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

(11) **EP 1 896 624 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
18.08.2010 Bulletin 2010/33

(21) Numéro de dépôt: **06778669.9**

(22) Date de dépôt: **26.06.2006**

(51) Int Cl.:
C22C 38/44 *(2006.01)* ***C21D 1/25*** *(2006.01)*
C21D 6/00 *(2006.01)* ***C21D 6/04*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2006/001472

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2007/003748 (11.01.2007 Gazette 2007/02)

(54) COMPOSITION D'ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE, PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PIECE MECANIQUE A PARTIR DE CET ACIER ET PIECE AINSI OBTENUE

ZUSAMMENSETZUNG VON MARTENSITISCHEM NICHTROSTENDEM STAHL, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MECHANISCHEN TEILS DARAUS UND RESULTIERENDES TEIL

MARTENSITIC STAINLESS STEEL COMPOSITION, METHOD FOR MAKING A MECHANICAL PART FROM SAID STEEL AND RESULTING PART

(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

(30) Priorité: **28.06.2005 FR 0506591**

(43) Date de publication de la demande:
12.03.2008 Bulletin 2008/11

(73) Titulaire: **AUBERT & DUVAL**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **MONTAGNON, Jacques**
F-78120 Rambouillet (FR)

(74) Mandataire: **Jacobson, Claude et al**
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-2004/106559
FR-A- 1 399 973
GB-A- 988 452
GB-A- 1 221 584
JP-A- 2 310 339
US-A- 3 342 590
US-A- 3 556 776
US-B1- 6 238 455
US-B1- 6 537 396

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 896 624 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un acier inoxydable martensitique, et en particulier un acier allié contenant principalement les éléments chrome, nickel, molybdène et/ou tungstène, titane, aluminium et éventuellement manganèse, et proposant une combinaison unique de résistance à la corrosion et de résistance mécanique élevées.

[0002] Pour certaines applications critiques où les pièces mécaniques en acier sont soumises à des efforts très importants et pour lesquelles la masse de ces pièces est un facteur majeur, par exemple dans les domaines de l'aéronautique (caissons de trains d'atterrissage) ou de l'espace, on doit recourir à des aciers martensitiques à très haute résistance mécanique et, en outre, offrant encore une bonne ténacité telle que mesurée par l'essai de rupture brutale K_{1C}.

[0003] Les aciers martensitiques au carbone faiblement alliés (c'est-à-dire dont aucun des éléments d'alliage ne dépasse 5% en masse), trempés et revenus, conviennent la plupart du temps lorsque les températures en service restent en dessous de leur température de revenu.

[0004] Parmi ces aciers, ceux alliés au silicium peuvent supporter des températures en service un peu plus hautes car leur température de revenu pour obtenir le meilleur compromis entre la résistance à la rupture (R_m) et la ténacité (K_{1C}) est typiquement située vers 250/300°C.

[0005] Lorsque les températures en service dépassent ponctuellement ou de façon permanente ces valeurs, il faut recourir aux aciers « maraging » (martensitiques à bas carbone durcis par précipitation d'éléments intermétalliques), dont le revenu est effectué à 450°C ou plus en fonction du compromis R_m/K_{1C} recherché.

[0006] Des compromis R_m/K_{1C} de l'ordre de $1900MPa/70MPa\sqrt{m}$ et $2000MPa/60MPa\sqrt{m}$ où m est exprimé en mètres, sont obtenus couramment avec ces catégories d'aciers, moyennant une élaboration appropriée qui est aujourd'hui maîtrisée avec des moyens industriels connus.

[0007] Ces classes d'aciers sont extrêmement sensibles à ce qui est couramment dénommé « corrosion sous contrainte », mais qui est en fait l'une des formes de fragilisation par l'hydrogène externe produit par des réactions de corrosion superficielle (piqûres, corrosion intergranulaire en particulier). Le seuil de propagation de fissures dans ces aciers en présence de réactions de corrosion (K_{1CSC}) est très inférieur à leur valeur de K_{1C}; pour les aciers faiblement alliés traités au-delà de 1600MPa de Rm, la valeur de K_{1CSC} présente une valeur minimale entre la température ambiante et 80°C qui est de l'ordre de $20MPa\sqrt{m}$ dans des milieux aqueux à faible concentration en chlorures. Le faciès de rupture est typiquement intergranulaire en relation probable avec un piégeage et une accumulation d'hydrogène au-delà de la concentration critique sur les carbures intergranulaires ε ou Fe_3C formés au revenu.

[0008] La sensibilité des aciers maraging non inoxydables, quoique moins marquée que dans les aciers peu alliés car la diffusion de l'hydrogène dans leur matrice très alliée est plus faible et les modes de piégeage de l'hydrogène sont apparemment moins nocifs, reste aussi très forte à des températures de l'ordre de 20 à 100°C qui correspondent à des phases d'utilisation en service.

[0009] Jusqu'à aujourd'hui, le seul moyen de protection contre ces phénomènes très dommageables était la protection des surfaces par des revêtements anticorrosion comme le cadmiage, qui est très utilisé en aéronautique. Ces revêtements posent cependant des problèmes importants.

[0010] En effet, ces revêtements sont sujets à l'écaillage et à la fissuration, ce qui impose une surveillance régulière et attentive de l'état de surface.

[0011] En outre, le cadmium est un élément fortement nocif vis-à-vis de l'environnement, et son usage est sévèrement contrôlé par certaines réglementations.

[0012] Par ailleurs, les différentes opérations de revêtement de type chimique ou électrolytique dégagent de l'hydrogène qui est susceptible d'endommager irrémédiablement les pièces à protéger par le phénomène bien connu de « rupture retardée » ou de « fatigue statique » avant leur mise en service, et les méthodes de prévention sont très lourdes et coûteuses.

[0013] Dans tous les cas, le substrat massif reste intrinsèquement très sensible à la fissuration fragile favorisée par l'hydrogène externe de provenance quelconque.

[0014] Actuellement, aucun acier faiblement allié et à très haute résistance (R_m > 1900MPa) ne présente une valeur de K_{1CSC} dans les milieux aqueux atmosphériques ou urbains qui approcherait la valeur de K_{1C} mesurée en atmosphère neutre, et l'étude fine des mécanismes de propagation de fissures en présence d'hydrogène interne ou externe tendrait à prouver que les rapports K_{1CSC}/K_{1C} des aciers actuels à très haute résistance sont toujours très nettement inférieurs à l'unité, sauf en cas d'introduction dans ces aciers, d'éléments de la classe des platinoïdes. Ceux-ci agissent comme « repoussoir » de l'hydrogène, mais leur coût prohibitif interdit aujourd'hui leur utilisation comme éléments d'addition.

[0015] Par ailleurs, il existe aussi des aciers maraging, à teneurs élevées en chrome (> 10% Cr) et qui sont considérés inoxydables en atmosphères « urbaines » ; un exemple d'acier représentatif de cette catégorie est décrit dans le document US-A-3 556 776 et JP 02 310 339.

[0016] Aucun de ces aciers maraging inoxydables actuellement connus ne permet cependant d'atteindre les niveaux de résistance mécanique qu'offrent les aciers maraging sans chrome et les aciers faiblement alliés, à savoir une résistance à la traction Rm de 1900MPa et plus.

[0017] La composition d'acier de l'invention a pour but de résoudre ces problèmes techniques en proposant un acier inoxydable martensitique, ayant une résistance intrinsèque à la corrosion en milieu atmosphérique (environnement marin ou urbain) pour lequel la source externe d'hydrogène est éradiquée, et présentant simultanément une résistance à la traction élevée (de l'ordre de 1800MPa et davantage) et une ténacité équivalente à celle des aciers au carbone faiblement alliés et à très haute résistance.

[0018] A cet effet, l'invention a pour objet un acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- $9\% \leq Cr \leq 13\%$
- $1,5\% \leq Mo \leq 3\%$
- $8\% \leq Ni \leq 14\%$
- $1\% \leq Al \leq 2\%$
- $0,5\% \leq Ti \leq 1,5\%$ avec $Al + Ti \geq 2,25\%$
- traces $\leq Co \leq 2\%$
- traces $\leq W \leq 1\%$ avec $Mo + (W/2) \leq 3\%$
- traces $\leq P \leq 0,02\%$
- traces $\leq S \leq 0,0050\%$
- traces $\leq N \leq 0,0060\%$
- traces $\leq C \leq 0,025\%$
- traces $\leq Cu \leq 0,5\%$
- traces $\leq Mn \leq 3\%$
- traces $\leq Si \leq 0,25\%$
- traces $\leq O \leq 0,0050\%$

et est telle que :

- M_s (°C) = $1302 - 42Cr - 63Ni - 30Mo + 20Al - 15W - 33Mn - 28Si - 30Cu - 13Co + 10Ti \geq 50$
- $Creq/Nieq \leq 1,05$

avec Cr eq (%) = $Cr + 2Si + Mo + 1,5Ti + 5,5Al + 0,6W$
Ni eq (%) = $2Ni + 0,5Mn + 30C + 25N + Co + 0,3Cu$, le reste étant du fer et des impuretés inévitable,
De préférence $10\% \leq Cr \leq 11,75\%$.
De préférence $2\% \leq Mo \leq 3\%$.
De préférence $10,5\% \leq Ni \leq 12,5\%$.
De préférence $1,2\% \leq Al \leq 1,6\%$.
De préférence $0,75\% \leq Ti \leq 1,25\%$
De préférence traces $\leq Co \leq 0,5\%$
De préférence traces $\leq P \leq 0,01\%$
De préférence traces $\leq S \leq 0,0010\%$
De préférence traces $\leq S \leq 0,0005\%$
De préférence traces $\leq N \leq 0,0030\%$
De préférence traces $\leq C \leq 0,0120\%$
De préférence traces $\leq Cu \leq 0,25\%$
De préférence traces $\leq Si \leq 0,25\%$
De préférence traces $\leq Si \leq 0,10\%$
De préférence traces $\leq Mn \leq 0,25\%$
De préférence traces $\leq Mn \leq 0,10\%$
De préférence traces $\leq O \leq 0,0020\%$.

[0019] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce mécanique en acier à hautes résistance mécanique et résistance à la corrosion, caractérisé en ce que :

- on élabore un demi-produit par préparation puis transformation à chaud d'un lingot de composition telle que précédemment décrite ;
- on exécute un traitement thermique de mise en solution sur ledit demi-produit entre 850 et 950°C, immédiatement suivi par un traitement cryogénique de refroidissement rapide jusqu'à une température inférieure ou égale à -75°C

sans interruption en dessous du point de transformation Ms et pendant une durée suffisante pour assurer un refroidissement complet dans toute l'épaisseur de la pièce ;

- on exécute un revenu de vieillissement entre 450 et 600°C pour une durée de maintien isotherme de 4 à 32 h.

[0020] Ledit traitement cryogénique peut être une trempe dans de la neige carbonique.

[0021] Ledit traitement cryogénique peut être effectué à une température de -80°C pendant au moins 4 h.

[0022] Entre ledit traitement de mise en solution et ledit traitement cryogénique, on peut procéder à une trempe isotherme à une température supérieure au point de transformation Ms.

[0023] Après le traitement cryogénique et avant le revenu de vieillissement, on peut procéder à une mise en forme à froid et à un traitement thermique de mise en solution.

[0024] On peut exécuter au moins un traitement thermique d'homogénéisation entre 1200 et 1300°C pendant au moins 24 h sur le lingot ou lors de ses transformations à chaud en demi-produit, mais avant la dernière de ces transformations à chaud.

[0025] L'invention a également pour objet une pièce mécanique en acier à hautes résistance à la corrosion et résistance mécanique, caractérisée en ce qu'elle a été obtenue par le procédé précédent.

[0026] Il s'agit par exemple d'un caisson de train d'atterrissage d'aéronef.

[0027] Comme on l'aura compris, l'invention repose en premier lieu sur une composition de l'acier telle que définie ci-dessus. Elle présente notamment comme particularités des teneurs en Ni, Al, Ti, Mo, Cr et Mn qui sont ou peuvent être assez élevées.

[0028] Des traitements thermomécaniques sont également proposés, grâce auxquels les propriétés désirées pour le métal final sont obtenues.

[0029] L'acier de l'invention permet un durcissement structural par précipitation simultanée des phases secondaires de type β-NiAl, η-Ni_3Ti et éventuellement μ-$Fe_7(Mo, W)_6$ selon l'effet dit « maraging », ce qui lui confère après un vieillissement thermique, assurant la précipitation, un très haut niveau de résistance mécanique d'au moins 1800MPa, combiné à une bonne tenue à la corrosion, en particulier à la corrosion sous contrainte en milieux corrosifs atmosphériques.

[0030] Sa tenue en fatigue est également améliorée moyennant le strict contrôle des impuretés réputées nocives (azote, oxygène).

[0031] En outre, l'acier de l'invention possède une bonne résistance à l'échauffement et peut donc supporter des températures atteignant 300°C pour de courtes durées et de l'ordre de 250°C pour de longues durées. Sa sensibilité à l'hydrogène est plus faible que celles des aciers faiblement alliés.

[0032] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre.

[0033] Les aciers à très haute résistance sont très sensibles à la corrosion sous tension. La composition d'acier de l'invention est telle que l'origine même de la rupture par corrosion sous tension, qui est la production d'hydrogène par les mécanismes de corrosion puis la fragilisation du métal par diffusion interne de cet hydrogène, est circonvenue en milieux atmosphériques grâce à une tenue renforcée à la corrosion en général. Dans ce but, les teneurs en chrome et molybdène sont d'au moins respectivement 9% et 1,5%, préférentiellement d'au moins 10% et 2% de façon dans ce dernier cas à atteindre un indice de piqûration I.P., défini par I.P. = Cr + 3,3 Mo, d'au moins 16,5, comme celui des aciers inoxydables austénitiques du type AISI 304 à 16-18% Cr. En effet, une teneur en chrome minimale de 9 à 11 % est nécessaire pour conférer à un acier une capacité de protection vis-à-vis de la corrosion en atmosphère humide, grâce à la formation à sa surface d'un film d'oxyde riche en chrome. Mais ce film protecteur est insuffisant dans le cas où le milieu atmosphérique est pollué par des ions sulfates ou chlorures qui peuvent développer la corrosion par piqûre puis par crevasse, toutes deux susceptibles de fournir de l'hydrogène fragilisant.

[0034] L'élément molybdène a, lui, un effet très favorable sur le renforcement du film passif vis-à-vis de la corrosion en milieux aqueux pollués par des chlorures ou des sulfates.

[0035] En deuxième lieu, l'effet de durcissement qui procure une très haute résistance mécanique à l'acier est obtenu par précipitation de plusieurs phases secondaires durcissantes lors d'un traitement thermique de revenu d'une structure entièrement martensitique. Cette structure martensitique préalable au revenu résulte d'un traitement de mise en solution préalable dans le domaine austénitique, puis d'un refroidissement (ou trempe) jusqu'à une température suffisamment basse pour que toute l'austénite se transforme en martensite.

[0036] L'acier de l'invention subit ce durcissement grâce à la précipitation de phases intermétalliques de prototype β-NiAl, η-Ni_3Ti et éventuellement μ-Fe_7 $(Mo, W)_6$. Le plus fort durcissement est obtenu avec les additions les plus élevées en aluminium, titane et molybdène. La teneur en nickel doit être très précisément ajustée de façon à ce que le durcissement maximal soit obtenu à partir d'une structure purement martensitique, sans ferrite ni austénite résiduelle de trempe.

[0037] En troisième lieu, l'acier de l'invention possède une ductilité et une ténacité maximales, qui sont obtenues notamment en limitant au mieux les effets d'anisotropie liés à la solidification des lingots.

[0038] Dans ce but, l'acier doit être exempt de la phase ferrite δ et de la phase austénite résiduelle après mise en solution et refroidissement.

[0039] C'est la raison pour laquelle l'acier de l'invention se caractérise par un équilibrage spécifique de ses éléments d'addition comme cela est décrit ci-après.

Ferrite δ :

[0040] Cette phase est néfaste pour deux raisons majeures :

i) - elle provoque une fragilisation du métal,
ii) - elle modifie la réponse au durcissement de l'acier et ne lui permet plus d'atteindre ses propriétés mécaniques optimales.

[0041] L'acier de l'invention ne contient pas de ferrite du fait que sa composition répond aux conditions décrites ci-après.
[0042] Les formules qui vont être citées s'appuient sur deux relations entre les éléments d'alliage, l'une étant une somme pondérée des teneurs en % massique des éléments qui stabilisent la ferrite, et exprimée par une variable Cr équivalent (Cr eq), l'autre étant une somme pondérée des teneurs en % massique des éléments qui stabilisent l'austénite, et exprimée par la variable Ni équivalent (Ni eq)

$$Cr\ eq = Cr + 2Si + Mo + 1{,}5Ti + 5{,}5Al + 0{,}6W$$

$$Ni\ eq = 2Ni + 0{,}5Mn + 30C + 25N + Co + 0{,}3Cu$$

[0043] Il s'avère que la ferrite δ formée de façon transitoire lors de la solidification de l'acier de l'invention peut être totalement résorbée lors d'un traitement thermique à haute température et en phase solide, par exemple entre 1200 et 1300°C, lorsque :

$$Cr\ eq / Ni\ eq \leq 1{,}05$$

Ségrégation chimique à la solidification :

[0044] La ségrégation chimique d'un acier lors de sa solidification est un phénomène inévitable qui résulte du partage des éléments entre la fraction solide et la fraction liquide autour du solide. En fin de solidification, le liquide résiduel se fige dans des zones qui sont classiquement soit intergranulaires, soit interdendritiques, et on retrouve dans ces zones un enrichissement en certains éléments d'alliage, et/ou un appauvrissement en d'autres éléments d'alliage. Les cellules de ségrégation ainsi formées sont ensuite déformées et partiellement réhomogénéisées lors des opérations de transformation thermomécanique. Après ces opérations de déformation, il subsiste une structure dite en « bandes » selon le sens de la déformation, qui est nettement anisotropique. La réponse aux traitements thermiques de ces bandes ségrégées est très différenciée, ce qui aboutit à des propriétés mécaniques inégales en fonction de la direction des efforts exercés : d'une façon quasi-généralisée, les propriétés de ductilité et de ténacité (K_{1C}) sont amoindries dans tous les cas où les efforts sont exercés plus ou moins perpendiculairement à la structure en bandes.
[0045] L'homogénéité structurale de l'acier de l'invention, qui est donc dictée par les conditions de solidification, est de préférence optimisée à l'aide de traitements thermiques d'homogénéisation à très hautes températures, entre 1200 et 1300°C, de durée supérieure à 24 h, pratiqués sur les lingots et/ou les produits intermédiaires, c'est-à-dire sur les demi-produits en cours de transformation à chaud. Un tel traitement ne doit, cependant, pas intervenir après la dernière transformation à chaud, sinon on se retrouverait avec une taille de grains trop importante avant la suite des traitements.

Transformation martensitique et austénite résiduelle :

[0046] Les meilleures propriétés de l'acier de l'invention sont obtenues à la suite d'une mise en solution entre 850 et 950°C, dans le domaine austénitique, suivie d'un refroidissement suffisamment énergique pour permettre la transformation totale de l'austénite en martensite. Cette transformation doit être totale pour deux raisons.
[0047] En premier lieu, le durcissement par précipitation des phases intermétalliques lors du vieillissement ultérieur n'opère qu'à partir de la structure martensitique. Ainsi, toutes les plages d'austénite résiduelle non transformées après la fin du refroidissement ne répondent pas au durcissement. Cela nuit fortement aux propriétés globales de l'acier de

l'invention, d'autant plus que ces plages sont très souvent celles issues de la ségrégation résiduelle des lingots et sont donc fortement anisotropes.

[0048] En second lieu, les meilleurs compromis entre résistance, ductilité et ténacité de l'acier sont obtenus lorsque le revenu de vieillissement permet la formation simultanée des précipités durcissants et d'une faible fraction d'austénite de réversion disposée en films dans les défauts de la structure tels que les joints interlattes de la martensite. La structure sandwich constituée des latte de martensite séparées par des films d'austénite de réversion procure une grande ductilité à l'acier durci. Pour que cette austénite de réversion en faible quantité puisse se former à partir de la structure martensitique, il faut impérativement que celle-ci soit martensitique, c'est-à-dire exempte le plus possible d'austénite résiduelle non transformée à la fin du refroidissement depuis le cycle de mise en solution. En effet, à une température de vieillissement donnée, il n'existe qu'une seule teneur d'austénite à l'équilibre, qu'elle soit de type résiduel ou de réversion, cette dernière étant recherchée.

[0049] Il est communément admis que la largeur du domaine de la transformation martensitique d'un acier très allié, domaine compris entre la température de début de transformation Ms et la température de fin de transformation Mf, est d'environ 150°C, et que ce domaine est d'autant plus large que la structure de l'acier est moins homogène. Cela signifie que la température Ms d'un acier que l'on refroidit à température ambiante (environ 25°C) depuis son domaine de mise en solution austénitique, doit être d'au moins 175°C.

[0050] Les technologies modernes permettent aisément de refroidir les aciers à des températures inférieures à la température ambiante (traitements dits « cryogéniques ») ce qui permet d'achever la transformation martensitique d'aciers dont la température Ms est inférieure à 175°C ; toutefois, il y a une limite à cela dans le sens où cette transformation de phase, thermiquement activée, est fortement contrariée à de très basses températures.

[0051] L'acier de l'invention a une composition équilibrée de telle façon que la température de transformation Ms soit ≥ 50°C, et préférentiellement voisine de ou supérieure à 70°C. Ainsi, son refroidissement à -80°C, ou plus bas, dans un milieu réfrigérant; permet la transformation de l'austénite en martensite. Cela est rendu possible en recherchant un intervalle de température Ms - Mf d'au moins 140°C, préférentiellement d'au moins 160°C, par l'application, après le traitement de mise en solution entre 850 et 950°C, d'un refroidissement achevé par exemple dans de la neige carbonique à -80°C ou plus bas, pendant une durée suffisante pour assurer le refroidissement complet des produits et une transformation complète de l'austénite en martensite.

[0052] Pour obtenir cet effet, l'acier de l'invention doit présenter une valeur répétitive et fiable de Ms qui doit répondre à la relation suivante, fonction de tous les éléments d'additions inclus dans l'acier et qui influent notablement sur Ms, y compris les éléments présents en teneurs résiduelles mais dont l'effet est fort sur la valeur de Ms. Cette valeur est calculée par la formule (les teneurs des différents éléments sont en % pondéraux) :

$$Ms\ (°C) = 1302 - 42Cr - 63Ni - 30Mo + 20Al - 15W - 33Mn - 28Si - 30Cu - 13Co + 10Ti.$$

[0053] L'analyse statistique de coulées expérimentales a permis de valider cette relation pour des valeurs de Ms de 0 à 225°C, et de déduire la valeur minimale que doit avoir le point Ms pour l'acier de l'invention. Cette valeur est de +50°C et préférentiellement +70°C.

[0054] Les rôles des éléments d'addition principaux sont détaillés ci-après :

[0055] Le chrome et le molybdène sont les éléments qui confèrent à l'acier sa bonne résistance à la corrosion : le molybdène est également susceptible de participer, en outre, au durcissement lors de la précipitation au revenu de la phase intermétallique de type Fe_7Mo_6.

[0056] La teneur en chrome des aciers de l'invention est comprise entre 9 et 13%, de préférence entre 10 et 11,75%. Au-delà de 13% de chrome, l'équilibrage global de l'acier n'est plus possible. En effet, en minorant les éléments qui favorisent la ferrite delta résiduelle (Mo = 1,5%, Al = 1,5% et Ti = 0,75%, Ti + Al = 2,25%), la relation liant Cr eq et Ni eq implique que la teneur en nickel soit d'au moins 11 %. Or, une telle composition, qui se trouve donc en limite des domaines de l'invention ne répond plus à la relation Ms ≥ 50°C.

[0057] Et cela est d'autant plus vrai que les teneurs en éléments durcissants Al, Ti et Mo sont plus élevées, d'où la limite supérieure préférentielle en chrome de 11,75%.

[0058] La teneur en molybdène est d'au moins 1,5% pour qu'on puisse obtenir l'effet anticorrosion recherché. La teneur maximale est de 3%. Au-delà de 3% de molybdène, la température de solvus d'une phase intermétallique riche en molybdène de type χ, stable à haute température, devient supérieure à 950°C ; en outre, dans certains cas, la solidification s'achève par un système eutectique qui produit des phases intermétalliques massives, riches en molybdène, et dont la mise en solution ultérieure réclame des températures de mise en solution supérieures à 950°C.

[0059] Dans ces deux cas, des températures d'austénisation supérieures à 950°C conduisent à un grossissement exagéré de la structure granulaire, incompatible avec les propriétés mécaniques requises.

[0060] Toutefois, si l'acier contient également du tungstène, celui-ci va se substituer partiellement au molybdène à raison d'un atome de tungstène pour deux atomes de molybdène. Dans ce cas, la limite maximale de 3% s'applique à la somme Mo + (W/2).

[0061] Comme on l'a dit, de préférence, les teneurs en chrome et molybdène doivent permettre d'obtenir un indice de piqûration d'au moins 16,5.

[0062] Le nickel est indispensable à l'acier pour exercer trois fonctions essentielles :

- stabiliser la phase austénitique aux températures de mise en solution et éliminer toute trace de ferrite δ ; dans ce but, l'acier de l'invention doit comporter au moins 10% de nickel et de préférence au moins 10,5%, à moins qu'un autre élément gammagène ne soit ajouté à l'acier, par exemple du manganèse ; pour une addition de manganèse allant jusqu'à 3%, on peut descendre la teneur en nickel jusqu'à 8% ;
- favoriser la ductilité de l'acier, en particulier pour les vieillissements à températures supérieures ou égales à 500°C, car il provoque dans ce cas la formation d'une petite fraction d'austénite dite de réversion, très ductile, finement dispersée dans tout l'acier, entre les lattes de la martensite dure et fragile ; toutefois, cet effet ductile est obtenu au détriment de la valeur de la résistance mécanique ;
- participer directement au durcissement de l'acier lors du vieillissement par précipitation des phases : β-Ni Al et η-Ni_3Ti.

[0063] La teneur en austénite dispersée dans l'acier doit être limitée à 10% maximum pour conserver de très hautes résistances mécaniques : la teneur en nickel est, dans cette perspective, au maximum de 14% ; sa teneur préférée entre 10,5 et 12,5% est finalement ajustée précisément à l'aide des deux relations décrites précédemment : Cr eq / Ni eq $\leq$ 1,05 ; $M_s \geq 50°C$;

[0064] L'aluminium est un élément nécessaire au durcissement de l'acier ; les niveaux de résistance maximale recherchés (Rm $\geq$ 1800MPa) ne sont atteints qu'avec une addition d'au moins 1% d'aluminium, et préférentiellement d'au moins 1,2%. L'aluminium stabilise fortement la ferrite δ et l'acier de l'invention ne peut pas comporter plus de 2% d'aluminium sans apparition de cette phase. Ainsi, la teneur en aluminium est elle de préférence limitée à 1,6%, par précaution, de façon à tenir compte des variations analytiques des autres éléments qui favorisent la ferrite, et qui sont principalement le chrome, le molybdène et le titane.

[0065] Le titane, au même titre que l'aluminium, est un élément nécessaire au durcissement de l'acier. Il permet son durcissement par précipitation de la phase η - Ni_3Ti.

[0066] Dans l'acier maraging du type PM 13-8Mo et contenant plus de 1 % Al, l'accroissement de la valeur de résistance mécanique Rm procuré par le titane est approximativement de 400MPa par pourcent de titane.

[0067] Dans l'acier de l'invention, contenant au moins 1% d'aluminium, les très hautes valeurs de résistance mécanique visées ne sont obtenues que lorsque la somme Al + Ti est au moins égale à 2,25% en poids.

[0068] D'autre part, le titane fixe très efficacement le carbone contenu dans l'acier sous forme du carbure TiC, ce qui permet d'éviter les effets nocifs du carbone libre comme indiqué ci-après. En outre, la solubilité du carbure TiC étant assez faible, il est possible de précipiter ce carbure d'une façon homogène dans l'acier lors des phases finales de la transformation thermomécanique à de basses températures dans le domaine austénitique de l'acier : ceci permet d'éviter la précipitation intergranulaire fragilisante du carbure.

[0069] Pour l'obtention optimale de ces effets, la teneur en titane doit être comprise entre 0,5 et 1,5%, de préférence entre 0,75 et 1,25%

[0070] Le cobalt, en substitution au nickel en proportion de 2% en poids de cobalt pour 1 % de nickel, est avantageux car il permet de stabiliser l'austénite aux températures de mise en solution, tout en permettant de conserver une solidification de l'acier de l'invention selon le mode ferritique recherché (il stabilise très faiblement l'austénite aux températures de solidification) : en cela, le cobalt élargit le domaine des compositions selon l'invention telles qu'elles sont délimitées par les relations liant Cr eq et Ni eq. En outre, tout en stabilisant la structure austénitique aux températures de mise en solution, la substitution de 1 % de nickel par 2% de cobalt permet de relever assez nettement le point Ms de début de la transformation martensitique de l'acier, comme cela peut être déduit de la formule de calcul de Ms.

[0071] Enfin, le cobalt confère à la structure martensitique une plus forte capacité de réponse au durcissement ; toutefois, le cobalt ne participe pas directement au durcissement par précipitation de la phase β - NiAl et n'a pas l'effet ductilisant du nickel. Au contraire, il favorise la précipitation de la phase fragilisante σ - FeCr au détriment de la phase μ - Fe_7Mo_6 qui peut avoir un effet durcissant.

[0072] Pour ces deux dernières raisons, l'addition de cobalt est limitée à 2%, préférentiellement à 0,5% dans le domaine restreint où toutes les propriétés de l'acier de l'invention peuvent être acquises sans avoir recours aux effets du cobalt.

[0073] Le tungstène peut être ajouté en substitution au molybdène car il participe plus activement au durcissement de la solution solide de la martensite, et il est aussi susceptible de participer à la précipitation au revenu de la phase intermétallique de type μ - Fe_7 (Mo, W)$_6$. On peut en ajouter jusqu'à 1%, si la somme Mo +(W/2) ne dépasse pas 3%.

[0074] En général, de petites quantités de certains éléments ou d'impuretés, métalliques, métalloïdes ou non métalliques, peuvent modifier considérablement les propriétés de tous les alliages.

[0075] Le phosphore tend à ségréger aux joints des grains, ce qui réduit l'adhésion de ces joints et diminue la ténacité et la ductilité des aciers par fragilisation intergranulaire. Une teneur maximale de 0,02%, préférentiellement de 0,01 %, est à ne pas dépasser dans l'acier de l'invention.

[0076] Le soufre est connu pour induire une forte fragilisation des aciers à haute résistance selon divers modes comme la ségrégation intergranulaire et la précipitation d'inclusions de sulfures : l'objectif est donc de minimiser au mieux sa teneur dans l'acier, en fonction des moyens d'élaboration disponibles. De très basses teneurs en soufre sont accessibles assez facilement dans les matières premières avec les moyens d'affinage classique. Il est donc aisé de répondre à l'exigence de l'acier de l'invention qui spécifie que les propriétés mécaniques requises demandent une teneur en soufre inférieure à 0,0050%, préférentiellement inférieure à 0,0010% et idéalement inférieure à 0,0005%, moyennant un choix approprié des matières premières.

[0077] La teneur en azote doit aussi être maintenue à la plus basse valeur possible avec les moyens d'élaboration disponibles, d'une part pour obtenir la meilleure ductilité de l'acier, et d'autre part pour obtenir la limite d'endurance en fatigue la plus élevée possible, en particulier puisque l'acier contient l'élément titane. En effet, en présence de titane, l'azote forme des nitrures cubiques TiN insolubles qui sont extrêmement nocifs par leur forme et leurs propriétés physiques. Ils constituent des amorces systématiques de fissuration en fatigue.

[0078] Toutefois, les concentrations en azote que l'on obtient couramment avec les méthodes industrielles d'élaboration sous vide restent relativement élevées, en particulier en présence d'additions de titane.

[0079] De très basses teneurs en azote ne peuvent être obtenues qu'avec une sélection soignée de matières premières, en particulier de ferro-chrome à très basses teneurs en azote, ce qui est très onéreux.

[0080] Généralement, la méthode industrielle d'élaboration sous vide permet d'obtenir des teneurs en azote résiduel comprises entre 0,0030 et 0,0100%, typiquement centrées sur 0,0050 - 0,0060% dans le cas de l'acier de l'invention. La meilleure solution pour l'acier de l'invention est donc de rechercher une teneur résiduelle en azote aussi basse que possible, soit inférieure à 0,0060%.

[0081] Si nécessaire, et lorsque l'application requiert des caractéristiques exceptionnelles de tenue en fatigue, de ténacité et/ou de ductilité, on peut rechercher des teneurs en azote inférieures à 0,0030% par le choix de matières premières et de méthodes d'élaboration spécifiques.

[0082] Le carbone, communément présent dans les aciers, est un élément indésirable dans l'acier de l'invention à plusieurs titres :

- il provoque la précipitation de carbures qui réduisent la ductilité et la ténacité,
- il fixe du chrome sous forme du carbure $M_{23}C_6$, facilement soluble et dont la précipitation lors des divers cycles thermiques de la fabrication se produit en partie dans les joints des grains dont la matrice environnante est ainsi appauvrie en chrome : ce mécanisme est à l'origine du phénomène très nocif et bien connu de la corrosion intergranulaire,
- il durcit la matrice martensitique à l'état de mise en solution et trempe, ce qui la rend plus fragile et notamment plus sensible aux « tapures » (fissurations superficielles apparaissant lors de la trempe).

[0083] Pour toutes ces raisons, la teneur maximale en carbone de l'acier de l'invention est limitée à 0,025% au plus, préférentiellement 0,0120% au plus.

[0084] Le cuivre, qui est un élément que l'on trouve de façon résiduelle dans les matières premières commerciales, ne doit pas être présent à plus de 0,5%, et préférentiellement on recommande une teneur finale en cuivre inférieure ou égale à 0,25% dans l'acier de l'invention. La présence de cuivre en plus forte quantité déséquilibrerait le comportement global de l'acier : le cuivre tend facilement à déplacer le mode de solidification en dehors du domaine recherché, et abaisse inutilement le point de transformation Ms.

[0085] Le manganèse et le silicium sont communément présents dans les aciers, en particulier parce qu'ils sont utilisés comme désoxydants du métal liquide lors d'élaborations classiques en four où l'acier liquide est en contact avec l'atmosphère.

[0086] Le manganèse est aussi utilisé dans les aciers pour fixer le soufre libre, extrêmement nocif, sous forme de sulfures de manganèse, moins nocifs. Etant donné que l'acier de l'invention comprend de très faibles teneurs en soufre et qu'il est élaboré sous vide, les éléments manganèse et silicium ne sont de ce point de vue d'aucune utilité, et leurs teneurs peuvent être limitées à celles des matières premières.

[0087] D'autre part, ces deux éléments abaissent le point de transformation Ms, ce qui réduit d'autant les concentrations tolérables des éléments favorables aux propriétés mécaniques et anticorrosion (Ni, Mo, Cr) pour maintenir Ms à un niveau suffisamment élevé, comme il est possible de le déduire de la relation entre Ms et la composition chimique.

[0088] La teneur en silicium doit donc être maintenue à au plus 0,25%, de préférence à au plus 0,10%. La teneur en manganèse peut aussi être maintenue dans ces mêmes limites.

[0089] Toutefois, il est aussi envisageable de jouer sur la teneur en manganèse de l'acier de l'invention pour ajuster le compromis entre une résistance à la traction élevée et une ténacité élevée qu'il est souhaitable d'obtenir pour les applications envisagées. Le manganèse élargit la boucle austénitique, et en particulier il abaisse la température Ac1 presque autant que le nickel. Comme, de plus, il a un moindre effet d'abaissement de Ms que le nickel, il peut être avantageux de remplacer une partie du nickel par du manganèse pour éviter la présence de ferrite δ et aider à former de l'austénite de réversion lors du vieillissement de durcissement. Cette substitution doit, bien entendu, se faire dans le respect des conditions sur Cr eq / Ni eq et Ms telles que vues plus haut. La teneur maximale en Mn peut ainsi être portée jusqu'à 3%. Dans le cas d'une haute teneur en manganèse, le mode d'élaboration de l'acier doit être adapté pour que cette teneur soit bien contrôlée. En particulier, il pourra être préférable de ne pas effectuer de traitement sous vide postérieurement à l'addition principale de manganèse, cet élément tendant à s'évaporer sous pression réduite.

[0090] L'oxygène présent dans l'acier de l'invention forme des oxydes néfastes à la ductilité et à la tenue en fatigue. Pour cette raison, il est nécessaire de contenir sa concentration à la plus basse valeur possible, c'est-à-dire au maximum 0,0050%, préférentiellement en dessous de 0,0020%, ce que permettent les moyens industriels d'élaboration sous vide.

[0091] Les éléments que l'on n'a pas cités ne sont éventuellement présentes qu'en tant qu'impuretés résultant de l'élaboration.

[0092] Les teneurs données comme préférentielles pour les divers éléments sont indépendantes les unes des autres.

[0093] Typiquement, l'acier de l'invention est élaboré sous vide selon des pratiques industrielles traditionnelles au moyen, par exemple, d'un four à induction sous vide ou selon une double phase d'élaboration sous vide, par exemple par élaboration et moulage dans un four sous vide d'une première électrode, puis par au moins une opération de refusion sous vide de cette électrode pour obtenir un lingot final. En cas d'addition volontaire de manganèse, l'élaboration d'un lingot peut comprendre une phase d'élaboration sous vide d'une électrode dans un four à induction suivi d'une phase de refusion selon le procédé de refusion sous laitier (ESR) ; les différentes méthodes de refusion ESR ou VAR (refusion à l'arc sous vide) peuvent être combinées.

[0094] Les procédés de transformation thermomécanique à haute température, par exemple le forgeage ou le laminage, permettent une mise en forme aisée des lingots moulés, dans des conditions habituelles. Ces procédés permettent l'obtention de toutes sortes de demi-produits avec l'acier de l'invention (plats, barres, blocs, pièces forgées ou matricées...).

[0095] Une bonne homogénéité structurale dans les demi-produits est, de préférence, assurée à l'aide d'un traitement thermique d'homogénéisation entre 1200 et 1300°C, pratiqué avant et/ou pendant la gamme de transformations thermomécaniques à chaud, mais pas après la dernière transformation à chaud afin d'éviter que les traitements ultérieurs n'aient lieu sur des demi-produits à trop forte taille de grains.

[0096] Lorsque les opérations de transformation thermomécanique à chaud sont achevées, les produits sont alors mis en solution à une température comprise entre 850 et 950°C, puis les pièces sont refroidies rapidement jusqu'à une température finale inférieure ou égale à -75°C, sans interruption en dessous du point de transformation Ms, éventuellement en plaçant un palier de trempe isotherme au-dessus de Ms. Comme le point Ms est peu élevé, on peut facilement faire des trempes à l'huile chaude à $T \geq Ms$. Cela permet d'égaliser la température dans des pièces massives et, surtout, d'éviter les tapures de trempe dues à la transformation martensitique différentielle entre la surface des pièces massives et le coeur chaud des pièces. En outre, en partant d'une pièce égalisée à une température supérieure à Ms, la transformation martensitique lors du passage cryogénique se produit de façon continue. Typiquement la température est de l'ordre de -80°C lorsque cette trempe est effectuée dans de la neige carbonique. Le maintien à basse température est d'une durée suffisante pour assurer un refroidissement complet dans toute l'épaisseur des pièces. Il dure typiquement au moins 4h à -80°C.

[0097] Après retour à la température ambiante, le métal, constitué d'une martensite ductile et de faible dureté, peut être éventuellement mis en forme à froid puis, de nouveau, mis en solution pour atteindre des propriétés homogènes.

[0098] Les propriétés finales de l'acier sont finalement obtenues par un revenu de vieillissement à des températures comprises entre 450 et 600°C pour des durée de maintien isothermes comprises entre 4 et 32h, en fonction des caractéristiques recherchées. En effet, le couple des variables temps et température de vieillissement est choisi en considérant les critères suivants dans le domaine 450-600°C :

- la résistance maximale atteinte diminue lorsque la température de vieillissement croît mais, réciproquement, les valeurs de ductilité et de ténacité croissent,
- la durée de vieillissement nécessaire pour provoquer le durcissement croît lorsque la température diminue,
- à chaque niveau de température, la résistance passe par un maximum pour une durée déterminée, qui est appelé « pic de durcissement »,
- pour chaque niveau de résistance visé, qui peut être atteint par plusieurs couples de variables temps et température de vieillissement, il existe un seul couple temps/température qui confère le meilleur compromis résistance/ductilité à l'acier de l'invention. Ces conditions optimales correspondant à un début de survieillissement de la structure, obtenues lorsqu'on va au-delà du « pic de durcissement » défini ci-dessus.

[0099] On va à présent décrire des exemples d'aciers selon l'invention et de procédés selon l'invention qui leur sont appliqués, ainsi que des exemples de référence pour comparaison des résultats obtenus.

[0100] Le tableau 1 regroupe les compositions des aciers testés.

Tableau 1 : Composition des aciers testés

	Références					Invention					
	A	B	C D			E	F	G	H	I	J
C %	0,0080	0,0040	0,013	< 0,0020		0,0091	0,0028	0,0120	0,0120	0,0044	0,0024
Si %	0,073	< 0,030	< 0,030	< 0,030		0,021	0,038	0,036	0,038	< 0,03	0,033
Mn %	< 0,030	< 0,030	< 0,030	< 0,030		< 0,050	0,016	0,019	0,023	< 0,03	< 0,030
Ni %	10,71	10,96	10,46	11,83		11,16	10,58	10,85	11,84	10,95	12,47
Cr %	11,53	11,44	10,75	11,63		11,36	11,40	10,89	9,00	10,35	10,00
Mo %	2,01	2,00	3,48	2,34		1,94	1,98	2,45	2,96	2,85	2,00
Al %	1,60	1,43	1,21	1,55		1,35	1,38	1,41	1,41	1,33	1,41
Ti %	0,322	0,605	0,321	1,00		1,03	0,961	1,02	0,842	1,22	1,09
W %	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020		< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020
N %	0,0012	0,0027	0,0084	0,0026		0,0056	0,0064	0,0032	0,0029	0,0007	0,0007
Co %	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	< 0,05		< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,103	0,038
Cu %	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020		< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020
S %	0,00027	0,0007	0,0007	0,0002		0,0004	0,0009	0,0006	0,0006	0,0001	0,0001
O%	-	-	-	0,0004		0,0012	0,0014	0,0009	0,0008	-	0,0005
Ti % +Al %	1,922	2,035	1,531	2,55		2,38	2,341	2,43	2,252	2,55	2,50
M_s	113	102	111	32		97	131	124	123	127	75
Cr eq / Ni eq	1,06	1,01	0,99	1,01		0,98	1,05	1,02	0,87	1,01,	0,85

[0101] Les échantillons de référence ont des compositions qui diffèrent de l'invention essentiellement sur leur teneur en titane trop faible (A et C) et/ou sur leur somme Ti + Al trop faible (A, B, C) ou sur leur point Ms trop bas car inférieur à 50°C (D). L'échantillon C présente également une teneur en molybdène trop élevée.

[0102] Ces échantillons ont été obtenus par élaboration d'une électrode de 1t (échantillons A, D, I et J) ou 200kg (les autres) dans un four sous vide, électrode ensuite refondue dans un four à électrode consommable, et ont subi les traitements thermomécaniques suivants :

- homogénéisation pendant 24 heures à 1250°C ;
- forgeage à leur sortie de four avec une réduction d'épaisseur supérieure ou égale à 4 ;

- forgeage de finition avec un taux de corroyage d'au moins 2 après réchauffage à 950°C
- mise en solution à des températures de 900°C environ pendant 2h, suivie d'une trempe à l'eau et d'un traitement cryogénique à -80°C dans de la neige carbonique pendant 8h (sauf pour l'échantillon I où la mise en solution a été effectuée à 950°C pendant 1h30),
- revenu de vieillissement à 510°C pendant 8h.

[0103] Les principales caractéristiques structurelles et mécaniques des échantillons sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques structurelles et mécaniques des aciers testés.

	Références					Invention					
	A	B	C	D		E	F	G	H	I	J
Rm (MPa)	1778	1815	1690	1671		1888	1896	1920	1908	1947	1842
Rp0,2 (MPa)	1667	1710	1595	1439		1763	1800	9822	1795	1895	1661
Z (%)	59	61	61	61		53	56	53	55	50	51
KV (J)	15	14	35	20		9/13	6/7	8/9	8/8	6	-
A (%)	10,9	10,7	10,7	11,5		9,5	9,1	9,2	9,4	9,1	11,7
K_{1c} (T-L) (MPa $\sqrt{m}$)	85	70	101	-		-	-	46	-	-	76

[0104] Les aciers selon l'invention permettent donc :

- d'obtenir les niveaux visés de résistance à la rupture Rm de plus de 1800 MPa, ainsi qu'une limite élastique Rp 0,2 élevée ;
- de maintenir une ductilité qui n'est pas trop dégradée par rapport aux aciers de référence.

[0105] L'acier de référence D, dont seule la valeur de Ms ne répond pas à l'invention, n'atteint pas le niveau de durcissement désiré, alors que sa somme Al + Ti répond bien à la condition Al + Ti ≥ 2,25. En effet, il contient 16% d'austénite résiduelle après le traitement cryogénique.

[0106] Parmi les aciers de l'invention, on peut distinguer deux catégories :

- ceux qui ont une tenue à la corrosion supérieure (chrome et molybdène élevés), mais qui ont une plus grande fragilité car leur teneur en nickel est nécessairement plus basse si on veut respecter la condition sur Ms : E, F, G, H, I relèvent de cette catégorie ;
- ceux qui offrent une meilleure ductilité que les précédents car leur teneur en nickel est élevée, mais dont la tenue à la corrosion est moindre car leurs teneurs en chrome et molybdène sont nécessairement limitées pour que la condition sur Ms soit respectée : J relève de cette catégorie.

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce que** sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- 9% ≤ Cr ≤ 13%
- 1,5% ≤ Mo ≤ 3%
- 8% ≤ Ni ≤ 14%
- 1% ≤ Al ≤ 2%
- 0,5% ≤ Ti ≤ 1,5% avec Al + Ti ≥ 2,25%
- traces ≤ Co ≤ 2%
- traces ≤ W ≤ 1% avec Mo + (W/2) ≤ 3%
- trace ≤ P ≤ 0,02%
- traces ≤ S ≤ 0,0050%
- traces ≤ N ≤ 0,0060%
- traces ≤ C ≤ 0,025%
- traces ≤ Cu ≤ 0,5%

- traces ≤ Mn ≤ 3%
- traces ≤ Si ≤ 0,25%
- traces ≤ 0 ≤ 0,0050%

et est telle que :

- M_s (°C) = 1302 - 42Cr - 63Ni - 30Mo + 20Al - 15W - 33Mn - 28Si - 30Cu -13Co + 10Ti ≥ 50
- Cr eq / Ni eq ≤ 1,05

avec Cr eq (%) = Cr + 2Si + Mo + 1,5Ti + 5,5Al + 0,6W
Ni eq (%) = 2Ni + 0,5Mn + 30C + 25N + Co + 0,3Cu, le reste étant du fer et des impuretés inévitables.

2. Acier selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**
10% ≤ Cr ≤ 11,75%.

3. Acier-selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**
2% ≤ Mo ≤ 3%.

4. Acier selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**
10,5% ≤ Ni ≤ 12,5%

5. Acier selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**
1,2% ≤ Al ≤ 1,6%

6. Acier selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**
0,75% ≤ Ti ≤ 1,25%

7. Aacier selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**
traces ≤ Co ≤ 0,5%

8. Acier selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**
traces ≤ P ≤ 0,01 %

9. Acier selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**
traces ≤ S ≤ 0,0010%

10. Acier selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que**
traces ≤ S ≤ 0,0005%

11. Acier selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que**
traces ≤ N ≤ 0,0030%

12. Acier selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que**
traces ≤ C≤ 0,0120%

13. Acier selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que**
traces ≤ Cu ≤ 0,25%

14. Acier selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que**
traces ≤ Si ≤ 0,25%

15. Acier selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que**
traces ≤ Si ≤ 0,10%

16. Acier selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que**
traces ≤ Mn ≤ 0,25%

17. Acier selon la revendication 16, **caractérisé en ce que**

traces ≤ Mn ≤ 0,10%

18. Acier selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que**
traces ≤ O ≤ 0,0020%.

19. Procédé de fabrication d'une pièce mécanique en acier à hautes résistance mécanique et résistance à la corrosion, **caractérisé en ce que** :

- on élabore un demi-produit par préparation puis transformation à chaud d'un lingot de composition selon l'une des revendications 1 à 18 ;
- on exécute un traitement thermique de mise en solution sur ledit demi-produit entre 850 et 950°C, immédiatement suivi par un traitement cryogénique de refroidissement rapide jusqu'à une température inférieure ou égale à -75°C sans interruption en dessous du point de transformation Ms et pendant une durée suffisante pour assurer un refroidissement complet dans toute l'épaisseur de la pièce ;
- on exécute un revenu de vieillissement entre 450 et 600°C pour une durée de maintien isotherme de 4 à 32 h.

20. Procédé selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** ledit traitement cryogénique est une trempe dans de la neige carbonique.

21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, **caractérisé en ce que** ledit traitement cryogénique est effectué à une température de -80°C pendant au moins 4 h.

22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, **caractérisé en ce que**, entre ledit traitement de mise en solution et ledit traitement cryogénique, on procède à une trempe isotherme à une température supérieure au point de transformation Ms.

23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, **caractérisé en ce que** après le traitement cryogénique et avant le revenu de vieillissement, on procède à une mise en forme à froid et à un traitement thermique de mise en solution.

24. Procédé selon l'une des revendications 20 à 23, **caractérisé en ce qu'**on exécute au moins un traitement thermique d'homogénéisation entre 1200 et 1300°C pendant au moins 24 h sur le lingot ou lors de ses transformations à chaud en demi-produit, mais avant la dernière de ces transformations à chaud.

25. Pièce mécanique en acier à hautes résistance à la corrosion et résistance mécanique, **caractérisée en ce qu'**elle a été obtenue par le procédé selon l'une des revendications 19 à 24.

26. Pièce mécanique selon la revendication 25, **caractérisée en ce qu'**il s'agit d'un caisson de train d'atterrissage d'aéronef.

Claims

1. Martensitic stainless steel, **characterised in that** its composition in percent by weight is:

- 9% ≤ Cr ≤ 13%
- 1.5% ≤ Mo ≤ 3%
- 8% ≤ Ni ≤ 14%
- 1% ≤ Al ≤ 2%
- 0.5% ≤ Ti ≤ 1.5% with Al + Ti ≥ 2.25%
- traces ≤ Co ≤ 2%
- traces ≤ W ≤ 1 % with Mo + (W/2) ≤ 3%
- traces ≤ P ≤ 0.02%
- traces ≤ S ≤ 0.0050%
- traces ≤ N ≤ 0.0060%
- traces ≤ C ≤ 0.025%
- traces ≤ Cu ≤ 0.5%
- traces ≤ Mn ≤ 3%
- traces ≤ Si ≤ 0.25%

- traces ≤ O ≤ 0.0050%

and is such that:

- M_s (°C) = 1302 - 42Cr - 63Ni - 30Mo + 20Al - 15W - 33Mn - 28Si - 30Cu - 13Co + 10Ti ≥ 50
- Creq/Ni eq ≤1.05

with Cr eq (%) = Cr + 2Si + Mo + 1.5Ti + 5.5Al + 0.6W
Ni eq (%) = 2Ni + 0.5Mn + 30C + 25N + Co + 0.3Cu,
the remainder being iron and unavoidable impurities.

2. Steel according to claim 1, **characterised in that** 10% ≤ Cr ≤ 11.75%.

3. Steel according to claim 1 or 2, **characterised in that** 2% ≤ Mo ≤ 3%.

4. Steel according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** 10.5% ≤ Ni ≤ 12.5%

5. Steel according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** 1.2% ≤ Al ≤ 1.6%

6. Steel according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** 0.75% ≤ Ti ≤ 1.25%

7. Steel according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** traces ≤ Co ≤ 0.5%

8. Steel according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** traces ≤ P ≤ 0.01 %

9. Steel according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** traces ≤ S ≤ 0.0010%

10. Steel according to one of claims 1 to 9, **characterised in that** traces ≤ S ≤ 0.0005%

11. Steel according to one of claims 1 to 10, **characterised in that** traces ≤ N ≤ 0.0030%

12. Steel according to one of claims 1 to 11, **characterised in that** traces ≤ C ≤ 0.0120%

13. Steel according to one of claims 1 to 12, **characterised in that** traces ≤ Cu ≤ 0.25%

14. Steel according to one of claims 1 to 13, **characterised in that** traces ≤ Si ≤ 0.25%

15. Steel according to one of claims 1 to 14, **characterised in that** traces ≤ Si ≤ 0.10%

16. Steel according to one of claims 1 to 15, **characterised in that** traces ≤ Mn ≤ 0.25%

17. Steel according to claim 16, **characterised in that** traces ≤ Mn ≤ 0.10%

18. Steel according to one of claims 1 to 17, **characterised in that** traces ≤ O ≤ 0.0020%.

19. Method of manufacturing a mechanical part in steel having high mechanical strength and high corrosion resistance, **characterised in that**:

- an intermediate product is made by preparing then hot-forming an ingot having the composition according to any one of claims 1 to 18;
- a solution heat treatment is performed on said intermediate product between 850 and 950°C, immediately followed by a rapid cooling cryogenic treatment down to a temperature below or equal to -75°C without interruption below the transformation point Ms and for a sufficient period of time to ensure complete cooling through the full thickness of the part;
- age tempering is performed between 450 and 600°C for an isothermal soak time of 4 to 32 hrs.

20. Method according to claim 19, **characterised in that** said cryogenic treatment is quenching in dry ice.

21. Method according to claim 19 or 20, **characterised in that** said cryogenic treatment is performed at a temperature of -80°C for at least 4 hrs.

22. Method according to any of claims 19 to 21, **characterised in that**, between said solution treatment and said cryogenic treatment, an isothermal quench is performed at a temperature above the transformation point Ms.

23. Method according to any one of claims 19 to 22, **characterised in that** after the cryogenic treatment and before the age tempering, a cold-forming and a solution heat treatment are performed.

24. Method according to any one of claims 20 to 23, **characterised in that** at least one homogenisation heat treatment is performed between 1200 and 1300°C for at least 24 hrs on the ingot or during hot-forming operations to produce the intermediate product, but before the last of these hot-forming operations.

25. Mechanical part in steel having high corrosion resistance and high mechanical strength, **characterised in that** it was obtained by the method according to any one of claims 19 to 24.

26. Mechanical part according to claim 25, **characterised in that** it is an aircraft landing gear strut assembly.

Patentansprüche

1. Martensitischer Edelstahl, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Zusammensetzung in Gewichtsprozent ist:

- 9 % ≤ Cr ≤ 13 %
- 1,5 % ≤ Mo ≤ 3 %
- 8 % ≤ Ni ≤ 14 %
- 1 % ≤ Al ≤ 2 %
- 0,5 % ≤ Ti ≤ 1,5 % mit Al + Ti ≥ 2,25 %
- Spuren ≤ Co ≤ 2 %
- Spuren ≤ W ≤ 1 % mit Mo + (W/2) ≤ 3 %
- Spuren ≤ P ≤ 0,02 %
- Spuren ≤ S ≤ 0,0050 %
- Spuren ≤ N ≤ 0,0060 %
- Spuren ≤ C ≤ 0,025 %
- Spuren ≤ Cu ≤ 0,5 %
- Spuren ≤ Mn ≤ 3 %
- Spuren ≤ Si ≤ 0,25 %
- Spuren ≤ O ≤ 0,0050 %

und derart ist, dass:

- M_s (°C) = 1302 - 42Cr - 63Ni - 30Mo + 20Al - 15W - 33Mn - 28Si - 30Cu - 13Co+ 10Ti ≥ 50

• Cr-Äquiv. / Ni-Äquiv. ≤ 1,05

mit Cr-Äquiv. (%) = Cr + 2Si + Mo + 1,5Ti + 5,5Al + 0,6W Ni-Äquiv. (%) = 2Ni + 0,5Mn + 30C + 25N + Co + 0,3Cu, wobei der Rest durch Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen gebildet ist.

2. Stahl nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** 10 % ≤ Cr ≤ 11,75 %.

3. Stahl nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2 % ≤ Mo ≤ 3 %.

4. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** 10,5 % ≤ Ni ≤ 12,5 %.

5. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** 1,2 % ≤ Al ≤ 1,6 %.

6. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,75 % ≤ Ti ≤ 1,25 %.

7. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Co ≤ 0,5 %.

8. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ P ≤ 0,01 %.

9. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ S ≤ 0,0010 %.

10. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ S ≤ 0,0005 %.

11. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ N ≤ 0,0030 %.

12. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ C ≤ 0,0120 %.

13. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Cu ≤ 0,25 %.

14. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Si ≤ 0,25 %.

15. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Si ≤ 0,10 %.

16. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Mn ≤ 0,25 %.

17. Stahl nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ Mn ≤ 0,10 %.

18. Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren ≤ O ≤ 0,0020 %.

19. Verfahren zur Herstellung eines mechanischen Teils aus Stahl mit hoher mechanischer Beständigkeit und Korrosionsbeständigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass**:

- ein Halberzeugnis durch Vorbereitung und dann Heißumformung eines Blocks mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 erstellt wird;
- eine Wärmebehandlung in Lösung an dem Halberzeugnis zwischen 850 und 950 °C, unmittelbar gefolgt von einer Tiefsttemperaturbehandlung zur schnellen Abkühlung bis auf eine Temperatur kleiner als oder gleich -75 °C ohne Unterbrechung unterhalb des Ms-Umwandlungspunkts und während einer Dauer, die ausreicht, um eine vollständige Abkühlung in der ganzen Dicke des Teils sicherzustellen, ausgeführt wird;
- eine Alterungsaushärtung zwischen 450 und 600 °C für eine isotherme Haltedauer von 4 bis 32 h ausgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tiefsttemperaturbehandlung ein Abschrecken in Trockeneis ist.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tiefsttemperaturbehandlung bei einer Temperatur von -80 °C während mindestens 4 h durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Lösungsbehandlung

und der Tiefsttemperaturbehandlung ein isothermes Abschrecken bei einer Temperatur, die höher ist als der Ms-Umwandlungspunkt, durchgeführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Tiefsttemperaturbehandlung und vor der Alterungsaushärtung eine Kaltformung und eine Lösungswärmebehandlung durchgeführt werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Homogenisierungswärmebehandlung zwischen 1200 und 1300 °C während mindestens 24 h an dem Block oder bei seinen Heißumformungen als Halberzeugnis, jedoch vor der letzten dieser Heißumformungen, ausgeführt wird.

25. Mechanisches Teil aus Stahl mit hoher Korrosionsbeständigkeit und mechanischer Beständigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24 erhalten wurde.

26. Mechanisches Teil nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um einen Kasten eines Luftfahrzeugfahrgestells handelt.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3556776 A **[0015]**
- JP 02310339 A **[0015]**