

(19)



(11)

EP 1 818 422 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.08.2007 Bulletin 2007/33

(51) Int Cl.:

C22C 38/26 ^(2006.01)

C22C 38/22 ^(2006.01)

C22C 38/24 ^(2006.01)

C22C 38/28 ^(2006.01)

C22C 38/30 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07290039.2**

(22) Date de dépôt: **11.01.2007**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL BA HR MK YU

(72) Inventeurs:

- **Chassagne, Francis**
62400 Bethune (FR)
- **Santacreu, Pierre-Olivier**
62330 Isbergues (FR)

(30) Priorité: **09.02.2006 EP 06290231**

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie et al**

ARCELOR France

Arcelor Research Intellectual Property

5 rue Luigi Cherubini

93212 La Plaine Saint-Denis Cedex (FR)

(71) Demandeur: **UGINE & ALZ FRANCE**
93200 Saint Denis (FR)

(54) **Acier inoxydable ferritique dit a 19% de chrome stabilisé au niobium**

(57) Tôle d'acier inoxydable ferritique, dit à 19%Cr, dont la composition comprend, les teneurs étant exprimées en poids: $C \leq 0,03\%$, $Mn \leq 1\%$, $0,3 \leq Si \leq 1\%$, $S \leq 0,01\%$, $P \leq 0,04\%$, $18\% \leq Cr \leq 22\%$, $Ni \leq 0,5\%$, $Mo \leq 2,5\%$, $Cu \leq 0,5\%$, $Ti \leq 0,02\%$, $Zr \leq 0,02\%$, $Al \leq 0,02\%$, $0,2\% \leq Nb \leq 1\%$, $V \leq 0,2\%$, $N : 50,03\%$, $0,005\%$

$\leq Co \leq 0,05\%$, $Sn \leq 0,05\%$, étant entendu que : $Ti + Al + Zr \leq 0,030\%$, $Cr + 5 Si \geq 20\%$, $Mo + 3 (Nb - 7C - 7N) \geq 1,5\%$, $V + 10 Ti \geq 0,06\%$, le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration

EP 1 818 422 A1

Description

[0001] L'invention concerne un acier inoxydable ferritique, dit à 19%Cr stabilisé au niobium, et son utilisation pour des pièces soumises à des températures élevées, en particulier à plus de 950-1000°C.

[0002] Pour certaines applications telles que les pièces situées dans les parties chaudes des lignes d'échappement pour l'automobile, on recherche simultanément une bonne résistance à l'oxydation et une bonne tenue mécanique à haute température : caractéristiques mécaniques élevées, bonnes tenues au fluage et à la fatigue thermique. La tenue mécanique à haute température doit être également adaptée aux cycles thermiques associés aux phases d'accélération-décélération des moteurs. En outre, certaines parties telles que les collecteurs des gaz d'échappement requièrent une bonne formabilité à froid pour être mises en forme par pliage ou par hydroformage.

[0003] Différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques ont été proposées pour répondre aux exigences spécifiques des différentes zones de la ligne d'échappement. On a noté en particulier un développement de certaines nuances d'aciers inoxydables ferritiques : Ceci est dû à leur coût moins élevé que celui des aciers austénitiques ou réfractaires, ainsi qu'à leur meilleure tenue à l'oxydation cyclique, ce dernier point résultant d'une différence de coefficient de dilatation entre l'acier et la couche superficielle d'oxydes moindre pour les aciers ferritiques que pour les aciers austénitiques. On connaît ainsi des aciers inoxydables ferritiques à 17%Cr stabilisés avec 0,14% de titane et 0,5% de niobium (type EN 1.4509, AISI 441) Ce type de nuances n'est cependant pas adapté aux parties les plus chaudes des lignes d'échappement lorsque les températures sont supérieures à 950°C, car leur résistance au fluage est insuffisante et l'oxydation à haute température se produit de façon excessive. On connaît également des aciers inoxydables ferritiques à 14%Cr stabilisés avec 0,5% de niobium sans titane (type EN 1.4595). Ceux-ci présentent une tenue à haute température équivalente à celle des nuances précédentes, mais une meilleure aptitude à la mise en forme. Cependant la température maximale d'utilisation reste 950°C.

[0004] La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus. Elle vise en particulier à mettre à disposition un acier inoxydable ferritique qui présente une bonne tenue à chaud, c'est-à-dire une résistance élevée au fluage, à la fatigue thermique et à l'oxydation à des températures d'utilisation périodique supérieures à 950°C ainsi qu'une aptitude à la mise en forme à froid proche des nuances existantes.

[0005] Dans ce but, l'invention a pour objet une tôle d'acier inoxydable ferritique dont la composition comprend, les teneurs étant exprimées en poids : $C \leq 0,03\%$, $Mn \leq 1\%$, $0,3 \leq Si \leq 1\%$, $S \leq 0,01\%$, $P \leq 0,04\%$, $18\% \leq Cr \leq 22\%$, $Ni \leq 0,5\%$, $Mo \leq 2,5\%$, $Cu \leq 0,5\%$, $Ti \leq 0,02\%$, $Zr \leq 0,02\%$, $Al \leq 0,02\%$, $0,2\% \leq Nb \leq 1\%$, $V \leq 0,2\%$, $N \leq 0,03\%$, $0,005\% \leq Co \leq 0,05\%$, $Sn \leq 0,05\%$, le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration, les teneurs en titane, aluminium et en zirconium satisfaisant à la relation : $Ti + Al + Zr \leq 0,030\%$, les teneurs en silicium et chrome satisfaisant à la relation : $Cr + 5 Si \geq 20\%$, les teneurs en niobium, carbone, azote et molybdène satisfaisant à la relation : $Mo + 3 (Nb - 7C - 7N) \geq 1,5\%$, les teneurs en titane et en vanadium satisfaisant à la relation : $V + 10 Ti \geq 0,06\%$.

[0006] Préférentiellement, la tôle d'acier contient une précipitation intergranulaire comprenant au moins 80% de composés Fe_2Nb_3 cubiques.

[0007] Préférentiellement encore, la fraction linéaire f de joints de grains ferritiques présentant une précipitation de composés Fe_2Nb_3 cubiques, est supérieure ou égale à 5%.

[0008] Selon un mode préféré, la structure est entièrement recristallisée et la taille moyenne de grain ferritique de l'acier est comprise entre 10 et 60 micromètres.

[0009] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une tôle d'acier inoxydable ferritique, selon lequel :

- on approvisionne un acier de composition ci-dessus,
- on procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier,
- on porte le demi-produit à une température supérieure à 1000°C,
- on lamine à chaud le demi-produit de façon à obtenir une tôle laminée à chaud,
- on lamine à froid la tôle, puis
- on recuit la tôle laminée à froid à une température T_R comprise entre 1030 et 1130°C et pendant une durée t_R comprise entre 10 secondes et 3 minutes.

[0010] Les paramètres T_R et t_R sont choisis de telle sorte que l'on obtient une structure complètement recristallisée avec une taille de grain comprise entre 10 et 60 micromètres.

[0011] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce selon lequel on approvisionne une tôle d'acier inoxydable ferritique fabriquée selon le procédé ci-dessus, on forme la tôle pour obtenir une pièce, puis on soumet la pièce à un ou plusieurs cycles thermiques dans un domaine de températures comprises entre 650 et 1050°C pendant une durée cumulée supérieure à 30 minutes.

[0012] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une tôle d'acier selon les caractéristiques décrites ci-dessus, ou fabriquée par le procédé décrit ci-dessus, pour la fabrication de pièces soumises à une température d'utilisation

périodique supérieure à 950°C, et notamment de collecteurs d'échappement de gaz de combustion dans le domaine automobile, de brûleurs, d'échangeurs à chaleur, d'enveloppes de turbocompresseurs, ou de chaudières.

[0013] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description ci-dessous donnée à titre d'exemple et faite en référence aux figures jointes suivantes :

La figure 1 définit schématiquement la fraction linéaire f de joints de grains ferritiques comportant une précipitation de Fe_2Nb_3 cubiques.

- La figure 2 présente l'influence de la fraction f sur le comportement en fluage.

- La figure 3 présente une observation en Microscopie Electronique en Transmission de précipités cubiques Fe_2Nb_3 dans une tôle laminée à froid et recuite d'un acier selon l'invention, après traitement de 100h à 1000°C.

- Les figures 4 et 5 présentent respectivement des clichés de diffraction électronique et des clichés théoriques selon l'axe de zone de ces précipités Fe_2Nb_3 .

- La figure 6 présente une observation en Microscopie Electronique en Transmission de précipités hexagonaux Fe_2Nb dans une tôle laminée à froid et recuite d'un acier de référence, après traitement de 100h à 1000°C.

- Les figures 7 et 8 présentent respectivement des clichés de diffraction électronique et des clichés théoriques selon l'axe de zone de ces précipités Fe_2Nb .

[0014] En ce qui concerne la composition chimique de l'acier, le carbone augmente les caractéristiques mécaniques à haute température, en particulier la résistance au fluage. Cependant, en raison de sa solubilité très faible dans la ferrite, le carbone tend à précipiter sous forme de carbures M_{23}C_6 ou M_7C_3 à une température inférieure à 900°C environ. Cette précipitation généralement située aux joints de grains peut conduire à un appauvrissement en chrome au voisinage de ces joints et donc à une sensibilisation à la corrosion intergranulaire. Cette sensibilisation peut se rencontrer en particulier dans les Zones Affectées par la Chaleur en soudage qui ont été réchauffées à très haute température. La teneur en carbone doit donc être limitée à 0,03% pour obtenir une résistance satisfaisante à la corrosion intergranulaire ainsi que pour ne pas diminuer la formabilité. De plus, la teneur en carbone doit satisfaire à une relation avec le molybdène, le niobium et l'azote, comme il sera expliqué plus loin.

[0015] Le manganèse accroît les caractéristiques mécaniques. Au delà de 1 % en poids, la cinétique d'oxydation à chaud devient cependant trop rapide et une couche d'oxyde moins compacte se développe, formée de spinelle avec de la chromine.

[0016] Comme le chrome, le silicium est un élément très efficace pour accroître la résistance à l'oxydation lors de cycles thermiques. Pour assurer ce rôle, une teneur minimale de 0,3% en poids est nécessaire. Les inventeurs ont également mis en évidence que les teneurs pondérales en chrome et en silicium devaient obéir à la relation : $\text{Cr} + 5 \text{ Si} \geq 20\%$, de façon à obtenir une bonne résistance à l'oxydation cyclique à 1000°C.

[0017] Cependant, pour ne pas diminuer l'aptitude au laminage à chaud et la mise en forme à froid, la teneur en silicium doit être limitée à 1% en poids.

[0018] Le soufre et le phosphore sont des impuretés qui diminuent la ductilité à chaud et la formabilité. Le phosphore ségrège facilement aux joints de grains et diminue leur cohésion. A ce titre, les teneurs en soufre et phosphore doivent être respectivement inférieures ou égales à 0,01 et 0,04% en poids.

[0019] Le chrome est un élément essentiel pour la stabilisation de la phase ferritique et pour accroître la résistance à l'oxydation. En liaison avec les autres éléments de la composition, sa teneur minimale doit être supérieure ou égale à 18% afin d'obtenir une structure ferritique à toute température et d'obtenir une bonne résistance à l'oxydation cyclique. Sa teneur maximale ne doit pas cependant excéder 22% sous peine d'augmenter excessivement la résistance mécanique à l'ambiante et de diminuer consécutivement l'aptitude à la mise en forme.

[0020] Le nickel est un élément gammagène qui augmente la ductilité de l'acier. Afin de conserver une structure monophasée ferritique, sa teneur doit être inférieure ou égale à 0,5% en poids.

[0021] Le molybdène accroît non seulement la résistance à haute température mais aussi la résistance à l'oxydation. Cependant, au delà de 2,5% en poids de Mo, la limite d'élasticité et la résistance à température ambiante sont accrues de façon excessive, la ductilité et l'aptitude à la mise en forme diminuent. Comme on le verra plus loin, le molybdène doit également satisfaire à une relation conjointement avec le niobium, le carbone et l'azote, pour obtenir une résistance mécanique et une résistance au fluage satisfaisantes à 1000°C ainsi qu'une résistance à la fatigue thermique entre 100°C et 1000°C.

[0022] Le cuivre a un effet durcissant à chaud. En quantité excessive, il diminue cependant la ductilité lors du laminage à chaud. A ce titre, la teneur en cuivre doit donc être inférieure ou égale à 0,5% en poids.

[0023] Les inventeurs ont mis en évidence que les teneurs en titane, en aluminium et en zirconium doivent être conjointement limitées afin d'obtenir une précipitation plus intense de Fe_2Nb_3 cubiques : cette précipitation de composés intermétalliques intervenant à haute température, permet d'obtenir une bonne tenue à l'oxydation cyclique et au fluage à 1000°C. Dans ce but, les teneurs pondérales en Ti, Zr, Al, doivent être limitées à 0,02% chacune, et la somme de leurs teneurs doit être telle que : $\text{Ti} + \text{Al} + \text{Zr} \leq 0,030\%$. Dans le cas contraire, le niobium précipite, non pas sous forme de

Fe_2Nb_3 , mais à partir de 650°C sous forme de composés Fe_2Nb , moins efficaces pour résister au fluage.

[0024] Le niobium est un élément important de l'invention. Usuellement, cet élément peut être utilisé comme élément stabilisant dans les aciers inoxydables ferritiques : en effet, le phénomène de sensibilisation mentionné ci-dessus peut être évité par l'addition d'éléments formant des carbures ou des carbonitrides très stables thermiquement. De cette façon, on réduit le plus possible le carbone et l'azote en solution et on évite ainsi une précipitation ultérieure de carbures et de nitrures de chrome. Le niobium (ainsi que le titane et, dans une moindre mesure, le zirconium et le vanadium) fixe donc de façon stable le carbone et l'azote.

[0025] Mais le niobium se combine également avec le fer pour former certains composés intermétalliques dans l'intervalle 650°C-1050°C : les inventeurs ont mis en évidence qu'une précipitation intergranulaire de Fe_2Nb_3 cubique intervenant à haute température pouvait être mise à profit pour augmenter les propriétés mécaniques à chaud. Ceci nécessite cependant les conditions suivantes :

Si la teneur en Nb total de l'acier est inférieure à 0,2%, l'acier est insuffisamment stabilisé et la quantité de Fe_2Nb_3 précipité est insuffisante pour obtenir les propriétés visées à haute température.

[0026] Pour obtenir cette précipitation favorable du niobium, les inventeurs ont également mis en évidence l'importance de la teneur en niobium effectif, désignée par ΔNb : le niobium effectif désigne la quantité de niobium en solution solide disponible pour précipiter avec le fer, en faisant l'hypothèse que le carbone et l'azote ont totalement précipité avec le niobium sous forme de carbonitrides NbCN . Dans ces conditions : $\Delta\text{Nb} = \text{Nb} - 7\text{C} - 7\text{N}$

[0027] Pour garantir une résistance mécanique et une résistance au fluage à 1000°C satisfaisantes, ainsi qu'une résistance à la fatigue thermique entre 100°C et 1000°C, les inventeurs ont mis en évidence que les teneurs en Mo et en ΔNb devaient excéder une valeur particulière de façon que :

$$\text{Mo} + 3 \Delta\text{Nb} = \text{Mo} + 3(\text{Nb} - 7\text{C} - 7\text{N}) \geq 1,5\%.$$

[0028] Cependant, il convient par ailleurs de limiter les additions de niobium : Lorsque la teneur en niobium est supérieure à 1% en poids, le durcissement obtenu est trop important, l'acier est moins facilement déformable et la recristallisation après laminage à froid est plus difficile.

[0029] Le vanadium est un élément qui augmente la résistance à haute température. Afin d'assurer une adhérence satisfaisante de la couche d'oxyde formée lors de l'utilisation à haute température et de garantir une bonne tenue à l'oxydation, les inventeurs ont mis en évidence que les teneurs en titane et vanadium doivent satisfaire à la relation : $\text{V} + 10 \text{Ti} \geq 0,06\%$. Il convient cependant de limiter la teneur en vanadium à 0,2% pour ne pas diminuer la formabilité.

[0030] Comme le carbone, l'azote augmente les caractéristiques mécaniques. Cependant, l'azote tend à précipiter aux joints de grains sous forme de nitrures, réduisant ainsi la résistance à la corrosion. Afin de limiter les problèmes de sensibilisation, la teneur en azote doit être inférieure ou égale à 0,03%.

[0031] Le cobalt est un élément durcissant à chaud mais qui dégrade la formabilité :

A cet effet sa teneur doit être comprise entre 0,005% et 0,05% en poids.

Afin d'éviter les problèmes de forgeabilité à chaud, la teneur en étain doit être inférieure ou égale à 0,05%.

[0032] Selon l'invention, la taille moyenne de grain de l'acier dans l'état de livraison est comprise entre 10 et 60 micromètres, la précipitation ultérieure de composés intermétalliques permettant aussi de stabiliser la taille de grain lors de l'utilisation. Une taille de grain inférieure à 10 micromètres a un effet néfaste sur le fluage intergranulaire. Une taille de grain supérieure à 60 micromètres va conduire à l'apparition d'irrégularités de surface inesthétiques, ou « peau d'orange », lors de la mise en forme à la température ambiante.

[0033] Les aciers selon l'invention comportent une précipitation intergranulaire de composés Fe_2Nb_3 de structure cubique, après un traitement thermique compris entre 650°C et 1050°C pendant un temps supérieur à 30 minutes. Selon l'invention, les précipités Fe_2Nb_3 sont très majoritaires parmi les précipités intergranulaires, c'est-à-dire représentent plus de 80% de la population intergranulaire. La nature et la répartition de ces précipités sont très favorables pour résister au fluage, en comparaison de précipités Fe_2Nb , ou phases de Laves. Les composés Fe_2Nb qui précipitent sous forme intra- ou intergranulaire ne sont stables que jusqu'à 950°C, contrairement aux précipités Fe_2Nb_3 stables jusqu'à 1050°C.

[0034] Selon l'invention, la structure de l'acier dans l'état de livraison est totalement recristallisée : de la sorte, la précipitation ultérieure des composés Fe_2Nb_3 intervient de façon très homogène.

[0035] Les inventeurs ont mis en évidence que l'efficacité des composés Fe_2Nb_3 cubiques était particulièrement accrue lorsque la fraction linéaire de joints de grains ferritiques qui présentaient une précipitation de ces composés,

était supérieure ou égale à 5%. La définition de cette fraction linéaire f est donnée à la figure 1 : Si l'on considère un grain particulier dont le contour est limité par des joints de grains successifs de longueur $L_1, L_2, \dots, L_i$, les observations en microscopie électronique montrent que ce grain peut comporter des précipités Fe_2Nb_3 le long des joints sur une longueur $d_1, \dots, d_i, \dots$. En considérant une surface (S) statistiquement représentative de la microstructure, par exemple composée de plus de 50 grains, on définit la fraction linéaire comportant des précipités de Fe_2Nb_3 par l'expression f :

$$f = \frac{\sum_{(S)} d_i}{\sum_{(S)} L_i}$$

$$\sum_{(S)} d_i$$

désigne la longueur totale des joints de grains comportant des précipités Fe_2Nb_3 , relativement à la surface (S) considérée.

$$\sum_{(S)} L_i$$

représente la longueur totale des joints de grains relativement à la surface (S) considérée.

[0036] L'expression f traduit donc le taux de recouvrement des joints de grains ferritiques par une précipitation de Fe_2Nb_3 cubiques. Les inventeurs ont mis en évidence, comme le présente la figure 2, que la résistance au fluage lors d'un essai dit « sag-test », était très nettement améliorée lorsque la fraction linéaire de précipités Fe_2Nb_3 cubiques était supérieure ou égale à 5% : dans ces conditions, ces précipités jouent un rôle très efficace d'ancrage des joints et ralentissent le fluage.

[0037] La mise en oeuvre du procédé de fabrication d'une tôle d'acier inoxydable ferritique selon l'invention pourra notamment être la suivante :

- On approvisionne un acier de composition selon l'invention
- On procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier. Cette coulée peut être réalisée en lingot ou encore sous forme de brame produite par coulée continue (épaisseur allant généralement de quelques dizaines de millimètres pour les brames minces à quelques centaines de millimètres pour les brames classiques) ou de bandes minces entre cylindres d'acier contrarotatifs. Les demi-produits coulés sont tout d'abord portés à une température supérieure à 1000°C pour atteindre en tout point une température favorable aux déformations élevées que va subir l'acier lors du laminage à chaud.

[0038] On décape puis on lamine ensuite la tôle dans les conditions usuelles, en appliquant par exemple un taux de réduction de 30 à 90%. On recuit ensuite la tôle laminée à froid à une température T_R et pendant une durée t_R .

[0039] Ces paramètres T_R et t_R sont choisis de telle sorte que l'on obtienne une recristallisation complète avec une taille moyenne de grain ferritique comprise entre 10 et 60 micromètres. Un accroissement de T_R et de t_R augmente le taux de recristallisation ainsi que la taille moyenne de grain. Une température T_R comprise entre 1030 et 1130°C et un temps t_R compris entre 10 secondes et 3 minutes permettent d'obtenir simultanément une recristallisation complète et une taille moyenne de grain ferritique comprise entre 10 et 60 micromètres.

[0040] A ce stade, la tôle d'acier est à l'état de livraison. Une pièce peut être alors fabriquée à partir de cette tôle d'acier en mettant en oeuvre des modes usuels de déformation, tels qu'emboutissage, hydroformage ou pliage. Lorsque l'on met en oeuvre la tôle d'acier à l'état de livraison avec une taille de grain ferritique comprise entre 10 et 60 micromètres, celle-ci présente simultanément une bonne résistance à la formation d'irrégularités de surface lors d'une mise en forme à froid et une bonne résistance au fluage lors de son utilisation à haute température.

[0041] Lors de la mise en service ultérieure de la pièce, un ou plusieurs cycles thermiques dans un domaine de températures comprises entre 650 et 1050°C pendant une durée cumulée supérieure à 30 minutes, conduisent à une précipitation de Fe_2Nb_3 et un accroissement de la résistance au fluage.

[0042] Cette résistance est particulièrement élevée lorsque la fraction linéaire f de joints de grains ferritiques com-

EP 1 818 422 A1

portant une précipitation des composés Fe_2Nb_3 est supérieure ou égale à 5%.

Exemple :

5 **[0043]** A titre d'exemple non limitatif, les résultats suivants vont montrer les caractéristiques avantageuses conférées par l'invention.

10 **[0044]** On a élaboré des aciers dont la composition exprimée en pourcentage pondéral, figure au tableau 1 ci-dessous. Outre les aciers I1 à I4 selon l'invention, on a indiqué à titre de comparaison la composition d'aciers de référence R1 à R6. On a également porté au tableau 2, la valeur des expressions : $\text{Ti} + \text{Al} + \text{Zr}$, $\text{Cr} + 5 \text{ Si}$, $\text{Mo} + 3 (\text{Nb} - 7\text{C} - 7\text{N})$, $\text{V} + 10 \text{ Ti}$, pour chacune des compositions ci-dessus.

[0045] Après coulée, ces aciers ont été réchauffés à une température supérieure à 1000°C , laminés à chaud jusqu'à une épaisseur de 3mm, décapés puis laminés à froid jusqu'à une épaisseur de 1,5mm. Les tôles d'acier ont été ensuite recuites à une température de 1100°C pendant une durée de 30 secondes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 1 : Compositions d'aciers (% poids).

	Acier	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Zr	Al	Nb	V	N	Co	Sn
Invention	I1	0,01 6	0,29 0	0,81 4	0,00 3	0,024	19,098	0,077	2,015	0,04	0,005	0,001	0,006	0,495	0,1	0,018	0,02	0,004
	I2	0,01 6	0,29 3	0,83 1	0,00 1	0,015	19,070	0,073	2,010	0,04	0,006	0,001	0,006	0,700	0,1	0,019	0,02	0,004
	I3	0,01 6	0,28 1	0,81 4	0,00 1	0,017	19,040	0,136	0,978	0,04	0,006	0,001	0,006	0,482	0,1	0,019	0,02	0,004
	I4	0,01 7	0,28 9	0,81 0	0,00 2	0,019	21,010	0,154	2,021	0,04	0,006	0,001	0,006	0,484	0,1	0,018	0,02	0,004
Référénc e	R1	0,01 6	0,29 3	0,82 3	0,00 1	0,014	19,050	0,158	2,015	0,04	0,002	0,001	0,006	0,540	0,02	0,018	0,02	0,004
	R2	0,01 6	0,27 2	0,85 0	0,00 1	0,019	19,100	0,161	2,015	0,04	0,001	0,001	0,006	0,520	0,001	0,018	0,02	0,004
	R3	0,01 9	0,29 4	0,82 9	0,00 3	0,020	19,050	0,154	2,022	0,04	0,160	0,001	0,006	0,519	0,1	0,024	0,02	0,004
	R4	0,01 6	0,29 6	0,82 3	0,00 1	0,019	19,010	0,087	2,024	0,04	0,006	0,100	0,006	0,513	0,1	0,019	0,02	0,004
	R5	0,02 5	0,50 0	0,50 0	0,00 2	0,021	17,750	0,124	0,036	0,04	0,130	0,001	0,006	0,560	0,1	0,016	0,02	0,004
	R6	0,01	0,20 0	0,50 0	0,00 1	0,028	14,500	0,095	0,002	0,04	0,020	0,001	0,006	0,400	0,1	0,013	0,02	0,004
I= Selon l'invention. R= référence Valeurs soulignées : non conformes à l'invention																		

Tableau 2 : Valeur des expressions : Ti + Al + Zr, Cr + 5 Si,

	Acier	Ti+Al+Zr (%)	Mo+3(Nb-7C-7N) (%)	Cr+5xSi (%)	V+10Ti (%)
Invention	I1	0,012	2,782	23,168	0,150
	I2	0,013	3,396	23,225	0,160
	I3	0,013	1,700	23,110	0,160
	I4	0,013	2,755	25,060	0,160
Référence	R1	0,009	2,921	23,165	<u>0,040</u>
	R2	0,008	2,855	23,350	<u>0,011</u>
	R3	<u>0,167</u>	2,674	23,195	1,700
	R4	<u>0,112</u>	2,839	23,125	0,160
	R5	<u>0,137</u>	<u>0,855</u>	20,250	1,400
	R6	0,027	<u>0,725</u>	<u>17,000</u>	0,300
Mo+3 (Nb- 7C- 7N), V +10 Ti, pour les compositions du tableau 1. Valeurs soulignées : non conformes à l'invention					

[0046] Le tableau 3 présente le résultat d'un certain nombre d'essais effectués à hautes températures sur ces aciers ou d'observations réalisées après ces cycles à hautes températures. Ces essais sont destinés à apprécier le comportement mécanique, particulièrement dans des conditions d'utilisation à température supérieure ou égale à 950°C :

- après avoir soumis les tôles d'aciers à une température de 1000°C pendant une durée de 100h, on a examiné l'état de précipitation par Microscopie Electronique en Transmission. Des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) ont été effectuées pour déterminer les éléments composant ces précipités. Des clichés de diffraction électronique (figure 4) ont été comparés à des clichés théoriques selon l'axe de zone (figure 5)
- On a effectué des essais de traction mécanique à 950°C et 1000°C selon la norme ASTM E21-92, et mesuré la résistance mécanique R_m . La tenue mécanique à chaud est considérée comme insuffisante lorsque R_m est inférieure à 18 MPa à 950°C ou lorsque R_m est inférieure à 10MPa à 1000°C.
- La résistance à la fatigue thermique a été évaluée grâce un test consistant à soumettre une éprouvette bridée de 1,5mm d'épaisseur à un cyclage thermique dont les températures minimale et maximale sont égales à 100°C et 1000°C. On mesure le nombre de cycles jusqu'à rupture. Le résultat est jugé satisfaisant lorsque le nombre de cycles à rupture dépasse 3500.
- La tenue au fluage a été mesurée au moyen d'un essai, dit « sag test » : un échantillon de 1,5mm d'épaisseur posé sur deux appuis ponctuels écartés de 200 mm est porté à 1000°C. On mesure la flèche après 100 h de maintien en température. Le résultat est considéré comme non satisfaisant lorsque la flèche excède 10 mm.
- La résistance à l'oxydation cyclique a été mesurée par la perte de masse, après enlèvement de l'oxyde, d'une éprouvette après 600 cycles entre la température ambiante et 1000°C, le cycle comprenant un temps de maintien de 20 minutes à 1000°C pour une durée totale de cycle de 30min. Le résultat est insuffisant lorsque la perte de masse est supérieure à 40 g/cm².

Tableau 3 : Résultats d'observations ou d'essais effectués sur les aciers du tableau 1

	Acier	Présence intergranulaire de Fe ₂ Nb ₃ cubiques > 80%	Résistance fatigue mécanique R _m à 950 °C et 1000 °C	Résistance à la thermique entre 100 °C et 1000 °C	Tenue au fluage à 1000 °C-100h	Résistance à l'oxydation cyclique à 1000 °C
Invention	I1	○	○	○	○	○
	I2	○	○	○	○	○
	I3	○	○	○	○	○
	I4	○	○	○	○	○
Référence	R1	○	○	●	○	●
	R2	○	○	●	○	●
	R3	●	○	○	●	●
	R4	●	○	○	●	●
	R5	●	●	●	●	●
	R6	○	●	●	●	●
○ : Résultats satisfaisants ● : Résultats non satisfaisants						

[0047] Dans les aciers selon l'invention, le recristallisation est complète et la taille moyenne de grain ferritique est comprise entre 10 et 60 micromètres.

[0048] La figure 3 annexée illustre les précipités observés après essais de fluage à 1000 °C dans les coulées I1, I2, I3 et I4 selon l'invention. On note la présence de précipités intra- et surtout intergranulaires, recouvrant une grande partie des joints de grains ferritiques. Des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) révèlent que plus de 80% de ces précipités sont constitués de niobium et de fer, de stoechiométrie Fe₂Nb₃, et qu'ils ne contiennent ni carbone et ni azote. Afin d'identifier ces précipités, des clichés de diffraction électronique (figure 4) ont été comparés à des clichés théoriques selon l'axe de zone (figure 5): ces précipités sont des composés intermétalliques Fe₂Nb₃ cubiques, dont le paramètre de maille est a=1,13 nanomètre.

[0049] Par comparaison, la figure 6 présente des précipités observés dans les aciers de référence R3, R4 et R5. Le taux de recouvrement des joints de grains ferritiques par ces précipités est très faible après essais de fluage à 1000 °C. Des clichés expérimentaux de diffraction électronique et les clichés théoriques selon l'axe de zone de ces précipités sont portés respectivement aux figures 7 et 8. L'analyse EDS et les examens de diffraction révèlent qu'il s'agit de précipités de Fe₂Nb, ou phase de Laves, de réseau hexagonal.

[0050] Les aciers I1 à I4 selon l'invention combinent de bonnes propriétés mécaniques à chaud : résistance mécanique, résistance au fluage, à la fatigue thermique et à l'oxydation cyclique.

[0051] Les aciers R1 et R2 présentent une combinaison de titane et de vanadium insuffisante : les résistances à l'oxydation cyclique et à la fatigue thermique ne sont pas satisfaisantes en raison du manque d'adhésion des couches d'oxydes avec l'acier substrat.

[0052] Dans les aciers R3, R4 et R5 de référence, les teneurs en Ti ou en Zr, en Ti+Al+Zr sont excessives, ce qui ne permet pas la précipitation du niobium sous forme de Fe₂Nb₃ : c'est au contraire Fe₂Nb qui précipite vers 650-800 °C lors de l'utilisation à haute température. Ces précipités relativement grossiers, présents en faible quantité aux joints de grains et totalement remis en solution à des températures supérieures à 950 °C, sont peu efficaces pour améliorer la tenue au fluage. Par comparaison, les précipités Fe₂Nb₃ des aciers selon l'invention sont plus stables, même au delà de 950 °C. Corrélativement la tenue au fluage et la résistance à l'oxydation cyclique des aciers R3 à R5 sont insuffisantes.

[0053] L'acier R5 a également une teneur excessive en titane et une combinaison (Ti+Al+Zr) non satisfaisante. De plus, sa combinaison : Mo+3ΔNb, est insuffisante. En conséquence, l'acier ne présente pas de propriétés mécaniques satisfaisantes à haute température, en particulier de fluage.

[0054] L'acier R6 présente une teneur insuffisante en chrome ainsi que des combinaisons : Mo+3ΔNb, Cr+5%Si insuffisantes. En dépit de la présence de composés Fe₂Nb₃, les propriétés de résistance à l'oxydation et les propriétés mécaniques à haute température sont insuffisantes.

[0055] Les aciers selon l'invention seront utilisés avec profit pour la fabrication de pièces soumises à une température

d'utilisation périodique supérieure à 950°C, et notamment de collecteurs d'échappement de gaz de combustion dans le domaine automobile, de brûleurs, d'échangeurs à chaleur ou d'enveloppes de turbocompresseurs, de chaudières.

5 **Revendications**

1. Tôle d'acier inoxydable ferritique dont la composition comprend, les teneurs étant exprimées en poids :

10

$$C \leq 0,03\%$$

15

$$Mn \leq 1\%$$

$$0,3 \leq Si \leq 1\%$$

20

$$S \leq 0,01\%$$

25

$$P \leq 0,04\%$$

30

$$18\% \leq Cr \leq 22\%$$

35

$$Ni \leq 0,5\%$$

$$Mo \leq 2,5\%$$

40

$$Cu \leq 0,5\%$$

45

$$Ti \leq 0,02\%$$

$$Zr \leq 0,02\%$$

50

$$Al \leq 0,02\%$$

55

$$0,2\% \leq Nb \leq 1\%$$

$$V \leq 0,2\%$$

$$N \leq 0,03\%$$

$$0,005\% \leq Co \leq 0,05\%$$

$$Sn \leq 0,05\%,$$

étant entendu que :

$$Ti + Al + Zr \leq 0,030\%$$

$$Cr + 5 Si \geq 20\%$$

$$Mo + 3 (Nb - 7C - 7N) \geq 1,5\%$$

$$V + 10 Ti \geq 0,06\%,$$

le reste de la composition étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration

2. Tôle d'acier selon la revendication 1 **caractérisée en ce qu'**elle contient une précipitation intergranulaire comprenant au moins 80% de composés Fe_2Nb_3 cubiques
3. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la fraction linéaire f de joints de grains ferritiques présentant une précipitation de composés Fe_2Nb_3 cubiques, est supérieure ou égale à 5%
4. Tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dont la structure est entièrement recristallisée et la taille moyenne de grain ferritique est comprise entre 10 et 60 micromètres
5. Procédé de fabrication d'une tôle d'acier inoxydable ferritique, selon lequel :
 - on approvisionne un acier de composition selon la revendication 1,
 - on procède à la coulée d'un demi-produit à partir de cet acier
 - on porte ledit demi-produit à une température supérieure à 1000°C,
 - on lamine à chaud ledit demi-produit de façon à obtenir une tôle laminée à chaud,
 - on lamine à froid ladite tôle, puis
 - on recuit ladite tôle laminée à froid à une température T_R comprise entre 1030 et 1130°C et pendant une durée t_R comprise entre 10 secondes et 3 minutes, pour obtenir une structure complètement recristallisée avec une taille de grain ferritique comprise entre 10 et 60 micromètres.
6. Procédé de fabrication d'une pièce selon lequel on approvisionne une tôle d'acier inoxydable ferritique fabriquée selon la revendication 5, puis

EP 1 818 422 A1

- on forme ladite tôle pour obtenir une pièce, puis
- on soumet ladite pièce à un ou plusieurs cycles thermiques dans un domaine de températures comprises entre 650 et 1050°C pendant une durée cumulée supérieure à 30 minutes.

- 5 7. Utilisation de la tôle d'acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ou fabriquée par un procédé selon la revendication 5 pour la fabrication de pièces soumises à une température d'utilisation périodique supérieure à 950°C, et notamment de collecteurs d'échappement de gaz de combustion dans le domaine automobile, de brûleurs, d'échangeurs à chaleur, d'enveloppes de turbocompresseurs, de chaudières.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

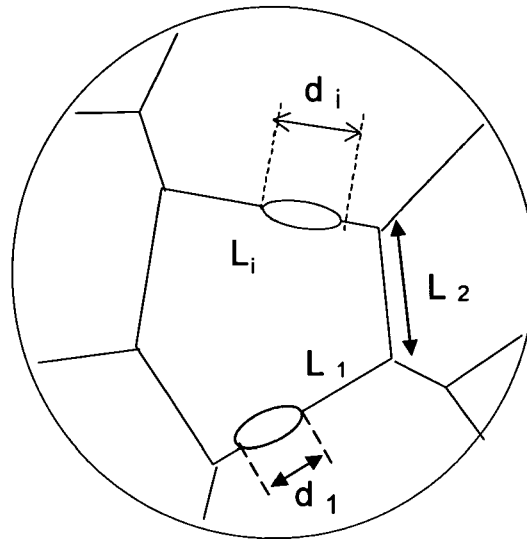


Figure 1

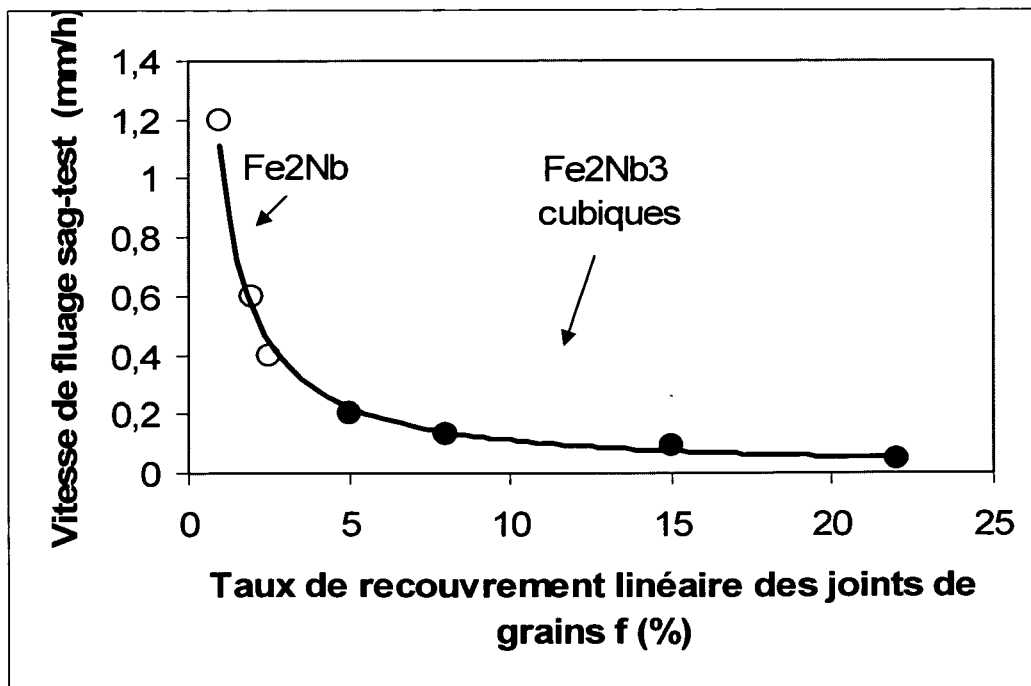


Figure 2

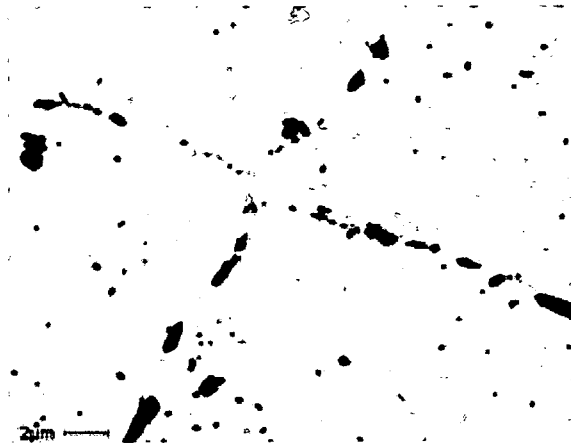


Figure 3

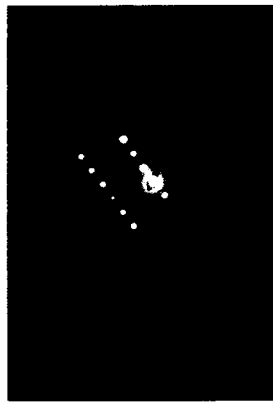
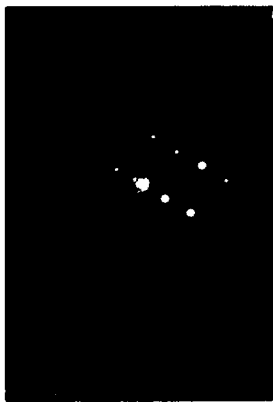
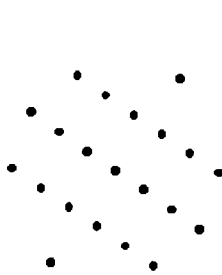
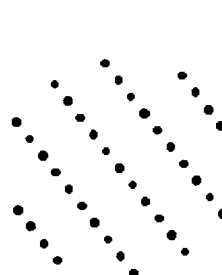


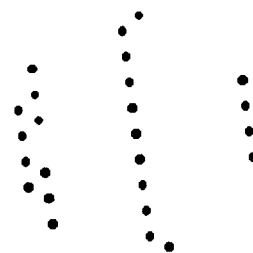
Figure 4



[1-1-3]



[-1 2 3]



[5 7 0]

Figure 5

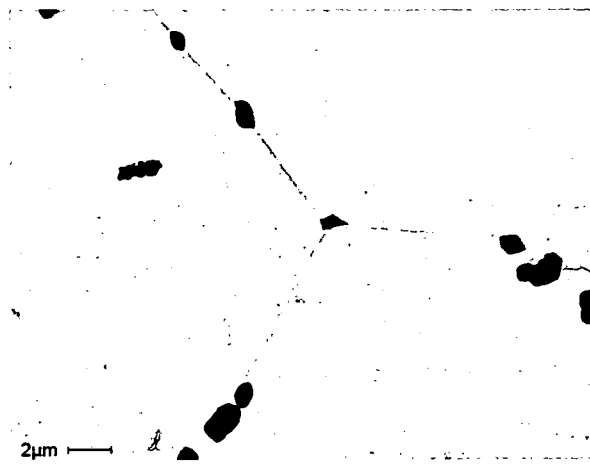


Figure 6



Figure 7

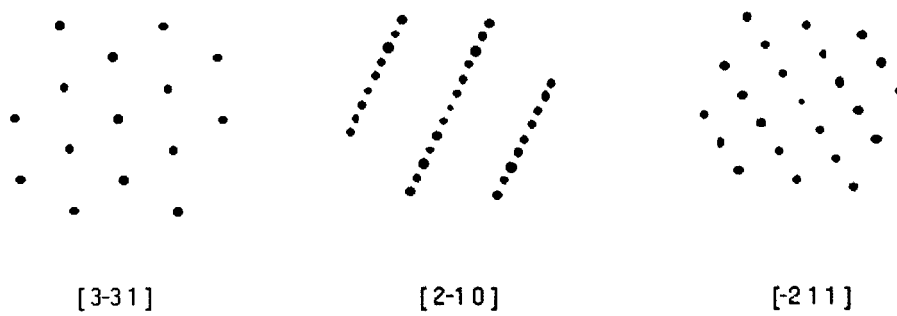


Figure 8



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 07 29 0039

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	EP 1 083 241 A (UGINE S.A; UGINE & ALZ FRANCE) 14 mars 2001 (2001-03-14) * abrégé *	1-6	INV. C22C38/26 C22C38/22 C22C38/24 C22C38/28 C22C38/30
A	EP 1 170 392 A (KAWASAKI STEEL CORPORATION; JFE STEEL CORPORATION) 9 janvier 2002 (2002-01-09) * revendications 1-9; exemples 36,56; tableaux 2,3 *	1-6	
A	US 4 726 853 A (GRESSIN ET AL) 23 février 1988 (1988-02-23) * abrégé; revendication 1; tableaux 2-7 * * colonne 6, ligne 28 - ligne 34; figures 1,2 *	1-6	
A	EP 0 478 790 A (NISSHIN STEEL CO., LTD) 8 avril 1992 (1992-04-08) * revendication 1; exemples M1-M4; tableau 1 *	1-6	
A	US 4 010 049 A (RAREY ET AL) 1 mars 1977 (1977-03-01) * colonne 3, ligne 49 - ligne 57; revendication 1; figures 1,2 *	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 23 mai 2007	Examineur Lilimpakis, Emmanuel
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 07 29 0039

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.

23-05-2007

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1083241	A	14-03-2001	AT 282096 T	15-11-2004
			BR 0004032 A	03-04-2001
			DE 60015682 D1	16-12-2004
			DE 60015682 T2	15-12-2005
			ES 2233308 T3	16-06-2005
			FR 2798394 A1	16-03-2001
			PT 1083241 T	31-03-2005
			US 6423159 B1	23-07-2002

EP 1170392	A	09-01-2002	DE 60102869 D1	27-05-2004
			DE 60102869 T2	12-05-2005
			KR 20020004863 A	16-01-2002
			US 2002007876 A1	24-01-2002

US 4726853	A	23-02-1988	AU 585083 B2	08-06-1989
			AU 6480286 A	07-05-1987
			BR 8605431 A	11-08-1987
			CA 1285791 C	09-07-1991
			DE 3663150 D1	08-06-1989
			DK 518886 A	06-05-1987
			EP 0225263 A1	10-06-1987
			FR 2589482 A1	07-05-1987
			JP 62112757 A	23-05-1987
			NO 864394 A	06-05-1987
			PT 83679 A	01-12-1986
			ZA 8608359 A	24-06-1987

EP 0478790	A	08-04-1992	CA 2056362 A1	25-09-1991
			DE 69110816 D1	03-08-1995
			DE 69110816 T2	30-11-1995
			JP 2696584 B2	14-01-1998
			JP 3274245 A	05-12-1991
			WO 9114796 A1	03-10-1991

US 4010049	A	01-03-1977	AUCUN	

EPO FORM P0460

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