



(11) **EP 2 188 402 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.05.2012 Bulletin 2012/21

(51) Int Cl.:
C22C 38/18 (2006.01) **C22C 38/24** (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01) **C22C 38/54** (2006.01)
C21D 1/22 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08830336.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/051525

(22) Date de dépôt: **25.08.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/034282 (19.03.2009 Gazette 2009/12)

(54) **ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE, PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PIÈCES RÉALISÉES
EN CET ACIER ET PIÈCES AINSI RÉALISÉES.**

MARTENSITISCHER EDELSTAHL, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TEILEN AUS DIESEM
STAHL UND DARAUS HERGESTELLTE TEILE

MARTENSITIC STAINLESS STEEL, METHOD FOR MAKING PARTS FROM SAID STEEL AND
PARTS THUS MADE

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(72) Inventeur: **GRELLIER, André**
F-63780 Saint-Georges-de-Mons (FR)

(30) Priorité: **10.09.2007 FR 0757451**

(74) Mandataire: **Blot, Philippe Robert Emile**
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
26.05.2010 Bulletin 2010/21

(56) Documents cités:
EP-A- 0 178 334 EP-A- 1 288 316
WO-A-2006/016043 WO-A-2007/063210
JP-A- 10 110 248 JP-A- 2007 277 639

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

EP 2 188 402 B1

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).

Description

[0001] La présente invention concerne la sidérurgie, plus précisément, les aciers inoxydables martensitiques, destinés par exemple à la fabrication de moules de production de matières plastiques par injection.

[0002] Pour la réalisation de moules d'injection de matières plastiques, l'industrie utilise les aciers inoxydables de la famille AISI 420 présentant une teneur en Chrome de 12 à 15% (en pourcentages pondéraux, comme toutes les teneurs indiquées dans la suite du texte), une teneur en silicium de moins de 1%, une teneur en manganèse de moins de 1%, une teneur en carbone de 0,16 à 0,45%, et une teneur en azote qui est celle résultant naturellement de l'élaboration et allant généralement jusqu'à 0,03%. Généralement, la teneur en vanadium ne dépasse pas 0,1% est résulte de la simple fusion des matières premières. De même, la teneur en molybdène résulte de la fusion des matières premières et ne dépasse pas 0,2%, à moins qu'on n'en ajoute de 0,2 à 1,0% pour améliorer la résistance à la corrosion. Plus spécifiquement, l'acier de nomenclature X40Cr14, capable grâce à sa teneur en carbone de 0,36-0,45% de dépasser une dureté de 50 HRC, offre une résistance à l'abrasion appréciable.

[0003] JP10110248 concerne des aciers inoxydables martensitiques, destinés par exemple à la fabrication de moules de production de matières plastiques par injection et il comprend, en pourcentages pondéraux, C : 0,15 - 0,04%, N 0,02 - 0,15%, Cr: 11 - 15%, V, 0 - 0,25%, Mo + $\frac{1}{2}$ W : 0 - 3%, Ni : 0,01 - 0,2%, Mn : 0 - 2%, Si : 0 - 2%, Cu : 0,1 - 1%, Ti : 0 - 0,25%, Nb : 0 - 0,25%, Al : 0 - 0,1 %, S : 0 - 0,005%, B : 0 - 0,1%, Ca : 0 - 0,1%, Mg : 0 - 0,1 %, reste Fe et un procédé de fabrication d'une pièce en cet acier inoxydable martensitique.

[0004] Compte tenu de l'application envisagée, la performance du matériau doit être évaluée par l'obtention d'un bon compromis entre les propriétés suivantes :

- la résistance à l'usure recherchée pour pouvoir produire le maximum de pièces avec une régularité géométrique garantie, y compris avec des matières plastiques rendues abrasives par intégration de fibres ou autres additifs de renfort; cette résistance à l'usure est conférée par une dureté élevée;
- une ténacité suffisante pour éviter des ruptures pendant le traitement thermique, les opérations de montage-démontage ou le service; pour ces aciers notablement fragiles, cette propriété se révèle contradictoire avec la précédente, la ténacité diminuant lorsque la dureté augmente ;
- une bonne polissabilité permettant d'obtenir sans difficultés un poli de qualité sur la surface du moule afin de produire des pièces en matières plastiques avec un aspect de surface lisse et uniforme; l'acier doit aussi pouvoir maintenir cet état poli aussi longtemps que possible,
- une résistance à la corrosion suffisante pour éviter la piqûration, le ternissement, l'altération du poli pendant le stockage des moules et pendant le service, dans le contexte de la production de matières plastiques peu ou moyennement chimiquement agressives ; les substances plus actives par exemple par re-largage d'ions chlorures, demandent des aciers ou alliages d'autres familles.

[0005] Après usinage d'une ébauche à des cotes proches de la forme finale, les moules subissent dans un four à atmosphère contrôlée le traitement thermique suivant :

- montée à la température de trempe dans l'intervalle 1000 à 1050°C, suivi d'un maintien de quelques dizaines de minutes dans ce domaine,
- trempe sous pression de gaz jusqu'à une température de l'ordre de 80°C;
- remontée en température pour deux cycles de revenus.

[0006] Il est habituellement proposé deux domaines de températures de revenu :

- revenus à basse température : 150 à 250°C
- revenus vers 490/530°C dans la zone de durcissement secondaire de l'acier.

[0007] Normalement, les deux revenus successifs sont effectués tous deux dans le même domaine.

[0008] Des arbitrages doivent être décidés pour le choix précis des paramètres du traitement.

[0009] Pour la trempe, il est métallurgiquement recommandé de rechercher des vitesses de trempe élevées pour bénéficier d'une microstructure martensitique favorable. Cependant, des vitesses de trempe élevées favorisent les déformations et génèrent des contraintes résiduelles susceptibles de conduire à des ruptures. Pratiquement, les pressions de gaz sont limitées à des valeurs de 2 à 4 bars.

[0010] Lors de l'arrêt de trempe, avant d'enchaîner sur les revenus, des ruptures sont possibles si le refroidissement se déroule jusqu'à la température ambiante. Mais le choix habituel d'arrêter le refroidissement vers 80°C ouvre au risque de conserver de l'austénite résiduelle, notamment si les revenus ultérieurs sont fixés au-dessous de 500°C, et par voie de conséquence de ne pouvoir obtenir la dureté nominale recherchée.

[0011] Pour les revenus, le choix des basses températures ne permet qu'une libération partielle des contraintes, et si la composition de l'acier et le cycle de trempe ont laissé subsister de l'austénite résiduelle, le revenu ne la décomposant pas, la dureté visée n'est pas atteinte. Les revenus haute température décomposent l'austénite et relaxent les contraintes résiduelles, mais diminuent la ténacité et la résistance à la corrosion.

[0012] Se pose également le problème du coût de ces aciers, de par les teneurs élevées en éléments d'alliage qu'ils requièrent, et qu'il faudrait pouvoir minimiser sans dégrader les propriétés recherchées.

[0013] Le but de l'invention est la définition d'une composition économique d'acier pour les applications de moules pour la fabrication d'articles en matières plastiques présentant par rapport aux références AISI 420 et X40Cr14, les propriétés suivantes:

- dureté équivalente préférentielle de 49 à 55 HRC à l'état traité pour résister à l'abrasion ;
- résistance à la corrosion équivalente ;
- ténacité améliorée à dureté égale ;
- polissabilité améliorée ;
- tout cela pour des conditions de traitement thermique industrielles comparables aux conditions habituelles.

[0014] A cet effet, l'invention a pour objet un acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentages pondéraux :

- $0,22\% \leq C \leq 0,32\%$
- $0,05\% \leq N \leq 0,15\%$, avec $0,33\% \leq C+N \leq 0,43\%$
- $10\% \leq Cr \leq 12,4\%$
- $0,10\% \leq V \leq 0,40\%$
- $0,10\% \leq Mo \leq 1,0\%$
- traces $\leq Ni \leq 1,0\%$
- traces $\leq Mn \leq 1,0\%$
- traces $\leq Si \leq 1,0\%$
- traces $\leq W \leq 1,0\%$
- traces $\leq Co \leq 1,0\%$
- traces $\leq Cu \leq 1,0\%$
- traces $\leq Ti \leq 0,010\%$
- traces $\leq Nb \leq 0,050\%$
- traces $\leq Al \leq 0,050\%$
- traces $\leq S \leq 0,020\%$
- traces $\leq O \leq 0,0040\%$
- traces $\leq P \leq 0,03\%$
- traces $\leq B \leq 0,0050\%$
- traces $\leq Ca \leq 0,020\%$
- traces $\leq Se \leq 0,010\%$
- traces $\leq La \leq 0,040\%$
- traces $\leq Ce \leq 0,040\%$

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

[0015] De préférence $0,08\% \leq N \leq 0,12\%$.

[0016] De préférence $11,0\% \leq Cr \leq 12,4\%$.

[0017] De préférence $0,15\% \leq V \leq 0,35\%$.

[0018] De préférence traces $\leq Si \leq 0,50\%$.

[0019] De préférence $0,10\% \leq Mo + W/2 \leq 1,20\%$.

[0020] De préférence traces $\leq Ti \leq 0,003\%$.

[0021] De préférence traces $\leq Nb \leq 0,010\%$.

[0022] De préférence traces $\leq O \leq 0,0015\%$.

[0023] De préférence traces $\leq S \leq 0,003\%$.

[0024] De préférence traces $\leq Mn + Cu + Co \leq 1,8\%$.

[0025] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydables martensitique, caractérisé en ce que :

- on élabore, on coule, on forge ou lamine et on recuit un acier du type précédent ;
- on réalise un usinage dudit acier pour lui donner la forme de ladite pièce ;

EP 2 188 402 B1

- on réalise une austénisation dudit acier usiné à une température de 990-1040°C, de préférence 1000-1030°C ;
- on réalise une trempe de l'acier austénisé à une vitesse comprise entre 10 et 40°C/min dans l'intervalle de température 800 à 400°C ;
- on réalise deux revenus de l'acier trempé, pour lui conférer sa dureté finale.

[0026] Lesdits revenus peuvent être chacun effectués à une température de 200 à 400°C, de préférence 300 à 380°C pendant un minimum de 2h en assurant un maintien à coeur de la température nominale d'au moins 1h, de manière à obtenir une dureté de 49 à 55 HRC.

[0027] Lesdits revenus peuvent être chacun effectués à une température de 530 à 540°C pendant un minimum de 2h en assurant un maintien à coeur de la température nominale d'au moins 1h, de manière à obtenir une dureté comprise entre 42 et 50 HRC.

[0028] L'invention a également pour objet une pièce en acier inoxydable martensitique, caractérisée en ce que l'élément fabriqué par le procédé est fabriqué selon le procédé précédent.

[0029] Il peut s'agir d'un élément de moule destiné à la fabrication d'articles en matières plastiques.

[0030] Comme on l'aura compris l'invention repose sur une composition d'acier dont les teneurs en carbone et chrome sont simultanément dans le bas des gammes habituellement requises, voire parfois en-dessous pour la teneur en chrome, avec l'imposition de conditions précises sur d'autres éléments présents ou devant être limités ou évités. Un procédé de fabrication est associé à cette composition.

[0031] La démarche des inventeurs s'est concentrée sur la prise en considération réelle des propriétés de l'acier issu de la fabrication, et en particulier du traitement industriel tel que décrit plus haut, et non selon des conditions de laboratoire. La recherche a été réalisée avec la préoccupation d'optimiser l'action des éléments d'alliages pour en limiter la quantité introduite.

[0032] Les principales considérations ayant conduit à l'invention sont les suivantes.

[0033] La polissabilité et la qualité de surface de l'état poli de l'acier sont dégradées par :

- la présence d'inclusions non métalliques d'oxydes non réfléchissantes de la lumière, et qui de plus s'effritent ou se déchaussent au contact de l'abrasif, et forment en s'évacuant des rayures ou "queues de comètes" à la surface du moule ;
- les ségrégations interdendritiques se formant naturellement lors de la solidification du lingot et générant sur la surface des moules des zones ou lignes plus dures alternant avec des zones ou lignes plus douces, provoquant au polissage des vallonements du fait que les zones douces se creusent plus vite que les zones dures ;
- la présence de carbures de chrome micrométriques non dissous à la trempe.

[0034] D'une manière générale, la ténacité, médiocre pour cette famille d'aciers, est, pour une dureté donnée, d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée. Elle pourrait être améliorée par un équilibrage de la composition, notamment avec des additions de nickel et manganèse permettant de conserver un résidu d'austénite à la trempe. Cette solution, qui par ailleurs n'a plus d'effet si les revenus sont réalisés au-dessus de 500°C, se révèle cependant instable et handicape l'obtention de la dureté. Elle n'a pas été retenue, d'autant plus qu'elle n'était pas compatible avec l'abaissement recherché de la teneur en éléments d'alliage.

[0035] Pour atteindre ses objectifs fixés, il a été choisi :

- d'une part de produire l'acier selon des procédés connus limitant la présence d'inclusions non métalliques oxydées, donc conférant à l'acier une basse teneur en O,
- et d'autre part de réduire globalement les éléments d'alliages, d'introduire de l'azote, et d'optimiser les équilibres entre éléments pour relever la ténacité, réduire la ségrégation interdendritique et limiter la densité de précipités micrométriques.

[0036] L'invention sera mieux comprise par la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- la figure 1 qui montre des micrographies d'échantillons d'un acier de référence et de deux aciers selon l'invention, montrant la densité et la distribution des carbures micrométriques à l'état d'emploi de ces aciers ;
- la figure 2 qui montre l'influence de la température des deux revenus sur la résistance à la corrosion d'un acier selon l'invention ;
- la figure 3 qui montre l'influence de la température des revenus sur la résistance à la corrosion ;
- la figure 4 qui montre les interactions de la teneur en Cr et de la vitesse de trempe sur la résistance à la corrosion ;
- la figure 5 qui montre la dureté des aciers selon l'invention et d'un acier de référence en fonction de la température des revenus.

EP 2 188 402 B1

[0037] Le tableau 1 regroupe les compositions des échantillons étudiés. L'échantillon « Référence » correspond à un acier de type X40Cr14 classique. Les échantillons Exp.1 à Exp.7 sont non-conformes à l'invention mais permettent de dégager les inconvénients qu'il y a à ne pas respecter toutes les conditions requises par l'invention. Les échantillons Inv.1 et Inv.2 sont conformes à l'invention.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 1: Composition chimique des aciers étudiés																	
Identification	C %	N %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %,	V %	Co %	Cu %	Al %	W %	Nb %	S ppm	P ppm	Ti ppm	O ppm
Référence	0.41	0.02	0.38	0.50	0.27	14.56	0.29	0.06	0.04	0.08	0.023	0.04	0.01	5	210	34	12
Exp. 1	0.27	0.11	0.27	0.40	0.32	14.17	0.16	0.14	0.02	0.06	0.019	0.02	0.01	2	170	20	7
Exp. 2	0.27	0.12	0.28	0.37	0.32	10.71	0.16	0.13	0.93	0.03	0.015	0.07	0.02	3	150	12	11
Exp. 3	0.27	0.11	0.32	0.42	0.31	10.75	0.15	0.01	0.01	0.02	0.012	0.05	0.03	4	140	30	8
Exp. 4	0.26	0.12	0.30	0.40	0.31	10.80	0.15	0.36	0.01	0.06	0.019	0.07	0.02	2	150	28	8
Exp. 5	0.23	0.13	0.31,	0.42	0.32	12.75	0.15	0.14	0.04	0.07	0.021	0.02	0.02	2	190	18	7
Exp. 6	0.27	0.11	0.29	0.42	1.04	12.89	0.15	0.13	0.02	0.09	0.010	0.02	0.01	4	160	16	10
Exp. 7	0.28	0.11	0.27	0.42	0.35	0.89	0.89	0.13	0.01	0.02	0.013	0.02	0.01	3	170	12	11
Inv 1	0.28	0.10	0.38	0.46	0.32	12.38	0.29	0.18	0.03	0.03	0.014	0.03	0.01	1	170	13	9
Inv 2	0.27	0.12	0.37	0.43	0.32	11.04	0.32	0.22	0.04	0.01	0.013	0.01	0.02	1	200	16	7

[0038] L'invention a donc pour objet de concevoir un acier optimisé destiné à être traité selon la gamme des vitesses de trempe industrielles avec de préférence un double revenu ultérieur à basse température ($< 400^{\circ}\text{C}$) pour une dureté de 52 HRC avec une ténacité et une résistance à la corrosion égales ou supérieures à celles de l'acier de référence AISI 420 ou X40Cr14 dans sa mise en oeuvre habituelle.

[0039] De plus, l'invention poursuit l'objectif de limiter au maximum les additions d'éléments d'alliage en particulier les éléments métalliques pour diminuer le coût de production, prévenir la présence d'austénite résiduelle après la trempe, et réduire l'amplitude de la ségrégation interdendritique néfaste à la ténacité et à la qualité du poli.

[0040] A cet effet, les inventeurs sont parvenus aux résultats suivants sur la définition de la composition des aciers de l'invention.

[0041] La teneur en azote doit être comprise entre 0,05% et 0,15% et de préférence entre 0,08% et 0,12%. Cet élément est donc présent systématiquement à une teneur élevée, car il est indispensable pour former des carbonitrides de type V(C,N) aptes à éviter le grossissement du grain à l'austénisation une fois les carbures de chrome dissous. Une teneur excessive serait cependant préjudiciable par le dépassement de la limite de solubilité dans l'état solide et serait source de défauts métallurgiques. L'azote s'associe au carbone pour conférer la dureté et participe à la résistance à la corrosion. La teneur en azote peut être ajustée par insufflation d'azote gazeux lors de l'élaboration de l'acier liquide.

[0042] Le carbone contribue majoritairement à conférer la dureté requise, associé à l'azote. Compte tenu de la dureté recherchée après revenu à basse température, le pourcentage doit être compris entre 0,22% et 0,32%. De plus la somme C+N doit être comprise entre 0,33% et 0,43% pour permettre, après revenu, d'obtenir la dureté visée.

[0043] Le chrome confère à l'acier sa résistance à la corrosion. Compte tenu des vitesses de trempe industrielles pratiquées, et de l'intervalle de revenu choisi, et selon les mécanismes évoqués plus haut, sa teneur doit être comprise entre 10 et 12,4% et de préférence entre 11,0 et 12,4%.

[0044] Le vanadium doit être présent à une teneur comprise entre 0,10% et 0,40% et de préférence entre 0,15% et 0,35%. Sa présence est indispensable pour former avec le carbone et l'azote une densité suffisante de micro- et nano-précipités aptes à éviter le grossissement du grain. Une teneur trop importante serait néfaste par la fixation excessive du carbone qui ferait défaut pour le durcissement, et par la formation, lors de la solidification, de carbures isolés ou en amas défavorables à la ténacité et à la qualité du poli.

[0045] Le molybdène complète l'action du chrome pour la tenue à la corrosion; il est présent, par les recyclages ou par addition volontaire, à des pourcentages compris entre 0,10 et 1,0%. Une teneur supérieure serait néfaste par l'accroissement de l'amplitude de la ségrégation interdendritique, et par le risque de former de la ferrite delta.

[0046] Le nickel peut être présent à des teneurs inférieures à 1,0%, notamment du fait de l'apport par les matières premières. Aucune action favorable d'une addition dans cette limite pour la ténacité n'a été relevée. En revanche une teneur supérieure serait susceptible de maintenir de l'austénite résiduelle à l'état traité.

[0047] Le manganèse est un élément naturellement présent dans cette famille d'acier du fait des procédés d'élaboration et des matières premières disponibles. Aucun effet bénéfique n'a été identifié, et il s'avère nécessaire de limiter sa concentration à 1,0% pour éviter l'austénite résiduelle après traitement thermique.

[0048] Le silicium est naturellement présent pour l'élaboration et la désoxydation de l'acier. Sa teneur doit être limitée à 1,0% et de préférence 0,5%, car il agit sur le processus de solidification et la transformation delta-gamma et de ce fait peut provoquer la présence de ferrite delta ou de ségrégations locales consécutives à la présence de cette phase en fin de solidification avant corroyage.

[0049] Le tungstène peut être présent à des teneurs inférieures à 1,0% sans avoir d'effet favorable ou néfaste pour le produit. Néanmoins, par son action individuelle ou par synergie avec le molybdène, il peut favoriser la présence de ferrite delta à l'état d'utilisation, ou de précipitations ou ségrégations locales ayant pour origine la présence de ferrite delta à un stade quelconque du processus thermomécanique. Il sera préféré de respecter la condition $0,10\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 1,20\%$.

[0050] Le cobalt et le cuivre n'ont pas d'effet bénéfique identifié mais peuvent être présents à des teneurs inférieures ou égales à 1,0%; des teneurs supérieures pourraient favoriser la présence d'austénite résiduelle.

[0051] Il est préférable que le total des teneurs en Mn, Cu et Co soit $\leq 1,8\%$, de manière à limiter les risques de présence d'austénite résiduelle.

[0052] Le titane et le niobium sont des éléments très réactifs qui forment des précipités très durs néfastes pour la qualité du polissage. Leur teneur doit être maintenue aussi basse que possible : au plus 0,010%, de préférence au plus 0,003% pour Ti, et au plus 0,050%, de préférence au plus 0,010% pour Nb.

[0053] L'aluminium ajouté pour la désoxydation de l'acier peut rester présent dans des inclusions d'oxydes très néfastes pour le polissage. Le niveau d'addition doit être adapté aux procédés d'élaboration pratiqués. Une teneur maximale de 0,050% est tolérable, à condition qu'elle ne conduise pas à la présence d'inclusions d'alumine ou de silico-aluminates en grande quantité qui conduirait à un dépassement de la teneur en O acceptable (0,0040%, mieux 0,0015%).

[0054] Le soufre est préférentiellement limité à une teneur inférieure à 0,003% pour éviter la formation d'inclusions de sulfure. Toutefois, optionnellement, il peut être choisi d'en pratiquer une addition volontaire dans l'intervalle 0,003 à 0,020% associé de préférence à un autre élément (Se jusqu'à 0,010%, Ca jusqu'à 0,020%, La jusqu'à 0,040%, Ce

jusqu'à 0,040%) favorisant la formation de sulfures globulaires afin d'améliorer l'usinabilité, au détriment dans une certaine mesure de la qualité du poli.

[0055] La teneur en oxygène maximale est de 0,0040%, de préférence 0,0015%. En effet, cet élément est un indice de la densité inclusionnaire, néfaste au poli de surface lorsqu'elle est trop élevée. Cette teneur doit être maintenue aussi basse que possible et le procédé d'élaboration de l'acier doit être choisi en conséquence. Dans la pratique, des procédés connus permettent de descendre jusqu'à O = 5ppm dans des conditions économiquement acceptables.

[0056] La teneur en phosphore est limitée à 0,03% qui est une teneur courante dans cette classe d'aciers. On n'a pas noté d'effet nocif de P dans cette gamme.

[0057] Du bore peut être ajouté pour améliorer la trempabilité, à une teneur ne dépassant pas 0,0050%.

[0058] Les teneurs préférentielles indiquées pour certains éléments peuvent être imposées seules, et pas forcément en combinaison avec les autres teneurs préférentielles indiquées.

[0059] Les éléments non cités peuvent être présents à des teneurs du niveau d'impuretés résultant de l'élaboration, ne modifiant pas les propriétés que l'invention cherche à optimiser.

[0060] Les produits doivent être fabriqués selon les règles de l'art en vigueur pour les aciers spéciaux de haute qualité destinés aux applications de moulage d'articles en matières plastiques, avec l'objectif de limiter la teneur en inclusions et la ségrégation pour l'obtention d'un poli de qualité. L'élaboration doit comprendre, après fusion, une phase de désoxydation et d'élimination des inclusions dans un réacteur métallurgique. Préférentiellement, notamment pour la fabrication de moules de forte taille et pour l'obtention des plus hautes quantités de poli, il sera pratiqué une refusion par électrode consommable sous laitier pour améliorer la propreté inclusionnaire et distribuer les éléments d'alliages, et avant tout l'azote, de manière homogène dans toute la masse.

[0061] Une transformation thermomécanique par forgeage ou laminage terminée par un recuit doit suivre pour compléter l'homogénéité et la compacité de la microstructure.

[0062] Après usinage de la pièce à la forme finale et avant mise en service, les produits doivent, selon le mode opératoire préféré, subir un traitement thermique comprenant une austénisation aux environs de 1020°C (de 990 à 1040°C, de préférence 1000-1030°C), une trempe contrôlée, par exemple sous pression de gaz neutre, à une vitesse comprise entre 10 et 40°C/min adaptée à la taille de la pièce, puis deux revenus à une température de 200 à 400°C, de préférence entre 300 et 380°C pour obtenir une dureté voisine de 52 HRC $\pm$ 2 HRC, et de manière générale comprise entre 49 et 55 HRC.

[0063] Optionnellement, pour des applications ne nécessitant pas une dureté supérieure à 50HRC, l'acier défini par l'invention pourra être traité par double revenu de 530°C à 560°C pour des duretés inférieures ou égales à 50 HRC et supérieures ou égales à 42 HRC, conditions dans lesquelles la résistance à la corrosion s'avère suffisante.

[0064] Pour l'acier de référence, les carbures de Chrome ($M_{23}C_6$) existants à l'état de livraison sont remis en solution lors de l'austénisation qui précède la trempe, et la température du maintien est limitée vers 1020/1030 °C pour éviter le grossissement du grain. Cependant, à cette température de mise en solution, il subsiste une quantité significative de carbures répartis de manière hétérogène. Par une substitution d'environ 0,10 à 0,15% de la teneur en carbone par de l'azote, un abaissement d'environ 2% de la teneur en chrome et une introduction simultanée de vanadium, il est observé à la température adéquate de trempe que le grain, fixé par des précipités nanométriques de carbonitrides de vanadium V(C,N) ne grossit pas alors que la plus grande partie des carbures de chrome s'est dissoute.

[0065] Pour trois des compositions étudiées, le calcul comparé des équilibres à 1030° par simulation thermodynamique avec le logiciel THERMOCALC (d'utilisation courante par les métallurgistes) illustre cette mutation (voir tableau 2).

Tableau 2: Calcul des équilibres thermodynamiques à 1015°C pour trois compositions représentatives

Identification	Composition nominale					% Molaire de $M_{23}C_6$	% Molaire de V(C, N)	Composition de matrice			P.R.E.
	C (%)	N (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)			Cr (%)	Mo (%)	N (%)	
Référence	0.41	0.02	14.56	0,29	0.06	2,84	0.00	13,45	0,26	0,02	15.0
Inv. 1	0.28	0.10	12.38	0,29	0.18	0.00	0.20	12,35	0,29	0,09	16.0
Inv. 2	0.27	0.12	11,04	0,32	0.22	0.00	0.26	11,00	0,32	0,10	15.1

[0066] La densité effective des carbures micrométriques observée sur des produits industriels et illustrée sur la Figure 1 diminue effectivement de manière significative entre la composition de référence et les compositions de l'invention, ce qui constitue un facteur favorable pour la qualité de l'état poli.

[0067] Pour l'acier de référence, la capacité de résistance à la corrosion est, théoriquement selon les connaissances de base, avant tout reliée à la teneur en chrome disponible dans la matrice; les calculs thermodynamiques montrent

que les carbures non dissous à l'austénisation fixent environ 0,9% de chrome. Cette quantité de chrome non disponible pour la résistance à la corrosion devient inférieure à 0,1% pour les nuances expérimentales alliées en vanadium et azote. Selon la formule suivante :

[0068] P.R.E. (Pitting Resistance Equivalent) = %Cr + 3,3 x %Mo + 30 x %N permettant conventionnellement de classer les compositions selon leur résistance à la piqûration et appliquée sur la composition effective de la matrice, il se révèle selon le tableau 2 que les compositions expérimentales Inv 1 et 2 présentent un coefficient voisin de celui de la référence.

[0069] Au-delà des considérations exprimées ci-dessus exprimant un potentiel à l'état brut de trempe, il convient de réaliser des mesures dans l'état effectif du métal au stade de l'usage. La méthode électrochimique pratiquée issue de la norme ASTM G 108, consiste, dans une solution aqueuse de H₂SO₄ à 1% en poids, à polariser 15 minutes l'échantillon à un potentiel de -550mV/ECS puis à réaliser un balayage aller et retour à 60mV/mn de -550mV à +500mV. Les courbes caractéristiques intensité-potentiel au retour peuvent présenter deux pics, l'un (Pic1) dû à la dissolution de la matrice, le second (Pic 2), à un potentiel plus élevé, relié à la dissolution au droit des précipités de carbures de chrome. L'acier est d'autant plus sensible à la corrosion que le courant de dissolution est intense. Des courbes caractéristiques sont présentées en figures 2 et 3.

[0070] Selon les pratiques habituelles pour les aciers de référence, tout en obtenant la dureté voisine de 52HRC recherchée, deux paramètres du traitement thermique s'avèrent influents pour la résistance à la corrosion: la température du revenu et la vitesse de trempe.

[0071] Ces effets ont été précisés par des essais en laboratoire:

a) effet du revenu:

[0072] La figure 2 démontre pour la coulée INV1 que l'acier se sensibilise fortement vis-à-vis de la corrosion pour des revenus réalisés dans la zone de durcissement vers 500°C. Si la résistance à la corrosion est une caractéristique à privilégier impérativement pour les applications envisagées, on privilégiera donc les revenus à basse température (200-380°C).

[0073] Cette tendance se confirme pour toutes les compositions testées, comme le montre la figure 3. Celle-ci montre l'influence d'un double revenu de 2h à 380°C ou à une température avoisinant 500°C, sur la résistance à la corrosion, en considérant le courant de corrosion au pic 2 de la figure 2. La température exacte des doubles revenus à 500°C environ a été ajustée pour qu'elle permette d'obtenir la même dureté qu'après un double revenu à 380°C. On constate en particulier que l'échantillon selon l'invention a une résistance à la corrosion très comparable à celle de l'échantillon de référence pour un double revenu à 380°C.

[0074] Pour les basses températures de revenu, il a par ailleurs été vérifié que la résistance à la corrosion décroît légèrement entre 200°C et 380°C pour se dégrader rapidement au-dessus de 400°C.

[0075] Pour que les revenus aient l'effet escompté, il faut qu'ils durent au moins 2h, et que leur température nominale soit maintenue au coeur de la pièce pendant au moins 1h.

b) effet de la vitesse de trempe :

[0076] De manière inattendue, comme en témoigne la figure 4 qui compare deux coulées expérimentales se distinguant l'une de l'autre par la seule teneur en Chrome, l'augmentation de la teneur en cet élément n'améliore pas la résistance à la corrosion dans les conditions de la trempe industrielle avec une vitesse de refroidissement de l'ordre de 20°C/min dans l'intervalle 900/400°C. La basse vitesse de refroidissement provoque le développement du Pic 2 révélateur de la précipitation de carbures ou nitrures, et dont l'amplitude est d'autant plus importante que la teneur en Chrome est élevée et amplifie le courant de corrosion de la matrice (Pic 2).

[0077] Ces résultats sont confirmés pour les diverses compositions étudiées.

[0078] Selon l'invention, on choisira une vitesse de trempe compatible avec le savoir-faire du traitement thermique et comprise entre 10 et 40°C/min dans l'intervalle de température 800 à 400°C.

[0079] En conclusion, dans le contexte d'une trempe industrielle, c'est avec les revenus à basse température que la meilleure tenue à la corrosion est obtenue, et dans cette configuration, la variation de la teneur en chrome dans l'intervalle 10,5 à 15% ne confirme pas l'effet bénéfique habituellement reconnu pour cet élément d'alliage.

[0080] Les mêmes effets défavorables de la diminution de la vitesse de trempe et de l'augmentation de la température du revenu sont constatés sur la ténacité. Cette propriété est communément simplement appréciée à partir des caractéristiques mécaniques conventionnelles d'allongement et de striction lors de l'essai de traction et d'énergie de flexion par choc sur barreaux non entaillés de dimensions 55x10x7 mm. Pour les essais concernés, on a réalisé sur tous les échantillons une trempe de 16°C/min puis un double revenu de 2h. Les résultats regroupés dans le Tableau 3 démontrent :

- pour la composition Inv. 2 prise comme exemple, l'effet néfaste de l'abaissement de la vitesse de trempe ;

EP 2 188 402 B1

- l'effet fragilisant du double revenu au voisinage de 500°C ;
- pour le double revenu à basse température (380°C), la supériorité du compromis dureté/ténacité des deux aciers de l'invention par rapport à la référence.

Tableau 3: Caractéristiques mécaniques mesurées pour trois compositions sur prélèvements représentatifs de produits Industriels

Composition	Vitesse de Trempe : (°C/min)	Double revenu de 2 heures à 380°C				Double revenu de 2 heures à haute température				
		Dureté	A	Z	Flexion par choc Eprouvette non entaillée	Revenu	Dureté	A	Z	Flexion par choc Eprouvette non entaillée
		HRC	%	%	J	°C	HRC	%	%	J
Référence	16	51,3	4,5	9	110	500	51,3	3,0	3	32
Inv. 1	16	53,2	7,5	21	210	520	53,0	3,5	5	38
Inv. 2	16	53,9	6,5	17	130	520	52,3	6,0	17	35
Inv. 2	60	53,8	9,5	35	260					

[0081] Les compositions de l'invention permettent l'obtention de la dureté de 52 HRC ou davantage après trempe dans les conditions industrielles et double revenu à 380°C, malgré l'adoucissement subi dans ce domaine pour cette famille d'acier à partir du brut de trempe, comme le montre la figure 5.

Revendications

1. Acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce qu'il** comprend, en pourcentages pondéraux :

- $0,22\% \leq C \leq 0,32\%$
- $0,05\% \leq N \leq 0,15\%$, avec $0,33\% \leq C+N \leq 0,43\%$
- $10\% \leq Cr \leq 12,4\%$
- $0,10\% \leq V \leq 0,40\%$
- $0,10\% \leq Mo \leq 1,0\%$
- traces $\leq Ni \leq 1,0\%$
- traces $\leq Mn \leq 1,0\%$
- traces $\leq Si \leq 1,0\%$
- traces $\leq W \leq 1,0\%$
- traces $\leq Co \leq 1,0\%$
- traces $\leq Cu \leq 1,0\%$
- traces $\leq Ti \leq 0,010\%$
- traces $\leq Nb \leq 0,050\%$
- traces $\leq Al \leq 0,050\%$
- traces $\leq S \leq 0,020\%$
- traces $\leq O \leq 0,0040\%$
- traces $\leq P \leq 0,03\%$
- traces $\leq B \leq 0,0050\%$
- traces $\leq Ca \leq 0,020\%$
- traces $\leq Se \leq 0,010\%$
- traces $\leq La \leq 0,040\%$
- traces $\leq Ce \leq 0,040\%$, de préférence $0,10\% \leq Mo + W/2 \leq 1.20\%$

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

2. Acier selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** $0,08\% \leq N \leq 0,12\%$.

EP 2 188 402 B1

3. Acier selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** $11,0\% \leq \text{Cr} \leq 12,4\%$.
4. Acier selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** $0,15\% \leq \text{V} \leq 0,35\%$.
- 5 5. Acier selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{Si} \leq 0,5\%$.
6. Acier selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** $0,10\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 1,20\%$.
7. Acier selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{Ti} \leq 0,003\%$.
- 10 8. Acier selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{Nb} \leq 0,010\%$.
9. Acier selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{O} \leq 0,0015\%$.
- 15 10. Acier selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{S} \leq 0,003\%$.
11. Acier selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** $\text{traces} \leq \text{Mn} + \text{Cu} + \text{Co} \leq 1,8\%$.
- 20 12. Procédé de fabrication d'une pièce en acier inoxydable martensitique, **caractérisé en ce que** :
- on élabore, on coule, on forge ou lamine et on recuit un acier selon l'une des revendications 1 à 11 ;
 - on réalise un usinage dudit acier pour lui donner la forme de ladite pièce ;
 - on réalise une austénisation dudit acier usiné à une température de 990-1040°C, de préférence 1000-1030°C ;
 - on réalise une trempe de l'acier austénisé à une vitesse comprise entre 10 et 40°C/min dans l'intervalle de
- 25 température 800 à 400°C ;
- on réalise deux revenus de l'acier trempé, pour lui conférer sa dureté finale.
- 30 13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** lesdits revenus sont chacun effectués à une température de 200 à 400°C, de préférence 300 à 380°C pendant un minimum de 2h en assurant un maintien à coeur de la température nominale d'au moins 1h, de manière à obtenir une dureté de 49 à 55 HRC.
- 35 14. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** lesdits revenus sont chacun effectués à une température de 530 à 560°C pendant un minimum de 2h en assurant un maintien à coeur de la température nominale d'au moins 1h, de manière à obtenir une dureté comprise entre 42 et 50 HRC.
15. Pièce en acier inoxydable martensitique, **caractérisée en ce que** l'élément fabriqué par le procédé est fabriqué selon l'une des revendications 12 à 14.
- 40 16. Pièce selon la revendication 15, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'un élément de moule destiné à la fabrication d'articles en matières plastiques.

Claims

- 45 1. Martensitic stainless steel, **characterised in that** it comprises, in percentages by weight
- $0,22\% \leq \text{C} \leq 0,32\%$
 - $0,05\% \leq \text{N} \leq 0,15\%$, with $0,33\% \leq \text{C} + \text{N} \leq 0,43\%$
 - $10\% \leq \text{Cr} \leq 12,4\%$
 - 50 - $0,10\% \leq \text{V} \leq 0,40\%$
 - $0,10\% \leq \text{Mo} \leq 1,0\%$
 - trace levels $\leq \text{Ni} \leq 1,0\%$
 - trace levels $\leq \text{Mn} \leq 1,0\%$
 - trace levels $\leq \text{Si} \leq 1,0\%$
 - 55 - trace levels $\leq \text{W} < 10\%$
 - trace levels $\leq \text{Co} \leq 1,0\%$
 - trace levels $\leq \text{Cu} \leq 1,0\%$
 - trace levels $\leq \text{Ti} \leq 0,010\%$

- trace levels $\leq \text{Nb} \leq 0.050\%$
- trace levels $\leq \text{Al} \leq 0.050\%$
- trace levels $\leq \text{S} \leq 0.020\%$
- trace levels $\leq \text{O} \leq 0.0040\%$
- trace levels $\leq \text{P} \leq 0.03\%$
- trace levels $\leq \text{B} \leq 0.0050\%$
- trace levels $\leq \text{Ca} \leq 0.020\%$
- trace levels $\leq \text{Se} \leq 0.010\%$
- trace levels $\leq \text{La} \leq 0.040\%$
- trace levels $\leq \text{Ce} \leq 0.040\%$

the remainder being iron and impurities resulting from the production operation.

2. Steel according to claim 1, **characterised in that** $0.08\% < \text{N} \leq 0.12\%$.
3. Steel according to claim or claim 2, **characterised in that** $11.0\% \leq \text{Cr} \leq 12.4\%$.
4. Steel according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** $0.15\% \leq \text{V} \leq 0.35\%$.
5. Steel according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** trace levels $\leq \text{Si} \leq 0.5\%$.
6. Steel according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** $0.10\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 1.20\%$.
7. Steel according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** trace levels $\leq \text{Ti} \leq 0.003\%$.
8. Steel according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** trace levels $\leq \text{Nb} \leq 0.010\%$.
9. according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** trace levels $\leq \text{O} \leq 0.0015\%$.
10. Steel according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** trace levels $\leq \text{S} \leq 0.003\%$.
11. Steel according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** trace levels $\leq \text{Mn} + \text{Cu} + \text{Co} \leq 1.8\%$.
12. Method for producing a component of martensitic stainless steel, **characterised in that:**
 - a steel according to any one of claims 1 to 11 is produced, cast, forged or rolled and annealed;
 - the steel is machined in order to confer thereon the shape of the component;
 - the machined steel is austenitised at a temperature of from $990\text{-}1040^\circ\text{C}$, preferably $1000\text{-}1030^\circ\text{C}$;
 - the austenitised steel is quenched at a rate of between 10 and $40^\circ\text{C}/\text{min}$ in the temperature range of from 800 to 400°C ;
 - two tempering operations are carried out on the quenched steel, in order to confer thereon its final hardness.
13. Method according to claim 12, **characterised in that** the tempering operations are each carried out at a temperature of from 200 to 400°C , preferably from 300 to 380°C for a minimum of 2 hours whilst ensuring that the nominal temperature is maintained in the core for at least 1 hour, in order to obtain a hardness of from 49 to 55 HRC.
14. Method according to claim 12, **characterised in that** the tempering operations are each carried out at a temperature of from 530 to 560°C for a minimum of 2 hours whilst ensuring that the nominal temperature is maintained in the core for at least 1 hour, in order to obtain a hardness of between 42 and 50 HRC.
15. Component of martensitic stainless steel, **characterised in that** the element produced using the method is produced in accordance with any one of claims 12 to 14.
16. Component according to claim 15, **characterised in that** it is a mould element which is intended for the production of articles of plastics materials.

Patentansprüche

1. Martensitischer Edelstahl, **dadurch gekennzeichnet, dass** er in Gewichtsprozenten:

- 5 - $0,22 \leq C \leq 0,32\%$
- $0,05 \leq N \leq 0,15\%$, mit $0,33\% \leq C+N \leq 0,43\%$
- $10\% \leq Cr \leq 12,4\%$
- $0,10\% \leq V \leq 0,40\%$
- $0,10\% \leq Mo \leq 1,0\%$
- 10 - Spuren $\leq Ni \leq 1,0\%$
- Spuren $\leq Mn \leq 1,0\%$
- Spuren $\leq Si \leq 1,0\%$
- Spuren $\leq W \leq 1,0\%$
- Spuren $\leq Co \leq 1,0\%$
- 15 - Spuren $\leq Cu \leq 1,0\%$
- Spuren $\leq Ti \leq 0,010\%$
- Spuren $\leq Nb \leq 0,050\%$
- Spuren $\leq Al \leq 0,050\%$
- Spuren $\leq S \leq 0,020\%$
- 20 - Spuren $\leq O \leq 0,0040\%$
- Spuren $\leq P \leq 0,03\%$
- Spuren $\leq B \leq 0,0050\%$
- Spuren $\leq Ca \leq 0,020\%$
- Spuren $\leq Se \leq 0,010\%$
- 25 - Spuren $\leq La \leq 0,040\%$
- Spuren $\leq Ce \leq 0,040\%$

umfasst, wobei der Rest Eisen und Verunreinigungen, die aus der Bearbeitung resultieren, ist.

30 2. Stahl gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** $0,08\% \leq N \leq 0,12\%$ ist.

3. Stahl gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** $11,0\% \leq Cr \leq 12,4\%$ ist.

4. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** $0,15\% \leq V \leq 0,35\%$ ist.

35 5. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq Si \leq 0,5\%$ ist,

6. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** $0,10\% \leq Mo + W/2 \leq 1,20\%$ ist.

40 7. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq Ti \leq 0,003\%$ ist.

8. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq Nb \leq 0,010\%$ ist.

9. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq O \leq 0,0015\%$ ist.

45 10. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq S \leq 0,003\%$ ist.

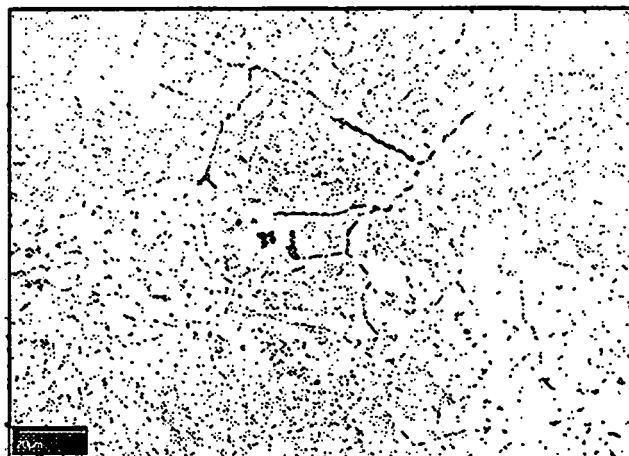
11. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spuren $\leq Mn + Cu + Co \leq 1,8\%$, ist.

50 12. Verfahren zur Herstellung eines martensitischen Edelstahlteils, **dadurch gekennzeichnet, dass:**

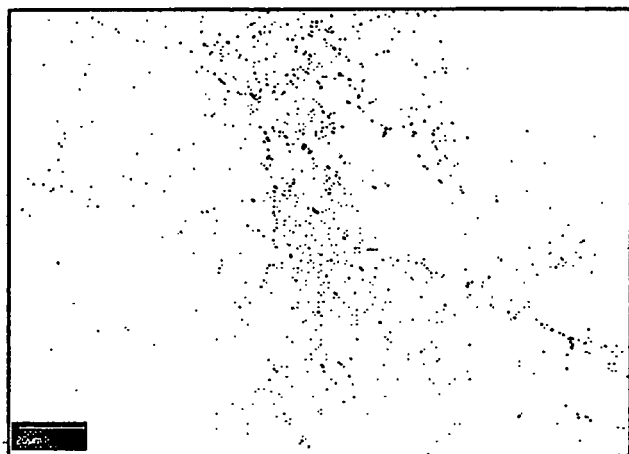
- ein Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 erzeugt, gegossen, geschmiedet oder gewalzt und gegläht wird;
- der Stahl so verarbeitet wird, dass ihm die Form des Teiles gegeben wird;
- der verarbeitete Stahl, bei einer Temperatur von 990-1040 °C, bevorzugt 1000~1030°C austenitisiert wird,
- 55 - der austenitisierte Stahl mit einer Geschwindigkeit im Temperaturintervall von 800 bis 400 °C zwischen 10 und 40 °C/min abgeschreckt wird;
- der abgeschreckte Stahl zwei Mal getempert wird, um ihm seine endgültige Härte zu verleihen.

EP 2 188 402 B1

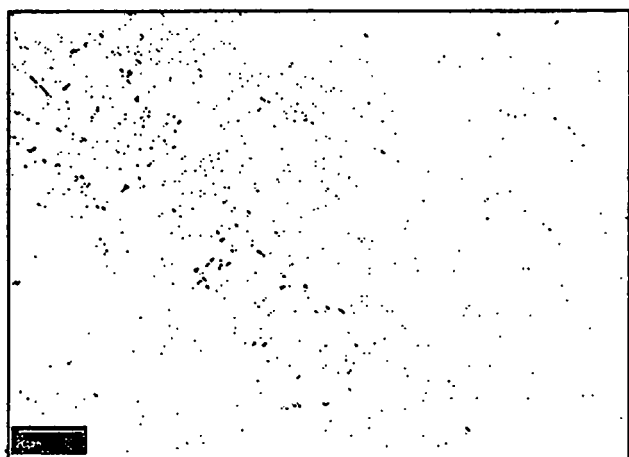
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** beide Tempere bei einer Temperatur von 200 bis 400 °C, bevorzugt 300 bis 380 °C während mindestens 2 h, um die Aufrechterhaltung der nominalen Temperatur im Kern für mindestens 1 h zu gewährleisten, so vorgenommen werden, dass eine Härte von 49 bis 55 HRC erhalten wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** beide Tempere bei einer Temperatur von 530 bis 560 °C während mindestens 2 h, um die Aufrechterhaltung der nominalen Temperatur im Kern für mindestens 1 h zu gewährleisten, so vorgenommen wird, dass eine Härte von 42 bis 50 HRC erhalten wird.
15. Martensitisches Edelstahlteil, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Formelement, welches durch das Verfahren hergestellt wird, hergestellt wird gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14,
16. Teil gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Gussformelement handelt, dass zur Herstellung von Plastikartikeln bestimmt ist.



Référence



INV. 1



INV. 2

FIG.1

INFLUENCE DU REVENU SUR LE COURANT DE CORROSION

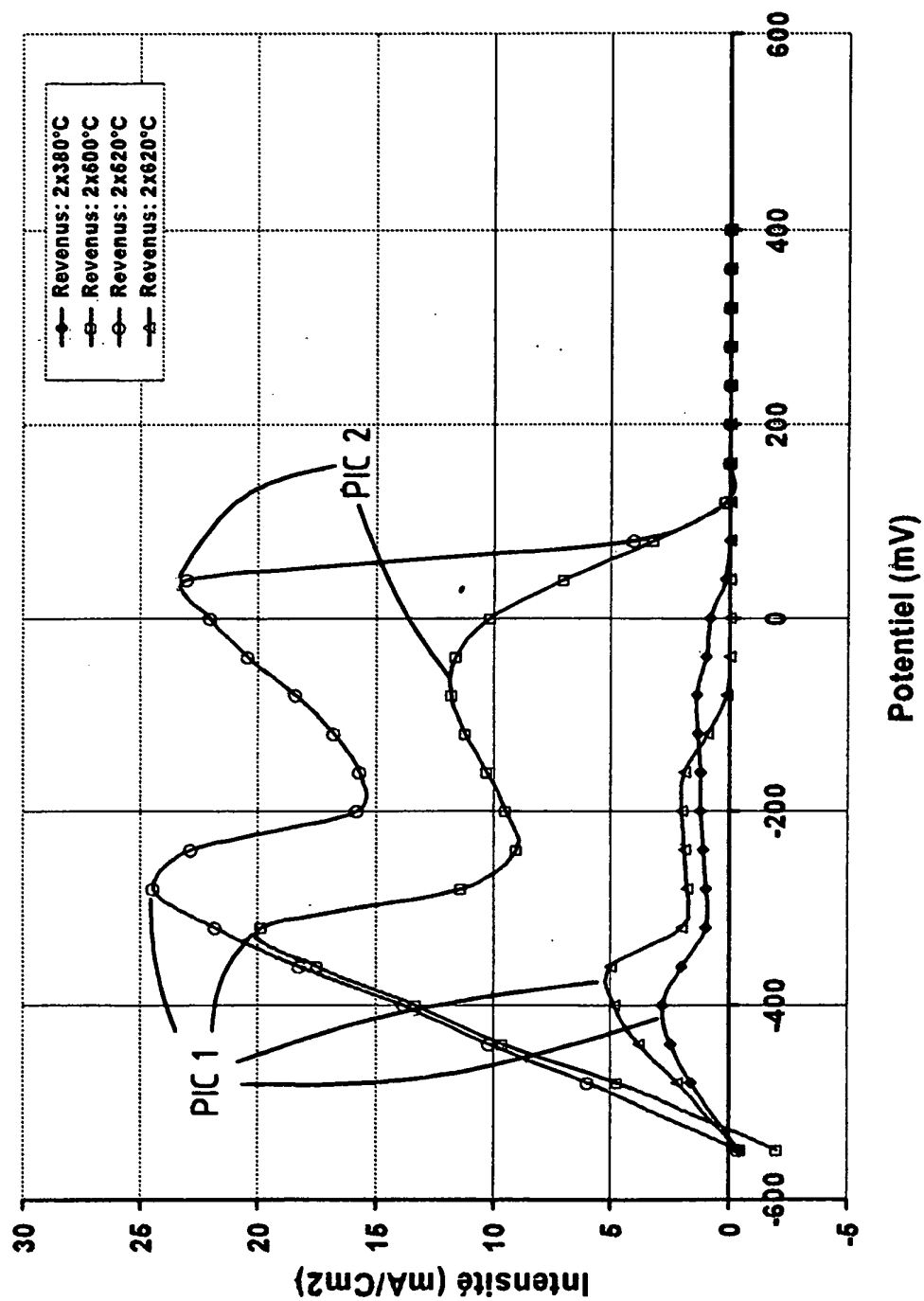
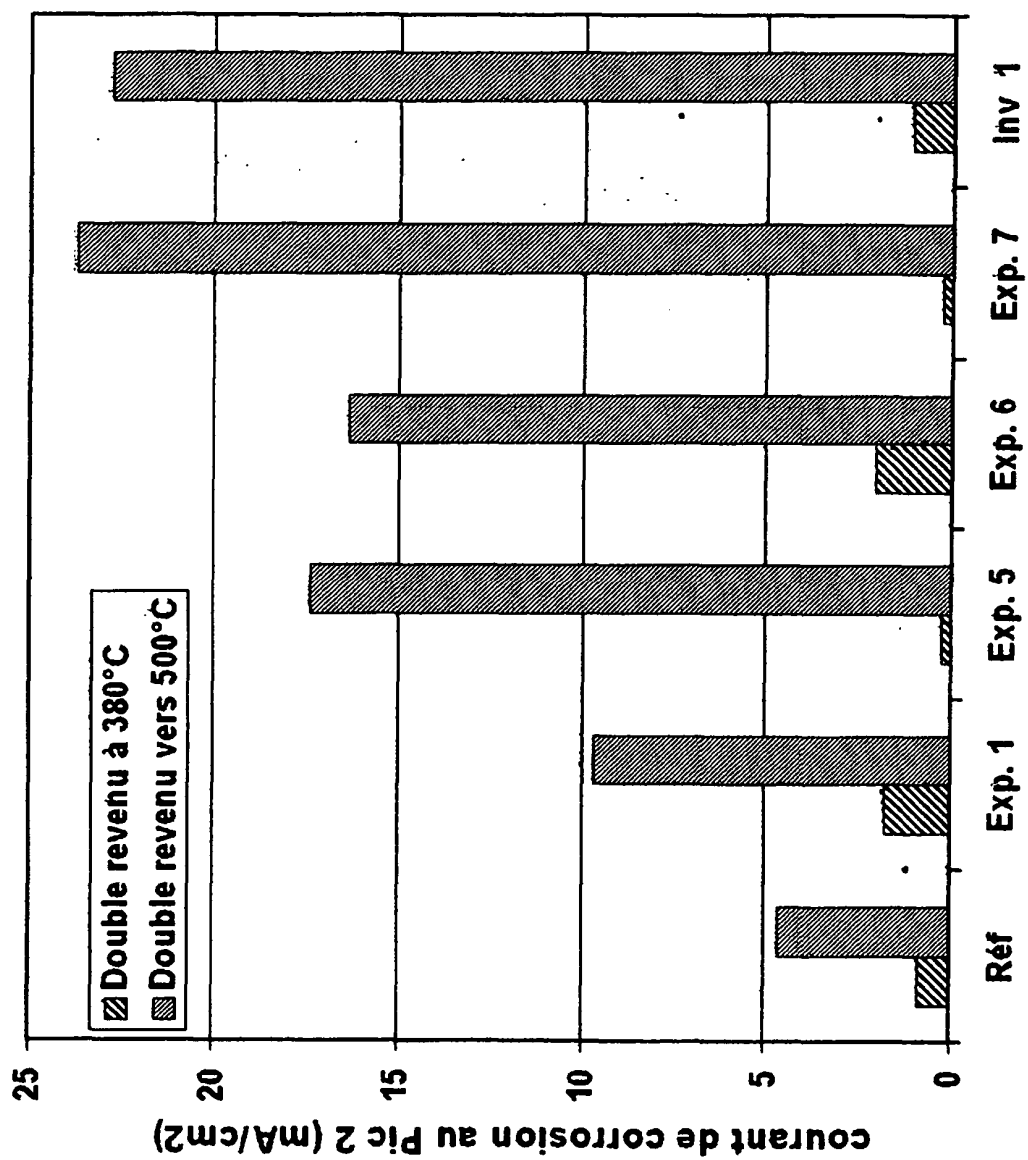


FIG.2

FIG. 3

COURBES POTENTIOCHIMIQUES

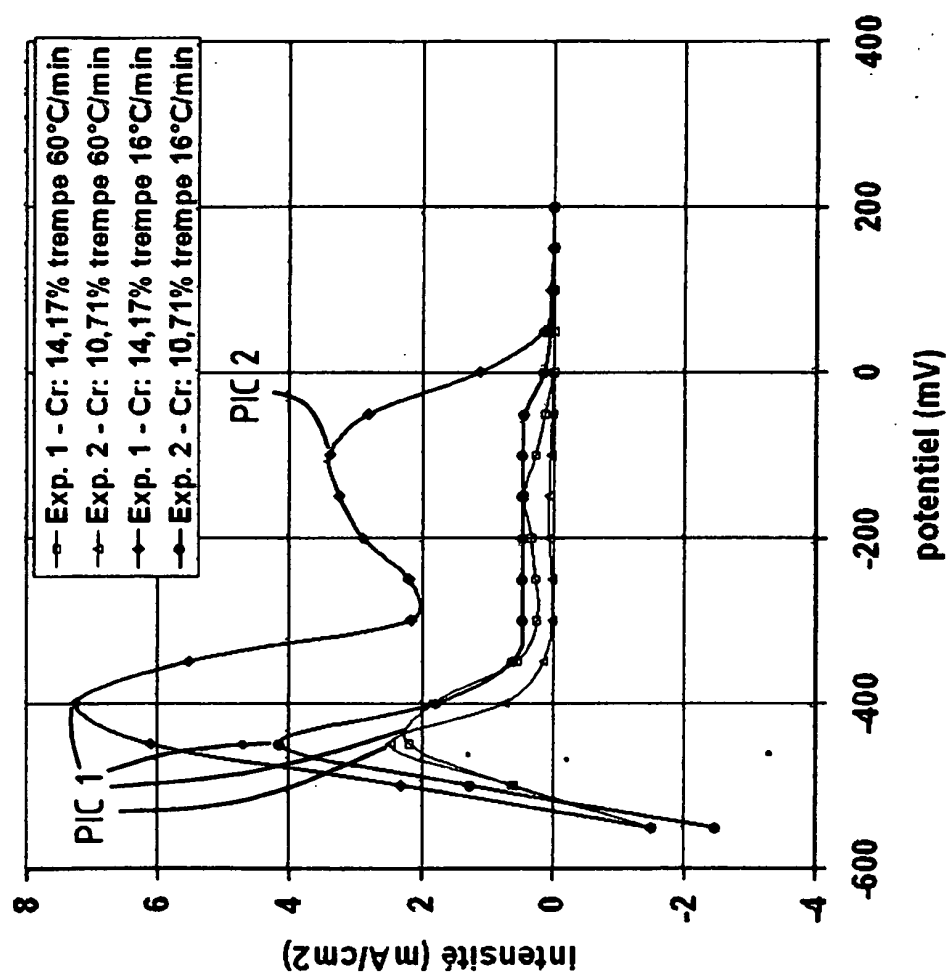


FIG. 4

Nuances X13 T6, ES 2442, ES2455
Dureté après Revendu

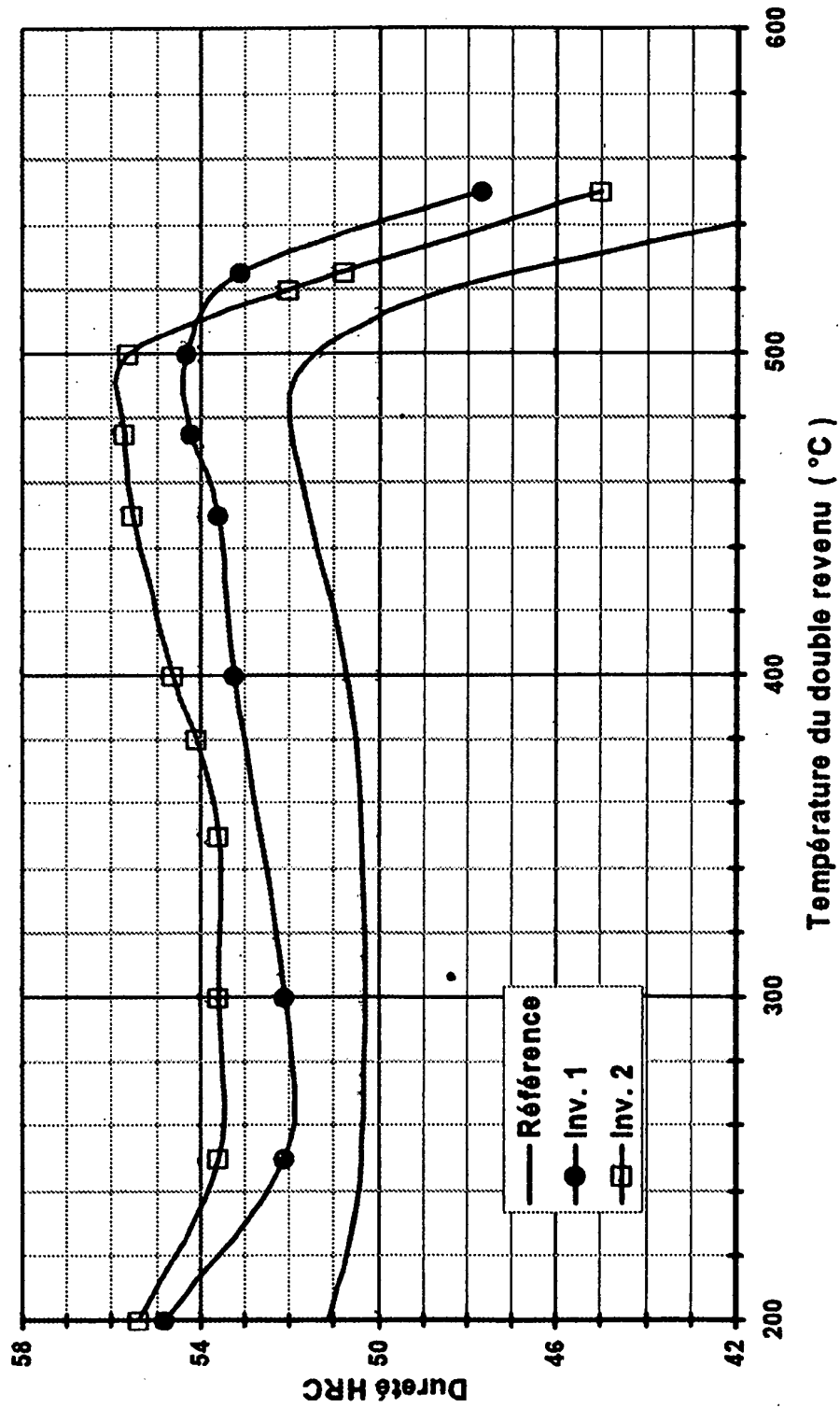


FIG.5

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

- JP 10110248 B [0003]