



(11)

EP 2 310 546 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

22.03.2017 Bulletin 2017/12

(21) Numéro de dépôt: **09784484.9**

(22) Date de dépôt: **08.07.2009**

(51) Int Cl.:

C21D 1/32 (2006.01)	C21D 9/00 (2006.01)
C21D 9/28 (2006.01)	C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)	C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)	C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01)	C22C 38/48 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01)	C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)	C21D 6/00 (2006.01)
C21D 6/04 (2006.01)	

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2009/051351

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2010/007297 (21.01.2010 Gazette 2010/03)

(54) **ACIER MARTENSITIQUE DURCI À TENEUR FAIBLE EN COBALT, PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PIÈCE À PARTIR DE CET ACIER, ET PIÈCE AINSI OBTENUE**

ANGELASSENER MARTENSITISCHER STAHL, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEILS
AUS DEM STAHL UND DADURCH ERHALTENES TEIL

HARDENED MARTENSITIC STEEL HAVING A LOW COBALT CONTENT, PROCESS FOR
MANUFACTURING A PART FROM THIS STEEL, AND PART THUS OBTAINED

(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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **15.07.2008 FR 0854810**

(43) Date de publication de la demande:

20.04.2011 Bulletin 2011/16

(73) Titulaire: **AUBERT & DUVAL**

75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **ROCH, François**

F-75016 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Lavoix**

**2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:

EP-A- 0 648 854	WO-A-2006/114499
GB-A- 371 334	GB-A- 1 089 934
GB-A- 1 089 935	US-A- 5 393 488

EP 2 310 546 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] L'invention concerne un acier martensitique durci par un système duplex, c'est-à-dire par une précipitation de composés intermétalliques et de carbures obtenue grâce à une composition de l'acier et un traitement thermique de vieillissement appropriés.

[0002] Ce type d'acier propose :

- une très haute résistance mécanique, mais en même temps une ténacité et une ductilité élevées, autrement dit une faible sensibilité à la rupture fragile ; cette très haute résistance subsiste à chaud, jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C ;
- de bonnes propriétés en fatigue, ce qui implique notamment l'absence d'inclusions nocives telles que des nitrures et des oxydes ; cette caractéristique doit être obtenue par une composition appropriée et des conditions d'élaboration du métal liquide soignées.

[0003] De plus, il est cémentable et nitrurable, de manière à pouvoir durcir sa surface pour lui conférer une bonne résistance à l'abrasion et en frottement lubrifié.

[0004] Les applications envisageables de cet acier concernent tous les domaines de la mécanique où sont requises des pièces de structure ou de transmission qui doivent combiner de très fortes charges, sous sollicitations dynamiques et en présence d'échauffement induit ou environnant. On citera, de manière non exhaustive, les arbres de transmission, les arbres de boîte de vitesse, les axes de roulements,...

[0005] La demande d'une excellente résistance mécanique à chaud empêche d'utiliser, dans certaines applications, les aciers au carbone ou les aciers dits « faiblement alliés » dont la résistance se dégrade à partir de 200°C. En outre, la ténacité de ces aciers n'est généralement plus satisfaisante lorsqu'ils sont traités pour des niveaux de résistance mécanique supérieurs à 2000 MPa, et, d'une manière générale, leur limite élastique « vraie » est bien inférieure à leur résistance maximale mesurée à l'essai de traction : la limite élastique est donc un critère dimensionnant qui devient pénalisant dans ce cas. On peut alors utiliser les aciers maraging, dont la limite élastique est notablement plus proche de leur valeur maximale de résistance à la traction, qui ont une résistance satisfaisante jusqu'à 350-400°C, et qui offrent encore une bonne ténacité pour les très hauts niveaux de résistance mécanique. Mais ces aciers maraging contiennent assez systématiquement des teneurs élevées en nickel, cobalt et molybdène, tous éléments qui sont coûteux et sujets à des variations notables de leur cote sur le marché des matières premières. Ils contiennent aussi du titane, utilisé pour sa forte contribution au durcissement secondaire, mais qui est principalement en cause dans l'abaissement de la tenue en fatigue des aciers maraging dû au nitrure TiN, dont il est quasiment impossible d'éviter la formation lors de l'élaboration d'aciers n'en contenant même seulement que quelques dixièmes de pourcents.

[0006] Il a été proposé dans US-A-5,393,488 une composition d'acier à durcissement secondaire sans addition de titane, visant à améliorer la tenue à chaud et surtout à améliorer les propriétés en fatigue, la ductilité et la ténacité. Cette composition a l'inconvénient d'exiger une teneur en Co élevée (8 à 16%), ce qui rend l'acier très coûteux. (NB : dans le présent texte, toutes les teneurs des différents éléments sont exprimées en % pondéraux).

[0007] Dans le document WO-A-2006/114499, on a proposé une composition d'acier martensitique durci et une suite de traitements thermiques optimisée adaptée à cette composition qui, par rapport à l'art antérieur représenté par US-A-5,393,388, présentait l'avantage de n'exiger qu'une teneur plus réduite en cobalt, soit entre 5 et 7%. En ajustant les teneurs des autres éléments et les paramètres des traitements thermiques en conséquence, il a été possible d'obtenir des pièces proposant un ensemble de propriétés mécaniques très satisfaisantes, notamment pour les applications aéronautiques. Ce sont, notamment, une résistance à la traction à froid comprise entre 2200 MPa et 2350 MPa, une ductilité et une résilience au moins égales à celles des meilleurs aciers à haute résistance, et à chaud (400°C) une résistance à la traction de l'ordre de 1800 MPa, ainsi que des propriétés de fatigue optimales.

[0008] Cet acier est dit « à durcissement duplex », car son durcissement est obtenu par la précipitation durcissante simultanée de composés intermétalliques et de carbures de type M_2C .

[0009] Toutefois, cet acier contient toujours des quantités de cobalt relativement importantes. Cet élément étant de toute façon onéreux et son prix étant susceptible de subir des fluctuations importantes sur le marché des matières premières, il serait important de trouver des moyens de réduire encore très sensiblement sa présence, notamment dans les matériaux destinés à des applications mécaniques plus courantes que les applications aéronautiques.

[0010] Les aciers tels que proposés dans WO-A-2006/114499 et US-A-5 393 488 permettent d'obtenir une bonne résilience mais pour certaines applications celle-ci peut s'avérer insuffisante.

[0011] Pour ces mêmes applications il est également demandé d'obtenir une résistance à la traction (R_m) très élevée.

[0012] Le but de l'invention est de proposer un acier utilisable, notamment, pour fabriquer des pièces mécaniques telles que des arbres de transmission, ou des éléments de structure, présentant une résilience plus élevée tout en présentant une résistance mécanique importante. Cet acier devrait également avoir un coût de production plus faible que les aciers les plus performants connus actuellement pour ces usages, grâce, en particulier, à une teneur en cobalt

EP 2 310 546 B1

significativement plus réduite.

[0013] A cet effet, l'invention a pour objet un acier caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- 5 - C = 0,18 - 0,30%
- Co = 1,5 - 4 %, de préférence 2 - 3%
- Cr = 2 - 5%
- Al = 1 - 2%
- Mo + W/2 = 1 - 4%
- 10 - V = traces - 0,3%
- Nb = traces - 0,1%
- B = traces - 30 ppm
- Ni = 11 - 16% avec $Ni \geq 7 + 3,5 Al$
- Si = traces - 1,0%
- 15 - Mn = traces - 2,0%
- Ca = traces - 20 ppm
- Terres rares = traces - 100 ppm
- si $N \leq 10$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ traces - 100 ppm avec $Ti + Zr/2 \leq 10 N$
- si $10 \text{ ppm} < N \leq 20$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ traces - 150 ppm
- 20 - O = traces - 50 ppm
- N = traces - 20 ppm
- S = traces - 20 ppm
- Cu = traces - 1 %
- P = traces - 200 ppm

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

[0014] Il contient de préférence C = 0,20 - 0,25%.

[0015] Il contient de préférence Cr = 2 - 4%.

[0016] Il contient de préférence Al = 1 - 1,6%, mieux 1,4 - 1,6%.

30 **[0017]** Il contient de préférence Mo $\geq 1\%$.

[0018] Il contient de préférence Mo + W/2 = 1 - 2%.

[0019] Il contient de préférence V = 0,2 - 0,3%.

[0020] Il contient de préférence Ni = 12 - 14%, avec $Ni \geq 7 + 3,5 Al$.

[0021] Il contient de préférence Nb = traces - 0,05%

35 **[0022]** Il contient de préférence Si = traces - 0,25%, mieux traces - 0,10%.

[0023] Il contient de préférence O = traces - 10 ppm.

[0024] Il contient de préférence N = traces - 10 ppm.

[0025] Il contient de préférence S = traces - 10 ppm, mieux traces - 5 ppm.

[0026] Il contient de préférence P = traces - 100 ppm.

40 **[0027]** Sa température de transformation martensitique M_s mesurée est de préférence supérieure ou égale à 100°C.

[0028] Sa température de transformation martensitique M_s mesurée peut être supérieure ou égale à 140°C.

[0029] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une pièce en acier, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes précédant le parachèvement de la pièce lui procurant sa forme définitive :

- 45 - la préparation d'un acier ayant la composition précédente ;
- au moins une opération de mise en forme de cet acier ;
- un revenu d'adoucissement à 600-675°C pendant 4 à 20h suivi d'un refroidissement à l'air ;
- une mise en solution à 900-1000°C pendant au moins 1h, suivie par un refroidissement à l'huile ou à l'air suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbures intergranulaires dans la matrice d'austénite ;
- 50 - un vieillissement de durcissement à 475-600°C, de préférence de 490-525°C pendant 5-20h.

[0030] Il comporte en outre de préférence un traitement cryogénique à -50°C ou plus bas, de préférence entre -80°C et 100°C ou plus bas mais pas en dessous de -110°C, pour transformer toute l'austénite en martensite, la température étant inférieure de 150°C ou davantage à M_s mesurée, au moins un desdits traitements durant entre 4h et 50h et de préférence entre 4h et 10h.

55 **[0031]** Il comporte en outre de préférence un traitement d'adoucissement de la martensite brute de trempe effectué à 150-250°C pendant 4-16h, suivi par un refroidissement à l'air calme.

[0032] La pièce subit également de préférence une cémentation, ou une nitruration, ou une carbonituration .

[0033] La nitruration, ou la cémentation, ou la carbonitruration, peut être effectuée lors d'un cycle de vieillissement.

[0034] Une nitruration peut être effectuée entre 475 et 600°C.

[0035] Ladite nitruration ou cémentation ou carbonitruration peut être effectuée lors d'un cycle thermique préalablement ou simultanément à ladite mise en solution.

5 **[0036]** L'invention a également pour objet une pièce mécanique ou pièce pour élément de structure, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée selon le procédé précédent.

[0037] Il peut s'agir notamment d'un arbre de transmission de moteur, ou d'un dispositif de suspension de moteur ou d'un élément d'atterrisseur ou d'un élément de boîte de vitesses ou d'un axe de roulement.

10 **[0038]** Comme on l'aura compris, l'invention repose d'abord sur une composition d'acier qui se distingue de l'art antérieur représenté par WO-A-2006/114499 notamment par une teneur en Co plus faible mais restant significative, comprise entre 1,5 et 4 %. Les teneurs des autres éléments d'alliage significativement présents les plus courants ne sont que peu modifiées, mais certaines teneurs en impuretés doivent être maîtrisées avec soin.

15 **[0039]** Le Co est un élément coûteux dont on a réduit significativement la teneur par rapport à l'art antérieur, sans toutefois le supprimer ou le porter à un très bas niveau. L'acier selon l'invention contient, de manière générale, assez peu d'éléments d'addition coûteux, mis à part le nickel dont la teneur n'est cependant pas augmentée par rapport à l'art antérieur. Mais, il est nécessaire d'apporter un soin particulier lors de l'élaboration, afin de limiter la teneur en azote à 20 ppm au maximum pour éviter autant que possible la formation de nitrures d'aluminium. Les teneurs maximales en titane et zirconium doivent aussi être limitées en conséquence pour éviter qu'ils ne forment des nitrures avec l'azote résiduel.

20 **[0040]** L'acier de l'invention peut être usiné à l'état trempé, avec des outils adaptés à une dureté de 45HRC. Il est intermédiaire entre les maragings (usinables bruts de trempe puisqu'ils ont une martensite douce à bas carbone) et les aciers au carbone qui doivent être usinés essentiellement à l'état recuit.

[0041] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence à la figure 1 annexée, qui montre, pour des échantillons de diverses compositions, leur résistance à la traction Rm et leur ténacité Kv.

25 **[0042]** Dans les aciers de la classe de ceux de l'invention, on réalise un durcissement « duplex », c'est-à-dire obtenu conjointement par des intermétalliques de type β -NiAl et par des carbures de type M_2C , en présence d'austénite de réversion formée/stabilisée par un enrichissement en nickel obtenu par diffusion lors du vieillissement de durcissement, qui donne de la ductilité à la structure par formation d'une structure sandwich (quelques % d'austénite stable et ductile entre les lattes de la martensite durcie).

30 **[0043]** Il faut éviter de former des nitrures, de Ti, de Zr et d'Al notamment, qui sont fragilisants : ils détériorent la ténacité et la tenue en fatigue. Comme ces nitrures peuvent précipiter dès des teneurs de 1 à quelques ppm de N en présence de Ti, Zr et/ou Al, et que les moyens d'élaboration conventionnels permettent difficilement d'atteindre moins de 5 ppm de N, l'acier de l'invention respecte les règles suivantes.

35 **[0044]** On limite en principe toute addition de Ti (maximum autorisé : 100 ppm), et on limite N autant que possible. Selon l'invention, la teneur en N ne doit pas dépasser 20 ppm et, mieux, 10 ppm, et la teneur en Ti ne doit pas dépasser 10 fois la teneur en N.

40 **[0045]** Néanmoins, une addition proportionnée de titane en fin d'élaboration au four sous vide est envisageable en vue de fixer l'azote résiduel et, ainsi, éviter la précipitation nocive du nitrure AlN. Comme il faut, toutefois, éviter la formation du nitrure TiN en phase liquide, car il devient grossier (de 5 à 10 μm ou davantage), l'addition de titane ne peut être pratiquée que pour une teneur résiduelle maximale en azote de 10 ppm dans le métal liquide, et toujours sans dépasser 10 fois cette valeur résiduelle en azote. Par exemple, pour une teneur finale de 8 ppm de N en fin d'élaboration, la teneur limite de l'addition éventuelle en titane est de 80 ppm.

45 **[0046]** On peut remplacer partiellement ou totalement Ti par Zr, ces deux éléments se comportant de façon assez comparable. Leurs masses atomiques étant dans un rapport de 2, si du Zr est ajouté en plus ou à la place du Ti il faut raisonner sur la somme $Ti + Zr/2$ et dire que, en même temps que $N \leq 10$ ppm :

- $Ti + Zr/2$ doit toujours être ≤ 100 ppm ;
- et $Ti + Zr/2$ doit être ≤ 10 N.

50 **[0047]** Dans le cas où la teneur en N est supérieure à 10 ppm et inférieure ou égale à 20 ppm, Ti et Zr sont à considérer comme des impuretés à éviter, et la somme $Ti + Zr/2$ doit être ≤ 150 ppm.

[0048] L'addition éventuelle de terres rares, en fin d'élaboration, peut aussi contribuer à fixer une fraction de N, outre le S et O. Dans ce cas, il faut s'assurer que la teneur résiduelle en terres rares sous forme libre reste inférieure ou égale à 100 ppm, et préférentiellement inférieure ou égale à 50 ppm, car ces éléments fragilisent l'acier lorsqu'ils sont présents au-delà de ces valeurs. On pense que les oxynitrures de terres rares (par exemple de La) sont moins nocifs que les nitrures de Ti ou Al, du fait de leur forme globulaire qui les rendrait moins susceptibles de constituer des amorces de ruptures de fatigue.

[0049] Un traitement au calcium peut être pratiqué en vue de compléter la désoxydation/désulfuration du métal liquide.

Ce traitement est préférentiellement conduit avec les éventuelles additions de Ti, Zr ou terres rares.

[0050] Le carbure M_2C de Cr, Mo, W et V contenant très peu de Fe est privilégié pour ses propriétés durcissantes et non fragilisantes. Le carbure M_2C est métastable au regard des carbures d'équilibre M_7C_3 et/ou M_6C et/ou $M_{23}C_6$. Il est stabilisé par Mo et W. La somme de la teneur en Mo et de la moitié de la teneur en W doit être d'au moins 1%. Il ne faut cependant pas dépasser $Mo + W/2 = 4\%$ pour ne pas détériorer la forgeabilité (ou la déformabilité à chaud en général) et ne pas former des intermétalliques de la phase μ de type Fe_7Mo_6 , qui est l'une des phases durcissantes essentielles des aciers maraging classiques mais n'est pas souhaitée dans l'acier de l'invention. De préférence, $Mo + W/2$ est compris entre 1 et 2%. C'est également pour éviter la formation de carbures de Ti non durcissants et susceptibles de fragiliser les joints de grains qu'une limitation impérative à 100 ppm de la teneur en Ti des aciers selon l'invention est requise.

[0051] Cr et V sont des éléments qui activent la formation des carbures « métastables ».

[0052] V forme aussi des carbures de type MC, stables jusqu'aux températures de mise en solution, qui « bloquent » les joints de grains et limitent le grossissement des grains lors des traitements thermiques à haute température. Il ne faut pas dépasser $V = 0,3\%$ pour ne pas fixer trop de C dans des carbures de V, lors du cycle de mise en solution, au détriment du carbure M_2C de Cr, Mo, W, V dont on recherche la précipitation lors du cycle de vieillissement ultérieur. De préférence la teneur en V est comprise entre 0,2 et 0,3%.

[0053] La présence de Cr (au moins 2%) permet de diminuer le taux de carbures de V et d'accroître le taux de M_2C . Il ne faut pas dépasser 5% pour ne pas trop favoriser la formation des carbures stables, en particulier $M_{23}C_6$. De préférence on ne dépasse pas 4% de Cr.

[0054] La présence de C favorise l'apparition de M_2C par rapport à la phase μ . Mais une teneur excessive cause des ségrégations, un abaissement de Ms et amène des difficultés lors de la fabrication à l'échelle industrielle : sensibilité aux tapures (fissurations superficielles lors d'un refroidissement rapide), usinabilité difficile d'une martensite trop dure à l'état brut de trempe.... Sa teneur doit être comprise entre 0,20 et 0,30%, de préférence 0,20-0,25%. La couche superficielle des pièces pourra être enrichie en C par cémentation ou carbonitruration si une très grande dureté de surface est requise dans les applications envisagées.

[0055] Le cobalt relève quelque peu la température de transition ductile/fragile, ce qui n'est pas favorable, en particulier dans des compositions à teneurs en nickel plutôt basses, tandis que, contrairement à ce qui a pu être constaté dans d'autres aciers, le cobalt ne relève pas de manière évidente le point de transformation Ms des compositions de l'invention et n'a donc pas d'intérêt manifeste non plus sur ce plan.

[0056] La teneur en Co (5 à 7%) proposée dans les aciers de WO-A-2006/114499, en combinaison avec les teneurs des autres éléments, résultait de la recherche d'un compromis entre ces divers avantages et inconvénients.

[0057] Comme on l'a dit, l'invention repose d'abord sur une composition d'acier qui se distingue de l'art antérieur représenté par WO-A-2006/114499 notamment par une teneur en Co plus faible, comprise entre 1,5 et 4 %, mieux entre 2 et 3%. Les teneurs des autres éléments d'alliage significativement présents les plus courants ne sont que peu modifiées, mais certaines teneurs en impuretés doivent être maîtrisées avec soin, notamment les teneurs en Ti, Zr et N qui affectent la ténacité.

[0058] Dans le contexte d'une exploration de l'effet du Co sur les propriétés mécaniques de ce type d'acier (R_m et K_v), il a été mis en évidence de manière inattendue que l'ajustement de la concentration de cet élément permet d'obtenir le meilleur compromis Résilience / R_m . Cette mise en évidence est illustrée sur la figure 1 sur laquelle on constate qu'une population de points R_m/K_v est répartie autour d'une courbe polynomiale d'ordre 3 présentant une inflexion pour des teneurs en Co comprises entre 1,5 et 4 % de Co. Une résilience de l'ordre de 30 joules ou davantage et une R_m supérieur ou égal à 2140 MPa sont obtenues simultanément dans cet intervalle de teneur en Co.

[0059] Il faut éviter d'avoir une concentration inutilement élevée en Co qui, non seulement est très onéreux, mais dégrade également la résilience. Il est connu que le Co dégrade la transition de résilience du Fe pur (page 52-54 materials Sciences and Technology January 1994 Vol. 10). En effet, comme on l'a dit la présence de Co augmente la température de transition ductile / fragile. Par ailleurs une teneur en Co supérieure à 1,5 % de Co s'avère utile pour améliorer le durcissement structural par précipitation de carbure M_2C et ainsi augmenter significativement R_m . De plus, de manière surprenante les inventeurs ont constaté après plusieurs essais qu'une teneur en Co comprise entre environ 1,5 et 4 %, mieux entre 2 et 3%, améliore significativement la résistance mécanique pratiquement sans dégrader la résilience, comparativement à une nuance à très basse teneur en Co ($< 1\%$) dont la composition serait, par ailleurs, identique.

[0060] Ni et Al sont liés dans l'invention, où Ni doit être $\geq 7 + 3,5 Al$. Ce sont les deux éléments essentiels qui participent à une bonne part du durcissement par vieillissement, grâce à la précipitation de la phase intermétallique nanométrique de type B2 (NiAl par exemple). C'est cette phase qui confère une large part de la résistance mécanique à chaud, jusqu'à environ 400°C. Le nickel est aussi l'élément qui réduit la fragilité par clivage car il abaisse la température de transition ductile/fragile des martensites. Si Al est trop élevé par rapport à Ni, la matrice martensitique est trop fortement appauvrie en nickel à la suite de la précipitation du précipité durcissant NiAl lors du vieillissement. Cela est dommageable pour les critères de ténacité et de ductilité, car l'abaissement de la teneur en nickel dans la phase martensitique conduit au relèvement de sa température de transition ductile/fragile, donc à sa fragilisation à des températures voisines de l'am-

biente. En outre, le nickel favorise la formation d'austénite de réversion et/ou stabilise la fraction d'austénite résiduelle (éventuellement présente), lors du cycle de vieillissement. Ces mécanismes sont favorables aux critères de ductilité et de ténacité, mais aussi de stabilité structurale de l'acier. Si la matrice vieillie est trop appauvrie en nickel, ces mécanismes vertueux sont minorés ou inhibés : on n'a plus de potentiel d'austénite de réversion. A l'inverse, si on a trop de Ni, on réduit exagérément le taux de phase durcissante de type NiAl en exagérant le taux d'austénite de réversion dans laquelle Al reste largement en solution.

[0061] En fin de trempe, il ne faut pas avoir d'austénite résiduelle (<3%), et il faut se retrouver avec une structure essentiellement martensitique. A cet effet, il faut ajuster les conditions de la trempe, en particulier la température de fin de refroidissement, et aussi la composition de l'acier. Cette dernière détermine la température Ms de début de transformation martensitique qui, selon l'invention, doit de préférence rester égale ou supérieure à 140°C si on ne pratique pas de cycle cryogénique, et doit de préférence être comprise entre 100 et 140°C si on pratique un cycle cryogénique.

[0062] Ms est habituellement calculée selon la formule classique de la littérature : $Ms = 550 - 350 \times C\% - 40 \times Mn\% - 17 \times Cr\% - 10 \times Mo\% - 17 \times Ni\% - 8 \times W\% - 35 \times V\% - 10 \times Cu\% - 10 \times Co\% + 30 \times Al\%$ °C. Toutefois, l'expérience montre que cette formule n'est que très approximative, en particulier parce que les effets du Co et de Al sont très variables d'un type d'acier à l'autre. Pour savoir si un acier est conforme ou non à l'invention, il faut donc se baser sur des mesures de la température Ms réelle, effectuées par exemple par dilatométrie comme cela est classique. La teneur en Ni est une des variables d'ajustement possibles de Ms.

[0063] La température de fin de refroidissement après trempe doit être inférieure à Ms réelle -150°C, préférentiellement inférieure à Ms réelle -200°C, afin d'assurer une pleine transformation martensitique de l'acier. La température de fin de refroidissement doit donc être inférieure à la température Mf mesurée de fin de transformation martensitique de l'acier. Pour les compositions les plus enrichies en C et Ni en particulier, un traitement cryogénique peut être appliqué immédiatement à la suite d'un refroidissement à température ambiante depuis la température de mise en solution. La vitesse globale de refroidissement doit être la plus élevée possible de façon à éviter les mécanismes de stabilisation de l'austénite résiduelle riche en carbone. Il n'est cependant pas utile de rechercher des températures cryogéniques inférieures à -110°C car l'agitation thermique de la structure y devient insuffisante pour produire la transformation martensitique. D'une façon générale, il est préférable que la valeur Ms de l'acier soit comprise entre 100 et 140°C si on applique un cycle cryogénique, et supérieure ou égale à 140°C en l'absence de ce cycle cryogénique. Tel que déjà appliqué pour des aciers martensitiques durcis par un système duplex et tel que déjà connu de WO-A-2006/114499, la durée du cycle cryogénique, si nécessaire, est comprise entre 4 et 50 heures, préférentiellement de 4 à 16 heures, et encore préférentiellement de 4 à 10 heures. On peut pratiquer plusieurs cycles cryogéniques, l'essentiel étant qu'au moins l'un d'entre eux ait les caractéristiques précitées.

[0064] Concrètement, on doit avoir Al = 1-2%, de préférence 1-1,6%, mieux 1,4-1,6%, et Ni = 11-16%, avec Ni $\geq$ 7 + 3,5 Al. Idéalement on a 1,5% d'Al et 12-14% de Ni. Ces conditions favorisent la présence de NiAl ce qui augmente la résistance à la traction Rm, dont on constate également qu'elle n'est pas trop détériorée par la faible teneur en Co si les autres conditions de l'invention sont réunies. La limite élastique R_{p0,2} est influencée de la même façon que Rm.

[0065] Par rapport aux aciers connus de US-A-5 393 488, où on recherche une présence très élevée d'austénite de réversion pour avoir une ductilité et une ténacité élevée, les aciers de la classe de l'invention privilégient la présence des phases durcissantes B2, notamment NiAl, pour obtenir une résistance mécanique élevée à chaud. Le respect des conditions sur Ni et Al qui ont été données assure une teneur potentielle suffisante d'austénite de réversion pour conserver une ductilité et une ténacité convenables pour les applications envisagées.

[0066] Il est possible d'ajouter du B, mais pas plus de 30ppm pour ne pas dégrader les propriétés de l'acier.

[0067] Il est également possible d'ajouter du Nb pour contrôler la taille des grains lors d'un forgeage ou d'une autre transformation à chaud, à une teneur ne dépassant pas 0,1%. L'acier, selon l'invention accepte donc des matières premières pouvant contenir des teneurs résiduelles en Nb non négligeables.

[0068] Une caractéristique des aciers de la classe de l'invention est aussi la possibilité de remplacer au moins une partie de Mo par W. A fraction atomique équivalente, W ségrège moins à la solidification que Mo et apporte un surcroît de tenue mécanique à chaud. Il a l'inconvénient d'être coûteux et on peut optimiser ce coût en l'associant à Mo. Comme on l'a dit, Mo + W/2 doit être compris entre 1 et 4%, de préférence entre 1 et 2%. On préfère conserver une teneur minimale en Mo de 1% pour limiter le coût de l'acier, d'autant que la tenue à haute température n'est pas un objectif prioritaire de l'acier de l'invention.

[0069] Cu peut aller jusqu'à 1%. Il est susceptible de participer au durcissement à l'aide de sa phase epsilon, et la présence de Ni permet de limiter ses effets nocifs, en particulier l'apparition de criques superficielles lors du forgeage des pièces, que l'on constate lors d'additions de cuivre dans des aciers ne contenant pas de nickel. Mais sa présence n'a rien d'indispensable et il peut n'être présent qu'à l'état de traces résiduelles, issues des pollutions des matières premières.

[0070] Le manganèse n'est a priori pas utile à l'obtention des propriétés de l'acier visées, mais il n'a pas d'effet néfaste reconnu. En outre, sa faible tension de vapeur aux températures de l'acier liquide fait que sa concentration est difficilement maîtrisable en élaboration sous vide et refusion sous vide : sa teneur peut varier en fonction de la localisation radiale

EP 2 310 546 B1

et axiale dans un lingot refondu. Comme il est souvent présent dans les matières premières, et pour les raisons ci-dessus, sa teneur sera préférentiellement au plus de 0,25%, et en tous cas limitée à 2% au plus, car de trop fortes variations de sa concentration dans un même produit nuiront à la répétitivité des propriétés.

[0071] Le silicium est connu pour avoir un effet de durcissement en solution solide de la ferrite et, à l'instar du cobalt, pour diminuer la solubilité de certains éléments ou de certaines phases dans la ferrite. Néanmoins, comme on l'a vu, l'acier de l'invention ne comporte que relativement peu de cobalt, et il peut se passer de silicium, d'autant plus que, en outre, le silicium favorise généralement la précipitation de phases intermétalliques néfastes dans les aciers complexes (phase de Laves, siliciures...). Sa teneur sera limitée à 1%, préférentiellement à moins de 0,25% et encore préférentiellement à moins de 0,1%.

[0072] De manière générale, les éléments pouvant ségréger aux joints de grains et les fragiliser, comme P et S, doivent être contrôlés dans les limites suivantes : S = traces - 20ppm, de préférence traces - 10ppm, mieux traces - 5ppm, et P = traces - 200ppm, de préférence traces - 100ppm, mieux traces - 50 ppm.

[0073] On peut utiliser Ca comme désoxydant et comme capteur de soufre, en le retrouvant résiduellement au final (≤ 20 ppm). De même, des résidus de terres rares peuvent subsister au final (≤ 100 ppm) à la suite d'un traitement d'affinage du métal liquide où elles auraient été utilisées pour capter O, S et/ou N. L'utilisation de Ca et de terres rares à ces effets n'étant pas obligatoire, ces éléments peuvent n'être présents qu'à l'état de traces dans les aciers de l'invention.

[0074] La teneur en oxygène acceptable est de 50 ppm au maximum, de préférence 10 ppm au maximum.

[0075] A titre d'exemples, on a testé des échantillons d'acier dont les compositions (en pourcentages pondéraux) sont reportées dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Composition des échantillons testés

			Domaine de l'Invention								
	A (réf.)	B (réf.)	C	D	E	F	G	H	I	J	K(réf.)
C%	0,233	0,239	0,22	0,23	0,24	0,21	0,24	0,22	0,18	0,23	0,21
Si%	0,082	0,031	0,029	0,033	0,041	0,045	0,053	0,036	0,065	0,30	0,052
Mn%	0,026	0,033	0,032	0,035	0,028	0,035	0,039	0,041	0,38	0,052	0,061
S ppm	1	4	7	4	6	7	3	8	10	5	4
P ppm	54	30	29	31	30	25	15	28	80	45	29
Ni%	13,43	12,67	13,31	12,42	12,30	14,11	12,99	12,70	15,10	11,25	12,91
Cr%	2,76	3,38	2,99	3,05	3,21	3,19	2,95	3,25	3,17	3,17	2,89
Mo%	1,44	1,52	1,61	1,52	1,49	1,46	1,47	1,51	1,48	1,55	1,46
Al%	0,962	1,50	1,45	1,50	1,60	1,54	1,46	1,49	1,53	1,48	1,39
Co%	10,25	6,18	3,93	3,50	3,02	2,98	2,56	2,30	2,02	1,72	0,5
Cu%	0,014	0,011	<0,010	0,011	0,010	<0,010	0,025	0,35	0,052	0,061	0,032
Ti%	<0,02	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	0,025	< 0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nb%	<0,05	<0,005 0	<0,005 0	0,050	<0,005 0	0,015	< 0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
B ppm	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	28	15	<5	<5
Ca pm	<50	<50	<50	<50	<50	60	< 50	< 50	< 50	< 50	<50
N ppm	<3	13	4	7	5	10	6	3	6	< 3	<3
O ppm	<3	3,4	4	3	10	15	< 3	12	<3	20	6
V%	<0,01	0,245	0,251	<0,010	0,248	0,243	<0,010	0,115	0,292	0,241	<0,010

[0076] Les éléments non cités dans le tableau ne sont présents au plus qu'à l'état de traces résultant de l'élaboration.

[0077] L'acier de référence A correspond à un acier selon US-A-5 393 488, ayant donc une teneur en Co élevée.

[0078] L'acier de référence B correspond à un acier selon WO-A-2006 / 114 499, il se distingue de A par une teneur en Co plus faible et une teneur en Al plus élevée.

[0079] Les aciers C à J sont conformes à l'invention à tous points de vue, notamment par leur teneur en Co, significativement plus faible que celle de l'acier B, mais qui reste néanmoins sensiblement supérieure à une simple teneur

EP 2 310 546 B1

résiduelle et est obtenue par un ajout délibéré au cours de l'élaboration.

[0080] L'acier C se distingue de l'acier de référence B essentiellement par une teneur en Co plus faible.

[0081] L'acier D se distingue de C par une teneur Co légèrement plus faible pour une teneur en Ni plus faible, et par l'absence de V qui n'est présent qu'à l'état de traces.

[0082] L'acier E se distingue de D par une teneur Co encore plus faible que celle de D et par une teneur en V à un niveau comparable à l'acier C.

[0083] L'acier F se distingue de C, D, E essentiellement par une teneur légèrement supérieure en Ni, sa teneur en Co étant comparable à celle de l'acier E.

[0084] L'acier G se distingue des aciers C à F par une teneur en Co encore réduite et ne comporte pas de V.

[0085] L'acier H se distingue de l'acier G par une baisse encore accentuée de la teneur en Co et par une teneur significativement plus élevée en Bore.

[0086] L'acier I se distingue de l'acier H par un abaissement encore accentué de la teneur en Co, et par une plus basse teneur en C associée à une teneur plus élevée en Ni.

[0087] L'acier J est celui dont la composition la teneur en Co la plus faible, tout en correspondant à une addition volontaire et qui demeure conforme à l'invention. Il a également la plus faible teneur en Ni et comporte du V.

[0088] L'acier de référence K a une teneur en Co faible et en dessous du minimum exigé par l'invention. Il est comparable sur les autres points aux aciers selon l'invention sans V et B et à très bas N.

[0089] Ces échantillons ont été forgés à partir de lingots de 200kg en éléments plats de 75 x 35mm dans les conditions suivantes. Un traitement d'homogénéisation d'au moins 16 heures à 1250°C est suivi d'une première opération de forgeage destinée à fractionner les structures grossières des lingots ; des demi-produits de section carrée de 75 x 75 mm ont ensuite été forgés après une remise en température à 1180°C; finalement, chaque demi-produit a été placé dans un four à 950°C, puis a été forgé à cette température sous la forme d'éléments plats de 75 x 35 mm dont la structure granulaire est affinée par ces opérations successives.

[0090] De plus, les échantillons ont subi un revenu d'adoucissement à une température d'au moins 600°C. En l'occurrence, ce revenu d'adoucissement a été effectué à 650°C pendant 8h et suivi d'un refroidissement à l'air. Grâce à cela, les produits bruts de transformations thermomécaniques peuvent subir sans problèmes particuliers les opérations de parachèvement (redressage, écroûtage, usinage...) conférant à la pièce sa forme définitive. On remarquera que le revenu d'adoucissement n'apporte pas de contribution pour l'obtention des caractéristiques mécaniques finales.

[0091] Après le forgeage, les échantillons ont subi :

- une mise en solution à 900°C pendant 1h puis un refroidissement par trempe à l'huile ;
- de manière connue en soi et tel que déjà appliqué pour des aciers martensitiques durcis par un système duplex comme par exemple l'acier de WO-A-2006/114499: un traitement cryogénique à - 80°C pendant 8h pour les échantillons A, B, C, E, G, I, J et K ; les échantillons D et H ont subi un traitement cryogénique à - 90°C pendant 7h et l'échantillon F un traitement à - 100°C pendant 6h ;
- un revenu de détente de 16h à 200°C ;
- un vieillissement de durcissement à 500°C pendant 10h puis un refroidissement à l'air.

[0092] Les propriétés des échantillons (résistance à la traction Rm en sens long, limite élastique Rp_{0,2}, élongation A5d, striction Z, résilience KV, taille du grain ASTM) sont reportées dans le tableau 2. Elles sont ici mesurées à la température ambiante normale.

Tableau 2 : Propriétés des échantillons testés

		Co	Rm (Mpa)	Rp _{0,2} (Mpa)	A5d (%)	Z (%)	KV (J)	Grain ASTM
Réf.	A	10,25	2176	1956	11,2	58	25/27	8
	B	6,18	2316	2135	9,5	49	20/24	8
Inv.	C	3,93	2220	2030	10,1	52	29	7
	D	3,50	2208	2011	10,3	55	31	9
	E	3,02	2200	1998	10,3	55	30	8
	F	2,98	2140	1935	10,9	61	32	7
	G	2,56	2188	1975	10,7	60	31	7
	H	2,30	2150	1945	10,6	61	33	8
	I	2,02	2185	1970	10,4	59	31	7

EP 2 310 546 B1

(suite)

		Co	Rm (Mpa)	Rp _{0,2} (Mpa)	A5d (%)	Z (%)	KV (J)	Grain ASTM
	J	1,72	2170	1943	10,4	60	33	8
Réf.	K	0,5	2085	1891	11,1	62	34	7

[0093] On voit que les échantillons selon l'invention C à J ont des propriétés en traction qui sont comparables à A et B mais aussi une résilience nettement améliorée due à l'abaissement significatif de la teneur en Co.

[0094] Par ailleurs, les inventeurs constatent après plusieurs essais qu'une teneur en Co comprise entre environ 1,5 et 4 % améliore significativement la résistance mécanique, pratiquement sans dégrader la résilience comparativement à l'échantillon de référence K à 0,5% de Co. L'échantillon K à moins de 1,5 % de Co permet de maintenir une résilience aussi bonne, mais avec une résistance à la traction amoindrie.

[0095] Il a été mis en évidence de manière inattendue que la concentration de Co selon l'invention permet d'obtenir le meilleur compromis Résilience / Rm. Cette mise en évidence est illustrée sur la figure 1 sur laquelle on constate qu'une population de points Rm/Kv est répartie autour d'une courbe polynomiale d'ordre 3 présentant une inflexion entre 1,5 et 4 % de Co. Une résilience de l'ordre de 30 joules ou davantage et un Rm supérieur ou égal à 2140 MPa sont obtenus dans cet intervalle de teneurs en Co.

[0096] Le compromis résistance/résilience recherché pourrait par ailleurs être affiné à l'aide d'une modification des conditions de vieillissement, mais l'ajustement de la teneur en Co demeure le paramètre essentiel sur lequel il faut jouer pour obtenir ce compromis.

[0097] Le durcissement apporté par l'augmentation de l'Al, avec le Ni élevé, pour former la phase durcissante NiAl, n'est pas proportionnel à la concentration en Al, et dépasser une valeur de 2 % en Al n'apporte pas de gain significatif sur la résistance à la traction.

[0098] Les additions de Nb et B des échantillons D et H respectivement ne sont pas nécessaires pour l'obtention des résistances mécaniques élevées visées prioritairement dans les aciers de la classe de l'invention. Cependant, l'addition de Nb permet d'affiner la taille de grain, décrite par l'indice ASTM conventionnel (les valeurs ASTM les plus élevées correspondant aux grains les plus fins).

[0099] Après le revenu d'adoucissement à 650°C pendant 8h et refroidissement à l'air, une mise en solution à 935°C pendant 1 heure suivie d'un refroidissement à l'huile, puis un traitement cryogénique à -80°C pendant 8h ou à -90°C pendant 7h ou encore à -100°C pendant 6h, puis un détensionnement à 200°C pendant 8h (sur les éprouvettes de traction) ou 16h (sur les éprouvettes de résilience), puis un vieillissement à 500°C pendant 12h suivi d'un refroidissement à l'air, ont permis d'obtenir en sens long à 20°C un excellent compromis entre résistance à la traction, ductilité et résilience.

[0100] Des expériences complémentaires montrent qu'en sens travers, les valeurs de résilience demeurent acceptables. A 400°C, la résistance à la traction demeure très élevée, et des teneurs en Co relativement faibles sont compatibles avec les propriétés recherchées.

[0101] De manière générale, un mode de traitement thermique optimisé de l'acier selon l'invention pour l'obtention au final d'une pièce présentant les propriétés souhaitées est, après la mise en forme de l'ébauche de la pièce et avant le parachèvement procurant à la pièce sa forme définitive est le suivant :

- un revenu d'adoucissement à 600-675°C pendant 4 à 20h suivi d'un refroidissement à l'air ;
- une mise en solution à 900-1000°C pendant au moins 1h, suivie par un refroidissement à l'huile ou à l'air suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbures intergranulaires dans la matrice d'austénite ;
- si nécessaire, un traitement cryogénique à -50°C ou plus bas, de préférence entre -80°C et -100°C ou plus bas mais pas en dessous de -110°C, pour transformer toute l'austénite en martensite, la température étant inférieure de 150°C ou davantage à Ms, préférentiellement inférieure d'environ 200°C à Ms, un au moins desdits traitements cryogéniques durant au moins 4h et au plus 50h et de préférence entre 4h et 10h ; pour les compositions ayant, notamment, une teneur en Ni relativement basse qui conduit à une température Ms relativement élevée, ce traitement cryogénique est moins utile ; la durée du traitement cryogénique dépendant notamment de la massivité de la pièce à traiter ;
- optionnellement un traitement d'adoucissement de la martensite brute de trempe effectué à 150-250°C pendant 4-16h, suivi par un refroidissement l'air calme ;
- un vieillissement de durcissement à 475-600°C, de préférence à 490-525°C pendant 5-20h; un vieillissement en dessous de 490°C n'est pas toujours recommandé car le carbure métastable M₃C pourrait encore être présent et apporterait une fragilité à la structure; les vieillissements au-delà de 525°C peuvent provoquer une perte de résistance mécanique par vieillissement, sans gain notable de ténacité ou de ductilité.

[0102] Dans les exemples qui ont été décrits, les opérations de mise en forme de l'acier suivant sa coulée et précédant le revenu d'adoucissement et les autres traitements thermiques ont consisté en un forgeage. Mais d'autres types de traitements thermomécaniques de mise en forme à chaud et/ou à froid peuvent être exécutés en plus ou à la place de ce forgeage, en fonction du type de produit final que l'on désire obtenir (pièces matricées, barres, demi-produits...). On peut notamment citer un ou des laminages, un matriçage, un estampage... ainsi qu'une combinaison de plusieurs tels traitements.

[0103] Les applications privilégiées de l'acier selon l'invention sont les pièces d'endurance pour mécanique et éléments de structure, pour lesquelles on doit avoir à froid une résistance à la traction supérieure à 2150 MPa, combinée à des valeurs de résilience supérieures à celles des meilleurs aciers à haute résistance, et à chaud (400°C) une résistance à la traction de l'ordre de 1800 MPa, ainsi que des propriétés de fatigue optimales.

[0104] L'acier selon l'invention a également pour avantage d'être cémentable, nitrurable et carbonitrurable. On peut donc conférer aux pièces qui l'utilisent une résistance à l'abrasion élevée sans affecter ses propriétés à coeur. Cela est particulièrement avantageux dans les applications envisagées qui ont été citées.

[0105] La cémentation, ou la nitruration, ou la carbonitruration, peut, éventuellement, être effectuée pendant les traitements thermiques de vieillissement ou de mise en solution, au lieu d'être effectuée lors d'une étape séparée. En particulier, une nitruration peut être effectuée entre 475 et 500°C lors d'un cycle de vieillissement.

Revendications

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

- C = 0,18 - 0,30%
- Co = 1,5 - 4%
- Cr = 2 - 5%
- Al = 1 - 2%
- Mo + W/2 = 1 - 4%
- V = traces - 0,3%
- Nb = traces - 0,1%
- B = traces - 30 ppm
- Ni = 11 - 16% avec $Ni \geq 7 + 3,5 Al$
- Si = traces - 1,0%
- Mn = traces - 2,0%
- Ca = traces - 20 ppm
- Terres rares = traces - 100 ppm
- si $N \leq 10$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ traces - 100 ppm avec $Ti + Zr/2 \leq 10 N$
- si $10 \text{ ppm} < N \leq 20 \text{ ppm}$, $Ti + Zr/2 =$ traces - 150 ppm
- O = traces - 50 ppm
- N = traces - 20 ppm
- S = traces - 20 ppm
- Cu = traces - 1 %
- P = traces - 200 ppm

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

2. Acier selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient entre 2 et 3%Co.

3. Acier selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient C = 0,20 - 0,25%.

4. Acier selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient Cr = 2 - 4%.

5. Acier selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient Al = 1 - 1,6%, de préférence 1,4 - 1,6%.

6. Acier selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient Mo $\geq$ 1%.

7. Acier selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient Mo + W/2 = 1 - 2%.

8. Acier selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient V = 0,2 - 0,3%.

EP 2 310 546 B1

9. Acier selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** contient Ni = 12 - 14%, avec $Ni \geq 7 + 3,5 Al$.
10. Acier selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient Nb = traces - 0,05%.
- 5 11. Acier selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** contient Si = traces - 0,25%, de préférence traces - 0,10%.
12. Acier selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** contient O = traces - 10 ppm.
- 10 13. Acier selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** contient N = traces - 10 ppm.
14. Acier selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'il** contient S = traces - 10 ppm, de préférence traces - 5 ppm.
- 15 15. Acier selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'il** contient P = traces - 100 ppm.
16. Acier selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** sa température de transformation martensitique M_s mesurée est supérieure ou égale à 100°C.
- 20 17. Acier selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** sa température de transformation martensitique M_s mesurée est supérieure ou égale à 140°C.
18. Procédé de fabrication d'une pièce en acier, **caractérisé en ce qu'il** comporte les étapes suivantes précédant le parachèvement de la pièce lui procurant sa forme définitive :
- 25
- la préparation d'un acier ayant la composition selon l'une des revendications 1 à 17 ;
 - au moins une opération de mise en forme de cet acier ;
 - un revenu d'adoucissement à 600-675°C pendant 4 à 20h suivi d'un refroidissement à l'air ;
 - une mise en solution à 900-1000°C pendant au moins 1h, suivie par un refroidissement à l'huile ou à l'air
 - 30 suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbures intergranulaires dans la matrice d'austénite ;
 - un vieillissement de durcissement à 475-600°C, de préférence de 490-525°C pendant 5-20h.
19. Procédé de fabrication d'une pièce en acier suivant la revendication 18, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre un traitement cryogénique à -50°C ou plus bas, de préférence entre -80°C et -100°C ou plus bas mais pas en
- 35 dessous de -110°C, pour transformer toute l'austénite en martensite, la température étant inférieure de 150°C ou davantage à M_s mesurée, au moins un desdits traitements durant entre 4h et 50h et de préférence entre 4h et 10h.
20. Procédé de fabrication d'une pièce en acier suivant l'une des revendications 18 ou 19, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre un traitement d'adoucissement de la martensite brute de trempe effectué à 150-250°C pendant
- 40 4-16h, suivi par un refroidissement l'air calme.
21. Procédé de fabrication d'une pièce d'acier suivant l'une des revendications 18 à 20, **caractérisé en ce que** la pièce subit également une cémentation ou une nitruration ou une carbonitruration.
- 45 22. Procédé de fabrication d'une pièce d'acier selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** la nitruration ou la cémentation ou la carbonitruration est effectuée lors d'un cycle de vieillissement.
23. Procédé de fabrication d'une pièce d'acier selon la revendication 22, **caractérisé en ce qu'une** nitruration est effectuée entre 475 et 600°C.
- 50 24. Procédé de fabrication d'une pièce d'acier selon l'une des revendications 21 à 23, **caractérisé en ce que** ladite nitruration ou cémentation ou carbonitruration est effectuée lors d'un cycle thermique préalablement ou simultanément à ladite mise en solution.
- 55 25. Pièce mécanique ou pièce pour élément de structure, **caractérisée en ce qu'elle** est fabriquée par le procédé selon l'une des revendications 18 à 24.
26. Pièce mécanique selon la revendication 25, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'un arbre de transmission de moteur,

ou d'un dispositif de suspension de moteur ou d'un élément d'atterrisseur ou d'un élément de boîte de vitesses ou d'un axe de roulement.

5 Patentansprüche

1. Stahl, **gekennzeichnet dadurch, dass** seine Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ist:

- C = 0,18 - 0,30%
- Co = 1,5 - 4%
- Cr = 2 - 5%
- Al = 1 - 2%
- Mo + W/2 = 1 - 4%
- V = Spuren - 0,3%
- Nb = Spuren - 0,1%
- B = Spuren - 30 ppm
- Ni = 11 - 16% mit $Ni \geq 7 + 3,5 Al$
- Si = Spuren - 1,0%
- Mn = Spuren - 2,0%
- Ca = Spuren - 20 ppm
- Seltenerdmetalle = Spuren - 100 ppm
- falls $N \leq 10$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ Spuren - 100 ppm mit $Ti + Zr/2 \leq 10 N$
- falls $10 \text{ ppm} < N \leq 20$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ Spuren - 150 ppm
- O = Spuren - 50 ppm
- N = Spuren - 20 ppm
- S = Spuren - 20 ppm
- Cu = Spuren - 1%
- P = Spuren - 200 ppm

wobei der Rest aus Eisen und unvermeidbaren Verunreinigungen ist, welche durch die Verarbeitung resultieren.

2. Stahl gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch, dass** er zwischen 2 und 3% Co aufweist.

3. Stahl gemäß dem Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist C = 0,20 - 0,25%.

4. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist CR = 2 - 4% aufweist.

5. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist Al = 1 - 1,6%, bevorzugt 1,4 - 1,6%.

6. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist $Mo \geq 1\%$.

7. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist $Mo + W/2 = 1 - 2 \%$.

8. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist V = 0,2 - 0,3%.

9. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist Ni = 12 - 14% mit $Ni \geq 7 + 3,5 Al$.

10. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist Nb = Spuren - 0,05%.

11. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist Si = Spuren - 0,25%, bevorzugt Spuren - 0,10%.

12. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist O = Spuren - 10 ppm.

13. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist N = Spuren - 10 ppm.

EP 2 310 546 B1

14. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist S = Spuren - 10 ppm, bevorzugt Spuren - 5 ppm.

15. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, **gekennzeichnet dadurch, dass** er aufweist P = Spuren - 100 ppm.

16. Stahl gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, **gekennzeichnet dadurch, dass** seine gemessene Temperatur der martensitischen Umwandlung Ms größer oder gleich 100°C ist.

17. Stahl gemäß Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch, dass** seine gemessene Temperatur der martensitischen Umwandlung Ms größer oder gleich 140°C ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl, **gekennzeichnet dadurch, dass** es die folgenden Schritte, welche der Vollendung des Teils, die ihm seine definitive Form verleiht, vorausgehen, aufweist:

- die Vorbereitung eines Stahls, welcher die Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 aufweist,
- wenigstens einen Vorgang des Formengebens dieses Stahls,
- ein Anlassen zur Erweichung bei 600-675°C während 4 bis 20 Stunden gefolgt von einem Abkühlen mittels Luft,
- Lösungsglühen bei 900 - 1000°C während wenigstens 1 Stunde, gefolgt durch ein ausreichend schnelles Abkühlen mittels Öl oder Luft, um die Ausscheidung von intergranularen Kohlenstoffen in der Austenitmatrix zu verhindern,
- ein Aushärten bei 475-600°C, bevorzugt von 490-525°C während 5-20 Stunden.

19. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß dem Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch, dass** es ferner aufweist eine kryogene Behandlung bei -50°C oder weniger, bevorzugt zwischen -80°C und -100°C oder weniger, jedoch nicht unter - 110°C, zum Umwandeln des gesamten Austenits in Martensit, wobei die Temperatur geringer als 150°C oder mehr als die gemessene Ms ist, wobei wenigstens eine der Behandlungen zwischen 4 Stunden und 50 Stunden und bevorzugt zwischen 4 Stunden und 10 Stunden dauert.

20. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß einem der Ansprüche 18 oder 19, **gekennzeichnet dadurch, dass** es ferner aufweist eine Behandlung zum Erweichen des roh abgekühlten Martensits, welche bei 150-250°C während 4-16 Stunden durchgeführt wird, gefolgt durch eine Abkühlung mittels ruhiger Luft.

21. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß einem der Ansprüche 18 bis 20, **gekennzeichnet dadurch, dass** das Teil außerdem einer Aufkohlung oder einer Aufstickung oder einer Karbonitrierung unterzogen wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß Anspruch 21, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Aufkohlung oder die Aufstickung oder die Karbonitrierung bei einem Aushärtezyklus durchgeführt wird.

23. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß Anspruch 22, **gekennzeichnet dadurch, dass** eine Aufstickung durchgeführt wird zwischen 475 und 600°C.

24. Verfahren zur Herstellung eines Teils aus Stahl gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, **gekennzeichnet dadurch, dass** die Aufstickung oder die Aufkohlung oder die Karbonitrierung durchgeführt wird bei einem thermischen Zyklus vor dem oder gleichzeitig mit dem Lösungsglühen.

25. Mechanisches Teil oder Teil für ein Strukturelement, **gekennzeichnet dadurch, dass** es mittels des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 18 bis 24 gefertigt ist.

26. Mechanisches Teil gemäß Anspruch 25, **gekennzeichnet dadurch, dass** es sich um eine Übertragungswelle eines Motors oder um eine Vorrichtung zur Aufhängung eines Motors oder um ein Element eines Fahrwerks oder um ein Element eines Getriebes oder eine Lagerachse handelt.

Claims

1. A steel **characterized in that** its composition is, in weight percentages:

- C = 0.18 - 0.30%

- Co = 1.5 - 4%
- Cr = 2 - 5%
- Al = 1 - 2%
- Mo + W/2 = 1 - 4%
- V = traces - 0.3%
- Nb = traces - 0.1%
- B = traces - 30 ppm
- Ni = 11 - 16% where $Ni \geq 7 + 3.5 Al$
- Si = traces - 1.0%
- Mn = traces - 2.0%
- Ca = traces - 20 ppm
- Rare earths = traces - 100 ppm
- if $N \leq 10$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ traces - 100 ppm where $Ti + Zr/2 \leq 10 N$
- if $10 \text{ ppm} < N \leq 20$ ppm, $Ti + Zr/2 =$ traces - 150 ppm
- O = traces - 50 ppm
- N = traces - 20 ppm
- S = traces - 20 ppm
- Cu = traces - 1%
- P = traces - 200 ppm

the remainder being iron and inevitable impurities resulting from the smelting.

2. The steel according to claim 1, **characterized in that** it contains between 2 and 3% of Co.
3. The steel according to claim 1 or 2, **characterized in that** it contains C = 0.20 - 0.25%.
4. The steel according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** it contains Cr = 2 - 4%.
5. The steel according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains Al = 1 - 1.6%, preferably 1.4 - 1.6%.
6. The steel according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains $Mo \geq 1\%$.
7. The steel according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains $Mo + W/2 = 1 - 2\%$.
8. The steel according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** it contains $V = 0.2 - 0.3\%$.
9. The steel according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it contains $Ni = 12 - 14\%$, with $Ni \geq 7 + 3.5 Al$.
10. The steel according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** it contains Nb = traces - 0.05%.
11. The steel according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** it contains Si = traces - 0.25%, preferably traces - 0.10%.
12. The steel according to any of claims 1 to 11, **characterized in that** it contains O = traces - 10 ppm.
13. The steel according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** it contains N = traces - 10 ppm.
14. The steel according to any of claims 1 to 13, **characterized in that** it contains S = traces - 10 ppm, preferably traces - 5 ppm.
15. The steel according to any of claims 1 to 14, **characterized in that** it contains P = traces - 100 ppm.
16. The steel according to any of claims 1 to 15, **characterized in that** its measured martensitic transformation temperature M_s is greater than or equal to 100°C.
17. The steel according to claim 16, **characterized in that** its measured martensitic transformation temperature M_s is greater than or equal to 140°C.

18. A method for manufacturing a steel part, **characterized in that** it includes the following steps preceding the finishing of the part providing it with its definitive shape:

- preparation of a steel having the composition according to any of claims 1 to 17;
- at least one operation for shaping this steel;
- softening tempering at 600-675°C for 4 to 20hrs by cooling in air;
- solution heat treatment at 900-1,000°C for at least 1hr, followed by sufficiently fast cooling in oil or air in order to avoid precipitation of intergranular carbides in the austenite matrix;
- age hardening at 475-600°C, preferably at 490-525°C for 5-20hrs.

19. A method for manufacturing a steel part according to claim 18, **characterized in that** it further includes a cryogenic treatment at -50°C or lower, preferably between -80°C and -100°C or lower but not below -110°C, in order to transform all the austenite into martensite, the temperature being less than the measured Ms by 150°C or more at, at least one of said treatments lasting between 4hrs and 50hrs and preferably between 4hrs and 10hrs.

20. The method for manufacturing a steel part according to any of claims 18 or 19, **characterized in that** it further includes a treatment for softening the crude quenched martensite carried out at 150-250°C for 4-16hrs, followed by quiet air cooling.

21. The method for manufacturing a steel part according to any of claims 18 to 20, **characterized in that** the part also undergoes carburization or nitridation or carbonitridation.

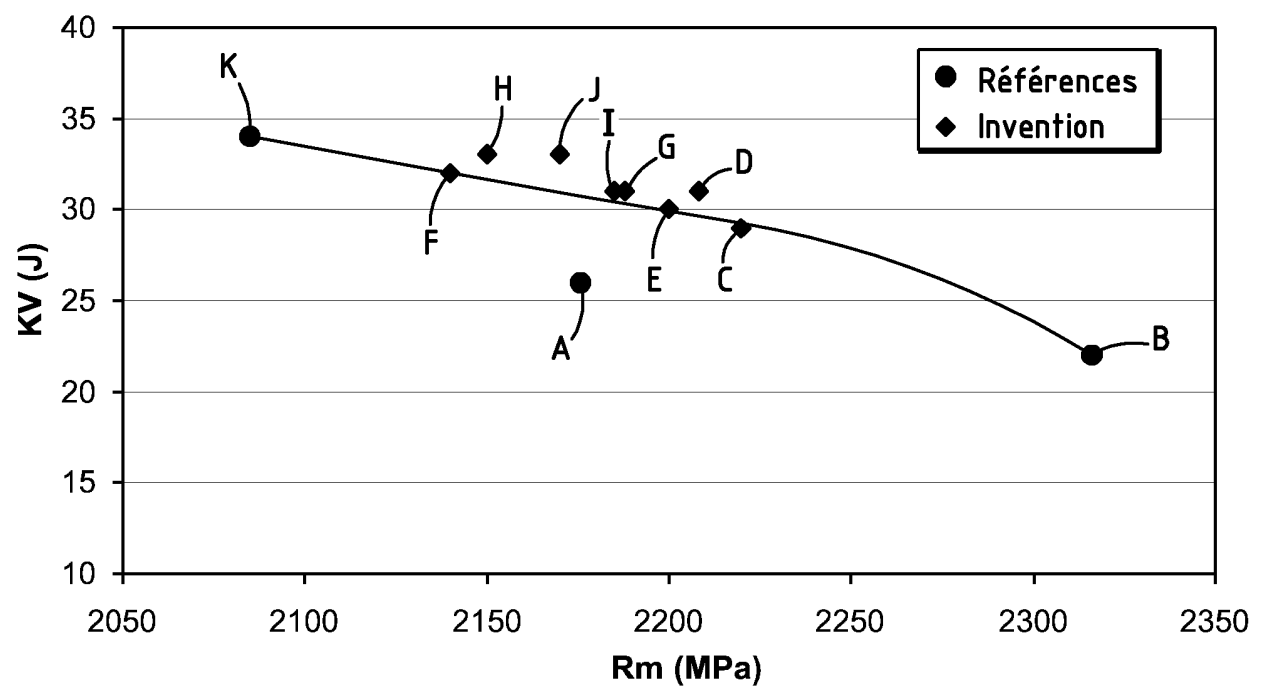
22. The method for manufacturing a steel part according to claim 21, **characterized in that** nitridation or carburization or carbonitridation is carried out during an ageing cycle.

23. The method for manufacturing a steel part according to claim 22, **characterized in that** nitridation is carried out between 475 et 600°C.

24. The method for manufacturing a steel part according to any of claims 21 to 23, **characterized in that** said nitridation or carburization or carbonitridation is carried out during a thermal cycle before or simultaneously with said solution heat treatment.

25. A mechanical part or part for a structural member, **characterized in that** it is manufactured by the method according to any of claims 18 to 24.

26. The mechanical part according to claim 25, **characterized in that** this is an engine transmission shaft, or an engine suspension device or a landing gear member or a gearbox member or a bearing axle.



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 5393488 A [0006] [0010] [0065] [0077]
- WO 2006114499 A [0007] [0010] [0038] [0056] [0057] [0063] [0091]
- US 5393388 A [0007]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *materials Sciences and Technology*, Janvier 1994, vol. 10, 52-54 [0059]