilité : $\text{S} > 0,030\%$

15 **[0030]** Dans la composition 2 de l'invention, la teneur en manganèse est supérieure à 2%.

[0031] Selon l'invention, les relations permettent de sélectionner les compositions à solidification ferritique, sans ferrite résiduelle et ne formant pas de phase sigma.

20 **[0032]** Le tableau 1 présente des exemples de coulées réalisées sous vide pour la réalisation de l'alliage selon l'invention, ainsi que des contre-exemples de coulées ne répondant pas à l'invention, et des compositions selon l'art antérieur cité.

[0033] Il a été étudié notamment :

a) sur lingot :

- 25 - le mode de solidification, par micrographie
- la quantité de ferrite mesurée par méthode magnétique sur lingot brut et sur lingot réchauffé 15 min à 1240°C.

b) sur produit corroyé par forgeage :

- 30 - les quantités de ferrite résiduelle, par mesures magnétiques, après recuit de 1 heure à 980°C ou 1060°C.
- la ductilité en traction à chaud rapide avec une montée à la température d'essai à une vitesse de 10°C/s, un maintien pendant 80 s, une traction rapide à 14 s⁻¹, une mesure de la striction diamétrale. Par une série d'essais à température croissante, on évalue la température à partir de laquelle la ductilité chute rapidement, en raison d'un début de fusion locale. Cette température appelée point de brûlure ne doit pas être dépassée
- 35 au réchauffage avant laminage et pendant le laminage, sous peine de créer des défauts.

c) sur produit corroyé par forgeage puis recuit pendant une heure à une température de 980°C ou 1060°C puis vieilli pendant 16 heures à une température de 720°C :

- 40 - la présence de phase sigma, par micrographie, et, lorsqu'il y en a, la quantité de phase sigma par une méthode de diffraction des rayons X,
- les propriétés mécaniques en traction, la dureté et la résilience à température ambiante,
- la résilience après vieillissement supplémentaire de 200 h à 600 °C,
- 45 - la résistance au fluage à rupture à 650°C sous 385 Mpa par mesure du temps à la rupture et l'allongement à la rupture.

[0034] Dans le domaine de la solidification de l'alliage, pour la composition selon l'invention, la solidification se fait d'abord sous forme d'axes dendritiques ferritiques, qui contiennent de la ferrite résiduelle après refroidissement, comme présenté sur la figure 1a, contrairement aux cas connus et observés de l'acier de référence AISI 660 et de l'alliage selon brevet IMPHY, dont la solidification débute en formant de l'austénite, comme présenté sur la figure 1b.

[0035] Il a été permis d'établir que, dans les domaines de composition de l'invention, le critère :

reliquat $a = \text{eq Ni}_a - 0,5 \times \text{eq Cr}_a < 3,60$ où,

$\text{eq Cr}_a = \text{Cr} + 0.7 \times \text{Si} + 0.2 \times \text{Mn} + 1.37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,

55 $\text{eq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0.5 \times \text{Cu}$,

permet de sélectionner les compositions à solidification ferritique.

[0036] La présence de plus de 1 % de ferrite après réchauffage à 1240°C traduit également la possibilité d'existence

de cette phase à l'équilibre à haute température, au voisinage du point de solidification.

[0037] Les figures 2, 3 et 4 présentent des courbes de ductilité à chaud des compositions étudiées ; la ductilité est mesurée par $\Delta \Phi$, qui est la striction diamétrale à rupture ; c'est à dire la variation relative de diamètre au niveau de la rupture ; les points de brûlure estimés par la température à laquelle la ductilité est maximum, sont reportés sur le tableau 2.

[0038] Il apparaît que la solidification en mode ferritique ou débutant en ferrite, permet d'obtenir des points de brûlure supérieurs à 1100°C, contrairement à la solidification en mode austénitique.

[0039] La solidification en mode ferritique, obtenue lorsque le critère ci-dessus est respecté, permet de réchauffer et de laminier à vitesse normale les lingots ou demi-produits entre 1100 et 1200°C, de préférence entre 1120 et 1180°C, dans un domaine de températures habituelles pour les aciers inoxydables et compatible avec les fours de réchauffage et les dimensions mécaniques des laminiers.

[0040] La ferrite résiduelle mesurée sur produit corroyé par forgeage depuis 1100°C en barre octogonale de 18 mm, et recuit 1 heure à 980°C ou 1060°C, est reportée sur le tableau 2.

[0041] Certaines compositions à solidification ferritique contiennent plus de 1 % de ferrite. Cette ferrite résiduelle devrait avoir une résistance au fluage inférieure à celle de la phase austénitique. Le critère :

$$\begin{aligned} \text{reliquat } b &= \text{eq Ni}_b - 2 \times \text{eq Cr}_b > -41 \text{ où,} \\ \text{eq Cr}_b &= \text{Cr} + 0.7 \times \text{Si} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}, \text{ et où,} \\ \text{eq Ni}_b &= \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0.5 \times \text{Cu} + 0,5 \times \text{Mn}, \end{aligned}$$

permet de sélectionner les compositions à solidification ferritique présentant moins de 3% de ferrite résiduelle après traitement dans le domaine 980°C - 1060°C, de façon à limiter la perte de tenue au fluage.

[0042] Après corroyage par forgeage, recuit à 980°C ou 1060°C et traitement de vieillissement de 16 heures à 720°C, toutes les compositions ont été observées par métallographie optique après attaque électro-nitrique. Outre de la ferrite résiduelle, on observe, sur certaines compositions, la présence d'une phase intermétallique, qui a été identifiée, par diffraction des rayons X, comme étant la phase sigma. Les dosages quantitatifs sont reportés sur le tableau 2.

[0043] La présence de phase sigma est connue pour diminuer la résilience et la ténacité des aciers austénitiques. Il a été déterminé un critère permettant de s'assurer de l'absence de phase sigma à l'état vieilli :

$$\text{Cr} + 1.5 \times \text{Si} + 1.5 \times \text{V} + 1.2 \times \text{Mo} < 22.$$

[0044] Le critère ci-dessus permet donc de s'assurer d'un niveau de résilience suffisant à l'état traité aussi bien qu'après utilisation à chaud.

[0045] On a reporté sur le tableau 2 les caractéristiques de traction et de dureté mesurées à température ambiante après forgeage, recuit de 1 heure à 980°C ou 1060°C et vieillissement de 16 heures à 720°C.

[0046] Des duretés élevées sont obtenues sur les coulées 13606 et 13604, en raison de la formation de phase sigma.

[0047] Les caractéristiques obtenues sur les coulées 13747, 13748 et 13605 sont proches de celles de la nuance AISI 660.

[0048] La coulée 13470, à plus fortes teneurs en Ni et Ti, présente des caractéristiques plus élevées.

[0049] Des essais de fluage à rupture à 650°C sous 385 MPa ont été réalisés sur les coulées 13468 Imphy et 13605. Les exigences habituellement demandées pour les fixations à chaud, notamment plus de 100 heures à rupture, et plus de 5% d'allongement à rupture sont respectées.

[0050] Selon l'invention, une teneur en carbone minimale de 0,010% est nécessaire pour permettre l'élaboration «sous air» dans des installations telles que four électrique plus affinage à l'AOD et en poche, sans utilisation du vide ou d'une dépression.

[0051] Une teneur maximale en carbone de 0,040% est nécessaire pour éviter d'abaisser fortement le liquidus de l'alliage et d'augmenter l'intervalle de solidification de l'alliage, rendant impossible la coulée en continu.

[0052] En outre, le carbone se combine avec une partie du titane sous forme de carbures de type TiC, qui n'est plus disponible pour durcir l'alliage à l'état vieilli sous forme de Ni_3Ti . Il convient de minimiser ce phénomène en limitant la teneur en carbone.

[0053] Une teneur maximale en azote de 0,010% est le résultat de la réaction, dans le métal liquide, du titane ajouté en grande quantité avec l'azote déjà présent : il y a formation et décantation des nitrures TiN dans les poches et répartiteurs de coulée, et la teneur en azote du produit coulé ne peut dépasser la valeur précédente.

[0054] Le silicium est en général présent dans la composition, au moins à l'état de traces dont l'ordre de grandeur est de 0,001% dans les produits sidérurgiques.

[0055] Le silicium contribue à la formation de ferrite et de phase sigma. Une teneur maximale de 2,0% est nécessaire pour éviter une formation accélérée de cette dernière phase fragilisante.

[0056] Le silicium contribue à l'amélioration de la résistance à l'oxydation et à l'environnement à chaud, par formation de couches plus ou moins continues de silice ou de silicates sous les autres oxydes. Une addition significative, par exemple plus de 1%, est donc utile, lorsque la solidification se fait en mode ferritique. Une addition notable, par exemple entre 0,2 et 2% est possible sans formation de ségrégations importantes, comme cela peut être le cas dans certains

procédés de solidification lorsque la solidification se fait en mode austénitique.

[0057] Une teneur minimale de 0,001% de manganèse est généralement présente comme résidu provenant notamment des ferroalliages.

[0058] Lors de l'élaboration, le manganèse s'oxyde facilement pendant les soufflages d'oxygène destinés à amener le carbone au niveau requis et; une teneur maximale de 8% est nécessaire pour permettre un affinage dans des conditions de rendement correct de l'addition de manganèse.

[0059] Nous avons trouvé que le manganèse présente l'intérêt spécifique de favoriser le mode de solidification ferritique, tout en favorisant au contraire la suppression de la ferrite résiduelle lors des recuits entre 900°C et 1200°C, notamment sur produit transformé à chaud. Il ne provoque pas la formation de phase sigma.

[0060] Comme il est nécessaire d'obtenir le mode de solidification ferritique tout en évitant un excès des autres éléments formateurs de ferrite, tels que Cr, Mo, Si, W, excès qui provoquerait la fragilisation par formation de phase sigma lors du vieillissement, le manganèse s'avère particulièrement utile lorsqu'on souhaite durcir fortement l'alliage par une teneur importante en nickel.

[0061] L'addition de manganèse provoque une augmentation de l'épaisseur des calamines sur produits laminés à chaud ou recuit ou lors de l'utilisation. Une addition de silicium, par exemple de plus de 1%, permet alors de ramener l'oxydation à un niveau habituel.

[0062] Une teneur minimale de 16% de nickel, en combinaison avec un titane supérieur à 1,8%, est nécessaire pour obtenir un durcissement significatif lors de vieillissements entre 650°C et 750°C. Ce durcissement par précipitation d'intermétalliques, de type Ni_3Ti , est nécessaire pour la tenue mécanique à température ambiante des fixations, aussi bien que pour leur tenue à chaud en traction et en fluage.

[0063] Une teneur maximale de 19,9% de nickel est imposée pour des raisons notamment économiques.

[0064] Pour améliorer la tenue au fluage, on peut amener le nickel au-delà de 18%. Dans ces conditions, le durcissement qui se produit lors du vieillissement à 720°C atteint pratiquement déjà son maximum.

[0065] Compte tenu du niveau de nickel nécessaire pour durcir l'alliage, une teneur minimale de 18,1% de chrome est nécessaire pour contrebalancer l'effet de formation d'austénite du nickel et obtenir une solidification ferritique, en particulier lorsque les autres éléments formateurs de ferrite, tels que Si, Mo, Mn, Ti, Al, V, sont à un faible niveau ou proches de leur teneur minimum.

[0066] Une teneur limitée à 21% de chrome maximum est nécessaire pour éviter la formation de phase sigma fragilisante lors de traitements à 720°C ou de l'utilisation dans le domaine compris entre 600°C et 700°C.

[0067] Une teneur minimale de 1,8% de titane est nécessaire pour obtenir un durcissement suffisant lors de traitements de vieillissement ou lors de l'utilisation dans le domaine compris entre 600°C et 750°C. Il se produit alors une précipitation fine à base de Ni_3Ti qui contribue à la tenue mécanique à chaud, en particulier en condition de fluage.

[0068] Le titane est également présent dans l'alliage sous forme de nitrure de titane, carbure de titane et phosphure de titane.

[0069] Une teneur limitée à 3,0% est nécessaire pour éviter l'abaissement du liquidus et la formation, lors de la solidification, d'intermétalliques grossiers pouvant nuire à la tréfilabilité.

[0070] Une teneur minimale de 0,010% de molybdène est généralement présente à l'état de traces lors d'élaborations industrielles.

[0071] Le molybdène contribue à la formation de ferrite lors de la solidification et à la formation des intermétalliques durcissants, en substitution aux atomes de titane. L'addition de molybdène permet une amélioration de la tenue à chaud de l'alliage, en augmentant ainsi la teneur en précipités et la résistance au cisaillement.

[0072] Une teneur maximale de 3% est nécessaire pour éviter la formation de phase sigma en association avec le chrome ainsi que la présence de ferrite résiduelle.

[0073] Une teneur minimale de 0,010% de cuivre est généralement présente en tant que résidu d'élaboration.

[0074] Le cuivre contribue à la formation d'austénite et permet de réduire le taux de ferrite résiduelle, au même titre que le nickel.

[0075] Une teneur maximale de 3% est imposée pour éviter de fortes ségrégations lors de la coulée et la formation d'une phase riche en cuivre abaissant fortement le point de brûlure.

[0076] Une teneur minimale de 0,0005% d'aluminium est généralement présente en tant que résidu d'élaboration.

[0077] L'addition d'aluminium permet d'augmenter la teneur en précipités durcissants et la tenue à chaud, en se substituant aux atomes de titane.

[0078] Par ailleurs, l'aluminium peut être utilisé pour augmenter le caractère ferritique de l'alliage lors de la solidification, sans avoir l'inconvénient de générer la phase sigma fragilisante lors de maintien à des températures dans le domaine compris entre 550°C et 700°C.

[0079] Une teneur maximale de 1,5% d'aluminium est nécessaire pour éviter l'épuisement du nickel lors de la formation des intermétalliques et la présence de ferrite résiduelle.

[0080] Une teneur minimale de 0,0001% de bore est généralement présente à l'état de traces.

[0081] La présence de bore, à raison de 10 à 30 ppm, par exemple, permet une légère amélioration de la ductilité à chaud dans le domaine de température compris entre 800°C et 1100°C.

[0082] Une teneur maximale de 0,01 % est nécessaire pour éviter l'abaissement excessif du solidus et du point de brûlure qu'il provoque.

[0083] Une teneur minimale de 0,01% de vanadium est généralement présente en tant que résidu d'élaboration.

[0084] Le vanadium, élément ferritisant et formateur de phase sigma, peut être ajouté pour contribuer au durcissement par substitution des atomes de titane dans les composés intermétalliques.

[0085] Une teneur maximale de 2% de vanadium est nécessaire pour éviter la formation de phase sigma, en combinaison avec le chrome présent.

[0086] Une teneur minimale de 0,0001% de soufre est généralement présente comme résidu d'affinage.

[0087] Le soufre peut être maintenu volontairement, ou additionné de préférence à plus de 0,030%, pour améliorer l'usinabilité de l'alliage, grâce à la présence de sulfures et carbosulfures de titane formés lors de la solidification, qui améliorent la fragmentation des copeaux. Cette addition est rendue possible par le mode de solidification ferritique, car l'addition de soufre ne dégrade pas fortement la ductilité à chaud lors du laminage, contrairement à l'art antérieur, à solidification austénitique et ségrégations marquées.

[0088] Une teneur maximale de 0,2% est nécessaire pour éviter les risques d'ouverture longitudinale des demi-produits, le long des sulfures allongés, lors du laminage à chaud.

[0089] Une teneur minimale de 0,001% de phosphore est généralement présente en tant que résidu d'élaboration.

[0090] Une teneur maximale de 0,040% de phosphore est nécessaire pour éviter la présence de grosses particules de phosphures de titane formées lors de la solidification et pouvant nuire à la tréfilabilité.

[0091] D'autres éléments comme par exemple cobalt, tungstène, niobium, zirconium, tantale, hafnium, oxygène, magnésium, calcium, peuvent être présents en tant que résidus d'élaboration ou de désoxydation ; d'autres éléments peuvent être ajoutés volontairement en quantité ne dépassant pas 0,5% pour améliorer des propriétés spécifiques, telles que la tenue à l'oxydation par micro - addition d'yttrium, cérium, lanthane et autres terres rares.

Exemple de mise en oeuvre industrielle d'un acier selon l'invention et des propriétés du produit final industriel selon l'invention :

[0092] On a réalisé sur des outils de production industriels une coulée de 35 tonnes n° 141067 ; de composition selon l'invention, indiquée au tableau 1. Les opérations réalisées, avec succès et avec un faible taux de défauts, sur cette coulée ont été les suivantes :

- a) élaboration sous air au four électrique
- b) affinage au convertisseur A.O.D.
- c) coulée en continue sous forme de blooms de 1 tonne de section carrée 205 x 205 mm
- d) laminage à chaud depuis 1100°C en billettes de 500 kg de section carrées de 120x 120 mm
- e) laminage à chaud des billettes de 120x 120 mm, depuis 1100°C, en couronnes de 500 kg de fil-machine de 5.5 mm
- f) recuit en couronne
- g) décapage
- h) tréfilage

[0093] Par comparaison , on avait effectué les mêmes opérations sur plusieurs coulées de la nuance AISI 660, qui ont donné lieu à de nombreux défauts (criques sur blooms, fissures sur billettes, pailles et écailles sur fil-machine). Habituellement, la nuance AISI 660 est coulée sous forme de lingots sans utiliser le procédé de coulée continue .

[0094] Par conséquent , cet essai industriel a démontré la supériorité de la composition selon l'invention pour obtenir des fils-machine en acier inoxydable apte à la tenue à chaud par un procédé économique incluant une élaboration sous air, un affinage AOD et une opération de coulée continue en blooms .

[0095] Par rapport aux aciers inoxydables austénitiques pour fixations à haute température de l'art antérieur, l'alliage selon l'invention, présente plusieurs avantages :

- a) une facilité de coulée, le mode de solidification ferritique permettant de couler des blooms ou brames en continu sans formation de défauts de coulée, ségrégations centrales, filets ségrégés, déchirures à chaud ; on évite ainsi le recours à la coulée en lingot suivie d'une opération supplémentaire de blooming ou de slabbing, qui est nécessaire sur les alliages de l'art antérieur.

b) une économie de matières premières, notamment de nickel, par rapport aux aciers AISI 660 couramment utilisés.
c) une facilité d'élaboration ; en effet, contrairement aux alliages de l'art antérieur, il n'est pas nécessaire de rechercher des teneurs particulièrement faibles en silicium, cuivre, soufre, phosphore, plomb, antimoine, bismuth pour éviter les problèmes de ségrégation et de déchirures à chaud et ségrégations ; par conséquent, la charge de matière première est simplifiée et plus économique, et l'élaboration «à l'air» en four électrique et AOD, sans passage par le vide ou en dépression, devient possible.

d) une facilité de laminage, le réchauffage et le laminage des lingots, blooms de coulée continue et demi-produits est possible entre 1100°C et 1200°C ; pour les alliages de l'art antérieur, il ne peut dépasser, sans risque de criques et déchirures à chaud, 1100°C sur les produits bruts de coulée et 1150°C après un premier laminage.

[0096] Par conséquent, les installations dimensionnées pour les aciers inoxydables courants peuvent être utilisées pour laminier cet acier, et il n'est pas nécessaire de ralentir fortement la vitesse de laminage pour éviter des déchirures internes par surchauffe, en fin de laminage.

e) une tenue à l'oxydation et à l'environnement. L'alliage proposé comporte effectivement une forte teneur en chrome, qui assure une bonne tenue à l'oxydation et à la corrosion à chaud lors de l'utilisation, par exemple entre 500°C et 750°C. Il peut en outre contenir du silicium, qui joue le même rôle.

f) une usinabilité améliorée en cas d'addition de soufre, par exemple supérieure à 0,030%, qui permet de restaurer une usinabilité correcte, à l'inverse de l'acier AISI 660 et des autres alliages de l'art antérieur, qui ne contiennent pas de soufre, car leur transformation à chaud devient impossible si le soufre est présent en quantité significative.

g) une bonne soudabilité, l'alliage proposé étant soudable avec une tendance très réduite à la fissuration à chaud, par rapport aux alliages de l'art antérieur, grâce à son mode de solidification ferritique et à l'absence de fortes ségrégations de solidification. Il peut notamment être soudé sur lui-même en TIG ou par laser ou par résistance électrique, ou être utilisé en fil de métal d'apport en MIG ou TIG ou en électrodes, pour le soudage.

[0097] L'alliage selon l'invention peut être notamment utilisé dans les domaines suivants :

- ancrages intérieurs de fours,
- pièces de fours de cimenterie,
- soupapes d'admission ou d'échappement de moteurs automobiles,
- fixations et boulonnerie d'échappement automobile,
- ressorts utilisés à chaud,
- tresses de fils et parois tubulaires de flexibles ondulés pour, par exemple, l'échappement automobile,
- tricots de fils pour par exemples, les tapis transporteurs de fours, les calages de catalyseurs d'échappements,
- fibres et tricots de fibres pour presses de formage à chaud du verre,
- tôles soudées, par exemple pour chambres de combustion de turbines,
- fil d'apport de soudage, barres usinées,
- anneau synchro de turbine à ailettes fixes à orientation variable de turbocompresseurs automobile : pièces en tôle,
- segment d'étanchéité annulaire pour turbocompresseurs automobile.

Tableau 1 :

	Exemples								Contre-exemples				Compositions selon l'art antérieur		
	13748	13747	13505	13794	141067	13883	13822	13824	13470	13606	13604	1.4980	Nippon	Imphy	
Coulée / nuance															
C	0,022	0,022	0,022	0,020	0,021	0,018	0,020	0,020	0,017	0,021	0,021	0,041	0,004	0,033	
N	0,009	0,007	0,005	0,008	0,004	0,006	0,006	0,006	0,006	0,008	0,011	0,004	0,006	0,006	
Si	0,251	0,503	0,454	0,245	0,186	0,261	1,300	0,250	0,623	0,470	0,490	0,103	0,850	0,476	
Mn	0,488	6,233	0,420	0,342	1,760	1,795	4,000	1,700	0,391	0,400	0,405	1,827	1,480	0,970	
Ni	17,13	17,19	16,26	17,35	17,34	17,16	18,20	18,00	18,36	18,26	16,05	24,83	17,50	18,42	
Cr	19,24	18,57	19,10	19,14	19,54	18,57	18,90	19,00	19,08	21,18	21,20	14,67	19,60	17,17	
Ti	2,078	2,018	1,950	2,214	2,074	2,146	2,150	2,500	2,366	1,912	2,094	2,158	1,830	2,250	
Mo	1,261	1,262	1,236	1,240	1,270	1,244	0,800	1,250	1,253	1,242	1,241	1,249	0,000	1,240	
Cu	0,201	0,104	0,100	0,205	0,064	0,204	0,200	0,200	0,101	0,099	0,100	0,108		0,098	
Al	0,155	0,161	0,195	0,157	0,165	0,180	0,350	0,175	0,164	0,171	0,150	0,162		0,203	
B	0,0018	0,0015	0,0013	0,0013	0,0021	0,0013	0,0012	0,0012	0,0013	0,0014	0,0013	0,0042		0,0014	
V	0,075	0,075	0,077	0,075	0,156	0,101	0,080	0,100	0,073	0,073	0,075	0,327		0,068	
S	0,0006	0,0007	0,0022	0,0034	0,0011	0,0023	0,0005	0,1000	0,0017	0,0023	0,0018	0,0010		0,0010	
P	0,018	0,011	0,014	0,015	0,014	0,019	0,015	0,015	0,028	0,014	0,013	0,019		0,009	
éq Cr a	28,70	29,22	28,52	28,96	29,60	28,74	30,58	30,18	29,68	30,34	30,81	25,57	25,98	27,64	
éq Ni a	17,71	17,73	16,79	17,89	17,83	17,66	18,74	18,54	18,78	18,77	16,56	25,79	17,59	19,20	
reliquat a	3,36	3,12	2,53	3,41	3,03	3,29	3,45	3,45	3,94	3,60	1,16	13,00	4,60	5,38	
éq Cr b	28,61	27,97	28,44	28,89	29,25	28,38	29,78	29,84	29,61	30,26	30,73	25,21	25,69	27,44	
éq Ni b	17,96	20,84	17,00	18,06	18,71	18,56	20,74	19,39	18,98	18,97	16,76	26,70	18,33	19,68	
reliquat b	-39,3	-35,1	-39,9	-39,7	-39,8	-38,2	-38,8	-40,3	-40,2	-41,6	-44,7	-23,7	-33,0	-35,2	
valeur c	21,2	21,0	21,4	21,1	21,6	20,6	21,9	21,0	21,6	23,5	23,5	16,8	20,9	19,5	

Tableau 2 :

		Exemples							Contre-exemples			Compositions selon l'art antérieur	
		13748	13747	13605	13794	141067	13883	13470	13606	13604	1.4980	Imphy	
	Coulée / nuance												
solidification	observation micrographique	F	F	F	F	F	F	A+F	F+A	F	A	A	
ferrite %	mesure sur lingot brut (%)	1,60	0,70	5,40	1,40	0,80	1,00	0,70	1,10	2,50		0,40	
ferrite 1240°C	mesure sur lingot traité 15min à 1240°C (%)	11,00	8,00	11,00	4,10	8,40	4,20	2,04	11,00	33,00		0,43	
point de brûlure (°C)	essais de traction à chaud	1150	1150	1180			1150	1100	1150	1140	1080	1100	
ferrite 980°C	mesure sur état corroyé recuit 1h à 980°C	0,44	0,42			0,50	0,70	0,40	0,50	0,60	0,00	0,40	
ferrite 1060°C	mesure sur état corroyé recuit 1 h à 1060°C			2,10		0,40			0,90	5,50			
sigma 720°C	mesure / corroyé traité 1h à 980°C+16h à 720°C	0,00	0,00								0,00		
sigma 720°C	mesure / corroyé traité 1h à 1060°C+16h à 720°C			0,00			0,00	0,00	4,50	12,00		0,00	
dureté (Hv 5kg)	à 20°C sur état vieilli 16 h à 720°C	340	285	291		310	243	320	339	401	333	310	
Rm (Mpa)	à 20°C sur état vieilli 16 h à 720°C	963	850	869				1034	988	1019	1046	952	
E0,2 (Mpa)	à 20°C sur état vieilli 16 h à 720°C	615	492	511				650	663	765	699	589	
A %	à 20°C sur état vieilli 16 h à 720°C	19	16	31				31	25	16	25	26	
résilience(daN/cm²)	à 20°C sur état vieilli 16 h à 720°C			10,7					2,1		10,9	10,9	
résilience(daN/cm²)	à 20°C sur 16 h à 720°C + 200h à 600°C			7,7					1,6		9,1	9,1	
Rm (Mpa)	à 20°C sur 16 h à 720°C + 200h à 600°C	1128	1015	1060							1133		
fluage rupture (h)	à 650°C sous 385 MPa sur 16 h à 720°C	124		167							300	250	
" " (A%)	à 650°C sous 385 MPa sur 16 h à 720°C	16,0		7,4							11,0	6,1	

Revendications

1. Alliage austénitique pour tenue à chaud à coulabilité et transformation améliorées dont la composition comprend, en % en poids :

0,010% < carbone < 0,04%

0% < azote < 0,01%

silicium < 2%

16% < nickel < 19,9%

manganèse < 8%

18,1% < chrome < 21%

1,8% < titane < 3%

molybdène < 3%

cuivre < 3%

aluminium < 1,5%

bore < 0,01%

vanadium < 2%

soufre < 0,2%

phosphore < 0,04%

et éventuellement jusqu'à 0,5% d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le cérium, le lanthane et les autres terres rares,

le reste étant du fer et des impuretés résultants de l'élaboration ou de la désoxydation,

ladite composition satisfaisant en outre les deux relations suivantes :

- en relation avec le mode de solidification :

reliquat $a = \text{éq Ni}_a - 0,5 \times \text{éq Cr}_a < 3,60$ où,

$\text{éq Cr}_a = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 0,2 \times \text{Mn} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,

$\text{éq Ni}_a = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu}$,

- en relation avec le taux de ferrite résiduel :

reliquat $b = \text{éq Ni}_b - 2 \times \text{éq Cr}_b > -41$ où,

$\text{éq Cr}_b = \text{Cr} + 0,7 \times \text{Si} + 1,37 \times \text{Mo} + 3 \times \text{Ti} + 6 \times \text{Al} + 4 \times \text{V}$, et où,

$\text{éq Ni}_b = \text{Ni} + 22 \times \text{C} + 0,5 \times \text{Cu} + 0,5 \times \text{Mn}$.

2. Alliage selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en chrome est supérieure à 18,5%.

3. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en manganèse est supérieure à 2%.

4. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en silicium est supérieure à 1%.

5. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en nickel est supérieure à 18%.

6. Alliage l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en aluminium est supérieure à 0,3%.

7. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en soufre est supérieure à 0,030%.

8. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en outre en ce que** la composition satisfait la relation suivante :

- en relation avec l'absence de formation de phase sigma fragilisante :

$$\text{valeur } c = \text{Cr} + 1,5 \times \text{Si} + 1,5 \times \text{V} + 1,2 \times \text{Mo} < 22.$$

- 5 9. Procédé de fabrication d'une billette en alliage dont la composition est selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- 10 a) élaborer la composition sous air au four électrique,
b) l'affiner au convertisseur A.O.D.,
c) la couler en continu sous forme de blooms,
d) laminier à chaud lesdits blooms après réchauffage entre 1100 et 1200°C en billettes.

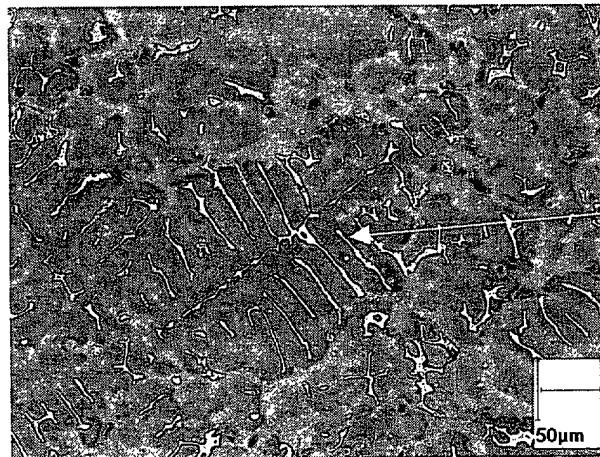
10. Procédé de fabrication de fils en alliage dont la composition est selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

- 15 e) laminier à chaud après réchauffage entre 1100 et 1200°C des billettes obtenues par le procédé selon la revendication 9, pour obtenir du fil-machine,
f) recuire ledit fil-machine,
g) le décaper,
h) le tréfiler ou l'étirer.

- 20 11. Procédé de fabrication de barres en alliage dont la composition est selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes consistant à :

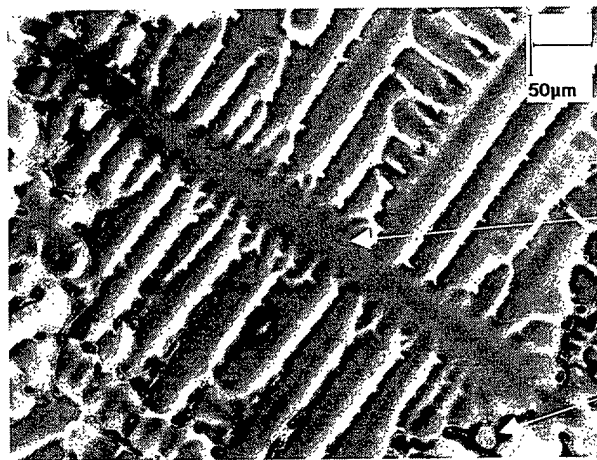
- 25 e) laminier à chaud après réchauffage entre 1100 et 1200°C des billettes obtenues par le procédé selon la revendication 9, pour obtenir des barres,
f) et recuire lesdites barres.

- 30 12. Pièce en alliage pouvant être obtenue par usinage ou formage à chaud ou à froid, ou tricotage, à partir d'une billette, d'un fil ou d'une barre obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11.



ferrite d'axe

Fig 1a



dendrite
austénitique

phases de fin de
solidification

Fig 1b

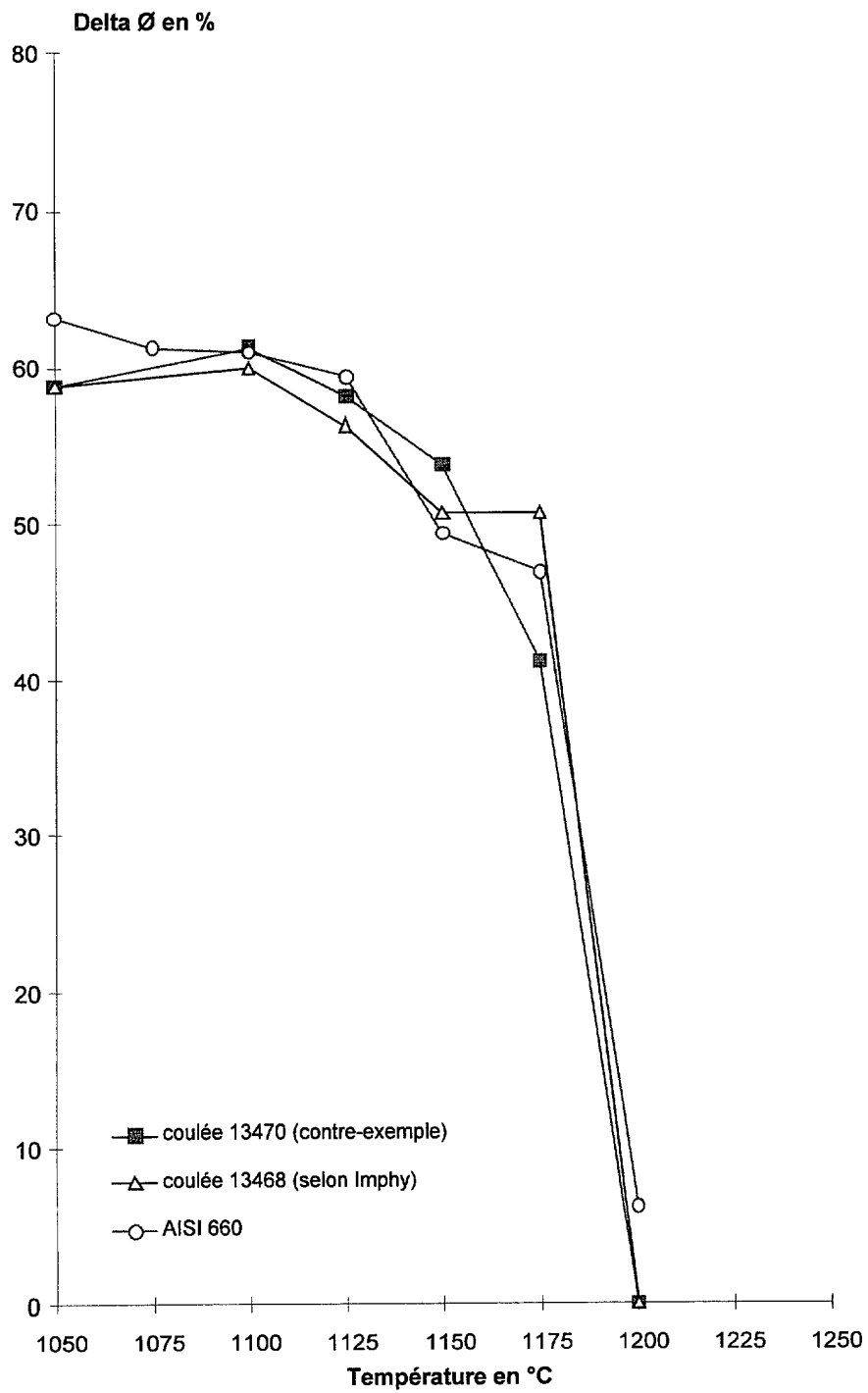
Figure 2 :

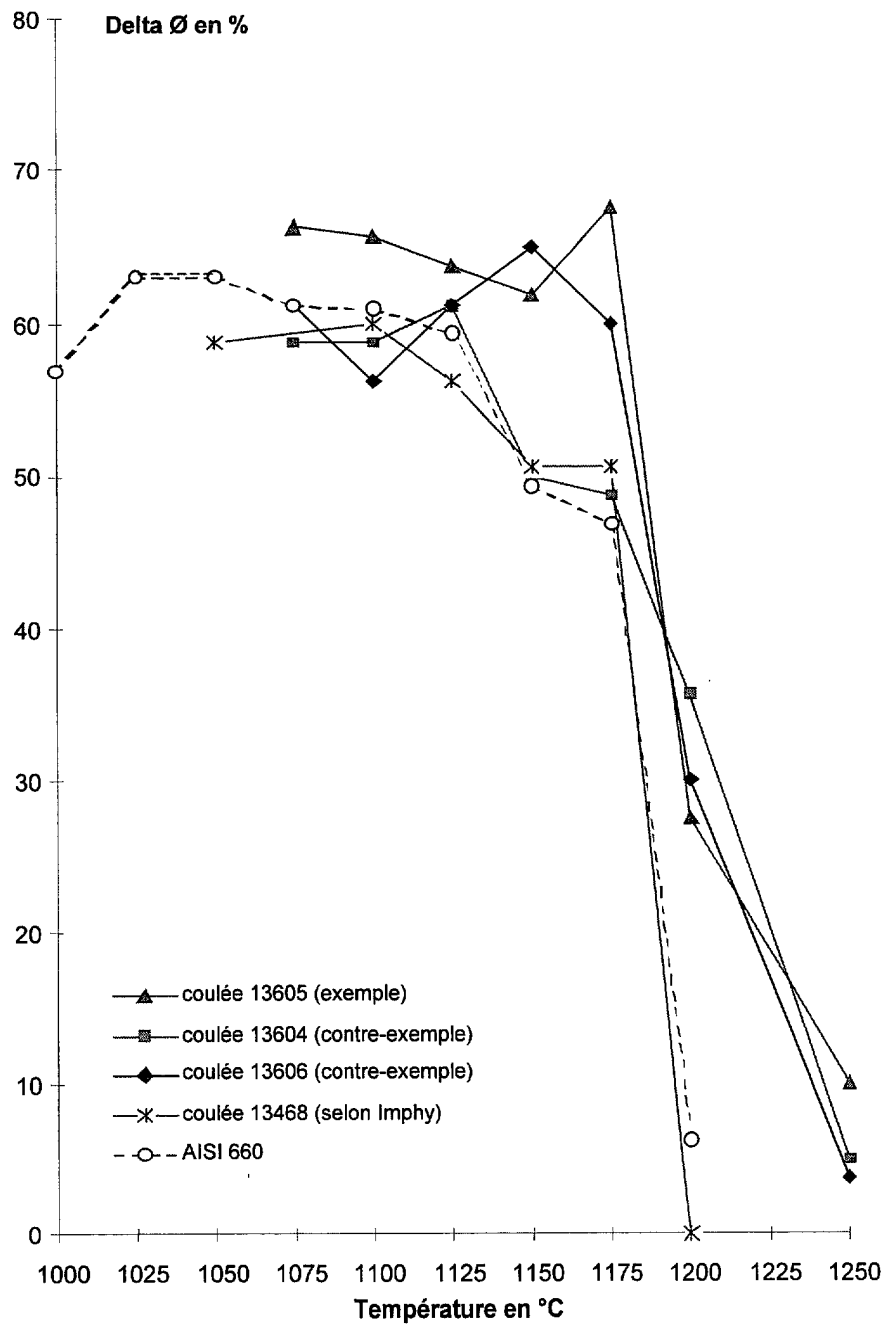
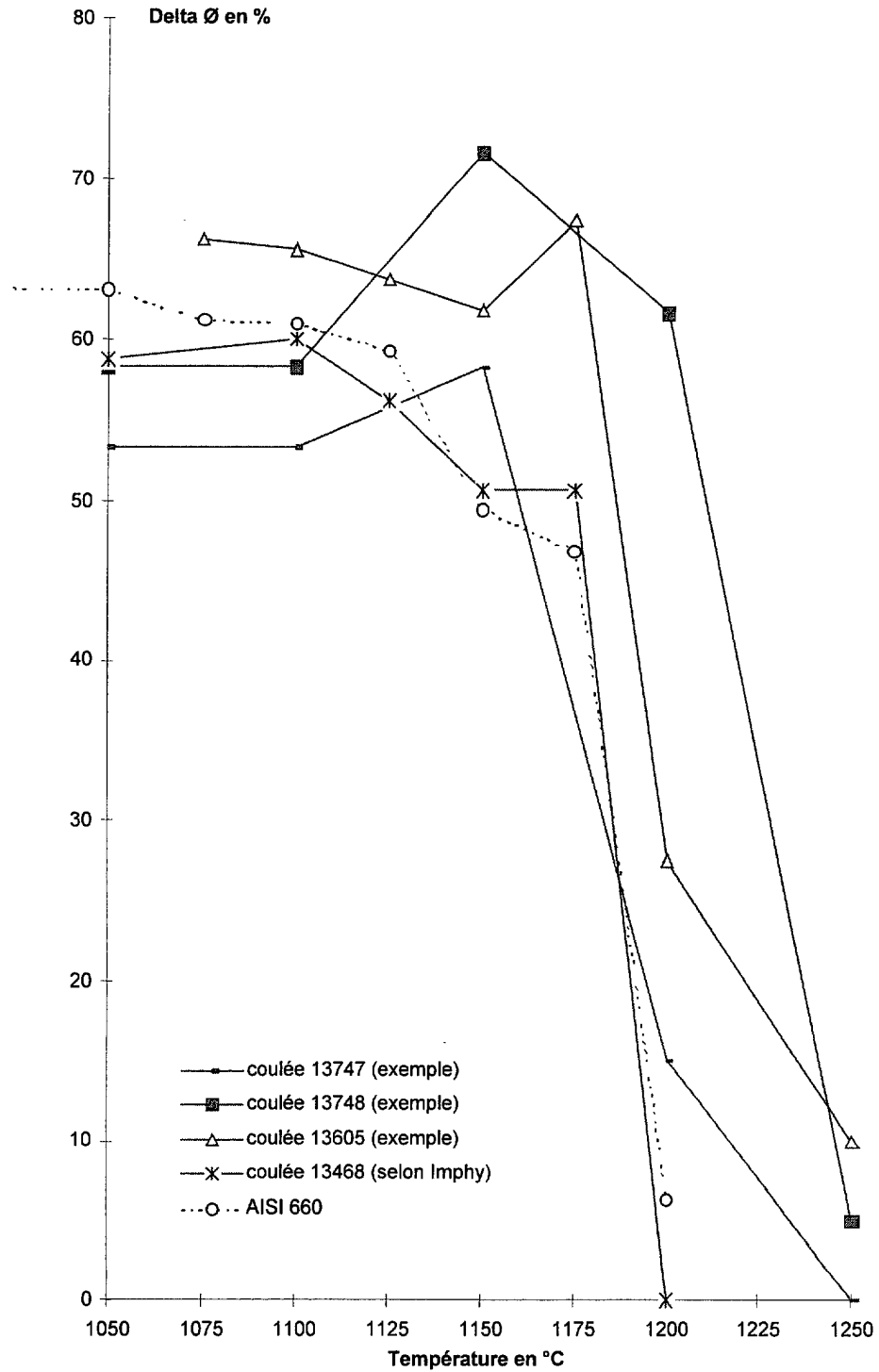
Figure 3 :

Figure 4 :



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 2531

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	GB 686 766 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC INT CO) 28 janvier 1953 (1953-01-28)	1-6, 8, 11, 12	C22C38/50
A	* revendications 1-13 *	7, 9, 10	C22C38/58
	* page 3, ligne 17 - page 7, ligne 26 *		C22C38/60
	---		C22C38/42
X	US 3 065 067 A (GEORGE AGGEN) 20 novembre 1962 (1962-11-20)	1, 2, 5, 6, 8, 12	C22C38/44
A	* revendications 1-12 *	3, 4, 7, 9-11	C22C38/46
	* colonne 1, ligne 1 - colonne 12, ligne 44 *		C21D6/00
	---		C22C38/06
X	GB 675 809 A (ELECTRIC FURNACE PRODUCTS COMP) 16 juillet 1952 (1952-07-16)	1-5, 8, 11, 12	C21D8/02
A	* revendications 1-9 *	6, 7, 9, 10	
	* page 1, ligne 1 - page 5, ligne 18 *		

X	US 3 563 729 A (KOVACH CURTIS W ET AL) 16 février 1971 (1971-02-16)	1-5, 7, 8, 11, 12	
A	* revendications 1-4 *	6, 9, 10	
	* colonne 2, ligne 35 - colonne 4, ligne 67 *		

A	US 3 865 581 A (SEKINO SHOZO ET AL) 11 février 1975 (1975-02-11)	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
	* revendications 1-3 *		C22C
	* colonne 1, ligne 1 - colonne 4, ligne 53 *		C21D

A, D	FR 2 727 982 A (IMPHY SA) 14 juin 1996 (1996-06-14)	1-12	
	* revendications 1-6 *		
	* page 1, ligne 1 - page 5, ligne 10 *		

A	US 3 201 233 A (HULL FREDERICK C) 17 août 1965 (1965-08-17)	1-12	
	* revendications 1-11 *		

	-/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		20 mars 2003	Vlassi, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 2531

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	EP 0 669 405 A (DAIDO STEEL CO LTD) 30 août 1995 (1995-08-30) * revendications 1-5 * * page 2, ligne 1 - page 7, ligne 7 * ---	1-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 153 (C-288), 27 juin 1985 (1985-06-27) -& JP 60 029453 A (HITACHI SEISAKUSHO KK), 14 février 1985 (1985-02-14) * abrégé *	1-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 208 (C-596), 16 mai 1989 (1989-05-16) -& JP 01 025919 A (HITACHI METALS LTD), 27 janvier 1989 (1989-01-27) * abrégé * -----	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 20 mars 2003	Examineur Vlassi, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 02 29 2531

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.

20-03-2003

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 686766	A	28-01-1953	AUCUN	
US 3065067	A	20-11-1962	DE 1301586 B FR 1247589 A GB 912814 A	21-08-1969 02-12-1960 12-12-1962
GB 675809	A	16-07-1952	AUCUN	
US 3563729	A	16-02-1971	ES 360825 A1	16-10-1970
US 3865581	A	11-02-1975	JP 1103393 C JP 48079120 A JP 56031345 B GB 1424232 A	16-07-1982 24-10-1973 21-07-1981 11-02-1976
FR 2727982	A	14-06-1996	FR 2727982 A1 EP 0742845 A1 FI 963149 A WO 9618750 A1 JP 9506933 T KR 215531 B1 TW 381121 B US 5753178 A	14-06-1996 20-11-1996 12-08-1996 20-06-1996 08-07-1997 16-08-1999 01-02-2000 19-05-1998
US 3201233	A	17-08-1965	FR 86607 E GB 989570 A	11-03-1966 22-04-1965
EP 0669405	A	30-08-1995	JP 7238349 A DE 69501344 D1 DE 69501344 T2 EP 0669405 A2 US 5948182 A	12-09-1995 12-02-1998 16-07-1998 30-08-1995 07-09-1999
JP 60029453	A	14-02-1985	AUCUN	
JP 01025919	A	27-01-1989	JP 2659373 B2	30-09-1997

EPO FORM P0460

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