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

(11) **EP 4 428 263 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
11.09.2024 Bulletin 2024/37

(21) Numéro de dépôt: **24191174.2**

(22) Date de dépôt: **22.01.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 38/58 *(2006.01)*

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C21D 6/005; C21D 6/004; C21D 8/00; C21D 8/0226; C21D 8/0236; C21D 8/065; C22C 38/001; C22C 38/005; C22C 38/02; C22C 38/40; C22C 38/58; C21D 2211/001

(84) Etats contractants désignés:
AL 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 RS SE SI SK SM TR

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
19702970.5 / 3 914 738

(71) Demandeur: **Aperam**
1882 Luxembourg (LU)

(72) Inventeurs:
- **REYDET, Pierre-Louis**
  58130 URZY (FR)
- **ESCOT, Marielle**
  58300 SAINT-LÉGER-DES-VIGNES (FR)
- **LAURAIN, Nicolas**
  78470 SAINT-REMY LES CHEVREUSE (FR)

(74) Mandataire: **Lavoix**
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

Remarques:
Cette demande a été déposée le 26.07.2024 comme demande divisionnaire de la demande mentionnée sous le code INID 62.

(54) **ALLIAGE FER-MANGANÈSE À SOUDABILITÉ AMÉLIORÉE**

(57) L'invention concerne un alliage fer-manganèse comprenant, en poids :

$$25{,}0\% \leq Mn \leq 32{,}0\%$$

$$7{,}0\% \leq Cr \leq 14{,}0\%$$

$$0 \leq Ni \leq 2{,}5\%$$

$$0{,}05\% \leq N \leq 0{,}30\%$$

$$0{,}1 \leq Si \leq 0{,}5\%$$

optionnellement $0{,}010\% \leq$ terres rares $\leq 0{,}14\%$
le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration

EP 4 428 263 A2

Description

[0001] La présente invention concerne un alliage fer-manganèse destiné à être utilisé pour fabriquer des pièces et des assemblages soudés pour des applications dans lesquelles une stabilité dimensionnelle élevée sous l'effet des variations de température est requise, en particulier à température cryogénique.

[0002] L'alliage selon l'invention est plus particulièrement destiné à être utilisé dans le domaine de l'électronique, ainsi que dans des applications cryogéniques.

[0003] Les alliages les plus couramment utilisés pour de telles applications sont les alliages fer-nickel, et plus particulièrement les Invars®, comprenant en général environ 36% de nickel. De tels alliages présentent d'excellentes propriétés de stabilité dimensionnelle, en particulier à température cryogénique, mais présentent l'inconvénient d'un coût de revient relativement important résultant en particulier de leur teneur en nickel relativement élevée. De plus, la soudabilité de ces alliages sur d'autres métaux ne donne pas toujours entière satisfaction, notamment en termes de tenue mécanique des soudures hétérogènes.

[0004] On cherche donc, dans le cadre de la présente invention, à fournir un alliage convenant pour les applications mentionnées ci-dessus, et présentant donc en particulier de bonnes propriétés à température cryogénique, tout en étant moins coûteux que l'Invar®.

[0005] On connaît des alliages à base de fer comprenant également du carbone et du manganèse commercialisés par la société coréenne Posco. Ces aciers comprennent, en poids :

$$0{,}35\% \leq C \leq 0{,}55\%$$

$$22{,}0\% \leq Mn \leq 26{,}0\%$$

$$3.0\% \leq Cr \leq 4{,}0\%$$

$$0 \leq Si \leq 0{,}3\%$$

le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration. Cependant, ces alliages ne donnent pas entière satisfaction.

[0006] En effet, même s'ils sont satisfaisants d'un point de vue de leur coefficient de dilatation thermique et de leur résilience à température ambiante et à température cryogénique (-196°C), les inventeurs de la présente invention ont constaté qu'ils présentaient une sensibilité élevée à la fissuration à chaud, et donc une soudabilité relativement mauvaise.

[0007] Par ailleurs, les inventeurs de la présente invention ont également observé que ces aciers présentaient une sensibilité à la corrosion élevée. Or, une bonne résistance à la corrosion est importante pour les applications mentionnées ci-dessus, en particulier dans le cas de bandes minces, notamment afin de limiter les risques de rupture en fatigue ou de rupture sous contrainte des pièces et structures fabriquées à partir de ces alliages. Ces alliages ne sont donc pas entièrement satisfaisants pour les applications mentionnées ci-dessus.

[0008] Par conséquent, un but de l'invention est de proposer un alliage susceptible d'être utilisé de manière satisfaisante pour fabriquer des pièces et des assemblages soudés pour des applications dans lesquelles une stabilité dimensionnelle élevée sous l'effet des variations de température est requise, par exemple pour des applications cryogéniques, tout en présentant un coût de revient relativement faible.

[0009] A cet effet, l'invention concerne un alliage fer-manganèse comprenant, en poids :

$$25{,}0\% \leq Mn \leq 32{,}0\%$$

$$7{,}0\% \leq Cr \leq 14{,}0\%$$

$$0 \leq Ni \leq 2{,}5\%$$

$$0{,}05\% \leq N \leq 0{,}30\%$$

$$0,1 \leq Si \leq 0,5\%$$

optionnellement 0,010% ≤ terres rares ≤ 0,14%
le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

[0010] Selon des modes de réalisation particuliers, l'alliage selon l'invention comprend une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute(s) combinaison(s) techniquement possible(s) :

- La teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids.
- La teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids.
- La teneur en azote comprise entre 0,15% et 0,25% en poids.
- Les terres rares comprennent un ou plusieurs éléments choisis parmi : le lanthane, le cérium, l'yttrium, le praséodyme, le néodyme, le samarium et l'ytterbium.
- L'alliage fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à $8,5.10^{-6}$/°C.
- L'alliage fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente une température de Néel $T_{Néel}$ supérieure ou égale à 40°C.
- L'alliage fer-manganèse tel que décrit ci-dessus présente, lorsqu'il est élaboré en bande mince d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm, l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :
  - une résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C) supérieure ou égale à 80 J/cm^2, et par exemple supérieure ou égale à 100 J/cm^2 ;
  - une limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa ;
  - une limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ à température ambiante (20°C) supérieure ou égale à 300 MPa.
- L'alliage fer-manganèse tel que décrit ci-dessus est austénitique à température cryogénique et à température ambiante.

[0011] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une bande réalisée dans un alliage tel que défini précédemment, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- on élabore un alliage tel que défini précédemment ;
- on forme un demi-produit dudit alliage ;
- on lamine à chaud ce demi-produit afin d'obtenir une bande à chaud ;
- optionnellement, on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes pour obtenir une bande à froid.

[0012] L'invention concerne également une bande réalisée dans un alliage fer-manganèse tel que défini précédemment.

[0013] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un fil réalisé dans un alliage fer-manganèse tel que défini précédemment, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- fourniture d'un demi-produit réalisé dans un alliage fer-manganèse ;
- transformation à chaud de ce demi-produit pour former un fil intermédiaire ; et
- transformation du fil intermédiaire en fil, de diamètre inférieur à celui du fil intermédiaire, ladite transformation comprenant une étape de tréfilage.

[0014] L'invention concerne également un fil réalisé dans un alliage fer-manganèse tel que défini précédemment.

[0015] Ce fil est notamment un fil d'apport de matière ou un fil destiné est à la fabrication de boulons ou de vis, ces boulons et vis étant notamment obtenus par frappe à froid à partir de ce fil.

[0016] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple.

[0017] Dans toute la description, les teneurs sont données en pourcentage en poids. L'alliage selon l'invention est un alliage fer-manganèse comprenant, en poids :

$$25,0\% \leq Mn \leq 32,0\%$$

$$7,0\% \leq Cr \leq 14,0\%$$

$$0 \leq Ni \leq 2,5\%$$

$$0,05\% \leq N \leq 0,30\%$$

$$0,1 \leq Si \leq 0,5\%$$

optionnellement 0,010% ≤ terres rares ≤ 0,14%
le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

[0018] Un tel alliage est un acier austénitique à haut manganèse.

[0019] L'alliage selon l'invention est austénitique à température ambiante et à température cryogénique (-196°C).

[0020] Par éléments résiduels résultant de l'élaboration, on entend des éléments qui sont présents dans les matières premières utilisées pour élaborer l'alliage ou qui proviennent des appareils utilisés pour son élaboration, et par exemple des réfractaires des fours. Ces éléments résiduels n'ont pas d'effet métallurgique sur l'alliage.

[0021] Les éléments résiduels comprennent notamment un ou plusieurs éléments choisis parmi : le carbone (C), l'aluminium (Al), le sélénium (Se), le soufre (S), le phosphore (P), l'oxygène (O), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), l'étain (Sn), le niobium (Nb), le vanadium (V), le titane (Ti) et le plomb (Pb).

[0022] Pour chacun des éléments résiduels listés ci-dessus, les teneurs maximales sont, de préférence, choisies de la manière suivante, en poids :

C ≤ 0,05% en poids, et de préférence C ≤ 0,035% en poids,
Al ≤ 0,02% en poids, et de préférence Al ≤ 0,005% en poids,
Se ≤ 0,02% en poids, et de préférence Se ≤ 0,01% en poids, encore plus avantageusement Se ≤ 0,005% en poids,
S ≤ 0,005% en poids, et de préférence S ≤ 0,001% en poids,
P ≤ 0,04% en poids, et de préférence P ≤ 0,02% en poids,
O ≤ 0,005% en poids, et de préférence O ≤ 0,002% en poids,
Co, Cu, Mo ≤ 0,2% en poids chacun,
Sn, Nb, V, Ti ≤ 0,02% en poids chacun,
Pb ≤ 0,001% en poids.

[0023] En particulier, la teneur en sélénium est limitée selon les plages mentionnées ci-dessus dans le but d'éviter des problèmes de fissuration à chaud qui pourraient résulter d'une présence de sélénium trop élevée dans l'alliage.

[0024] L'alliage selon l'invention présente en particulier :

- un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à $8,5.10^{-6}$/°C ; et
- une température de Néel $T_{Néel}$ supérieure ou égale à 40°C,
  et, lorsqu'il est élaboré en bande mince d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm,
- une résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C) supérieure ou égale à 80 J/cm^2, et par exemple supérieure ou égale à 100 J/cm^2 ;
- une limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa ; et
- une limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ à température ambiante (20°C) supérieure ou égale à 300 MPa.

[0025] Par conséquent, cet alliage présente des propriétés de dilatation thermique, de résilience et de résistance mécanique satisfaisantes pour son utilisation pour les applications mentionnées précédemment, notamment à température cryogénique.

[0026] L'alliage selon l'invention présente en outre une résistance à la corrosion caractérisée par un courant critique de corrosion en milieu H_2SO_4 (2 mol.l^{-1}) strictement inférieur à 230mA/cm^2 et un potentiel de piqûre V en milieu NaCl (0,02 mol.l^{-1}) strictement supérieur à 40mV, le potentiel de piqûre étant déterminé par référence à un potentiel de référence, l'électrode à hydrogène (ENH). L'alliage selon l'invention présente ainsi une résistance à la corrosion supérieure ou égale à celle de l'Invar®-M93. On note dans ce contexte que l'Invar®-M93 est un matériau habituellement utilisé dans le cadre des applications mentionnées précédemment, notamment à température cryogénique.

[0027] L'alliage selon l'invention présente également une résistance à la corrosion très supérieure à celle observée pour les alliages Fe-Mn antérieurs, qui présentent un courant critique de corrosion en milieu H_2SO_4 (2 mol.l^{-1}) supérieure à environ 350mA/cm^2 et un potentiel de piqûre V inférieur ou égal à -200 mV par rapport à l'électrode à hydrogène (ENH).

[0028] L'alliage selon l'invention présente également une soudabilité satisfaisante, et notamment une bonne tenue à la fissuration à chaud. En particulier, comme cela est expliqué ci-dessous, il présente une longueur de fissures inférieure

ou égale à 7 mm lors d'un essai Varestraint pour 3% de déformation plastique. Par conséquent, l'alliage selon l'invention présente une tenue à la fissuration très supérieure à celle observée pour les alliages Fe-Mn antérieurs.

[0029] Plus particulièrement, dans l'alliage selon l'invention, le manganèse, à une teneur inférieure ou égale à 32,0% en poids, permet d'obtenir un coefficient moyen de dilatation thermique inférieur à $8{,}5.10^{-6}$/°C entre -180°C et 0°C. Ce coefficient de dilatation thermique est satisfaisant pour l'utilisation de l'alliage dans le cadre des applications envisagées, et en particulier dans le cadre d'applications cryogéniques.

[0030] Par ailleurs, la teneur en manganèse supérieure ou égale à 25,0% en poids, associée à une teneur en chrome inférieure ou égale à 14,0% en poids permet d'obtenir une bonne stabilité dimensionnelle de l'alliage à température ambiante et à température cryogénique (-196°C). En particulier, la température de Néel de l'alliage est alors strictement supérieure à 40°C, et ne risque pas d'être atteinte aux températures habituelles d'utilisation de l'alliage. Or, une utilisation de l'alliage à des températures supérieures à la température de Néel risque de générer des variations importantes de dilatation des pièces et assemblages soudés à température ambiante. En effet, le coefficient de dilatation de l'acier à haut manganèse décrit ci-dessus est de l'ordre de 8.10^{-6}/°C à des températures inférieures ou égales à la température de Néel, alors qu'il est de l'ordre de 16.10^{-6}/°C pour des températures supérieures à la température de Néel.

[0031] Le chrome, à une teneur inférieure ou égale à 14,0% en poids permet d'obtenir une bonne résilience KCV sur éprouvette réduite de 3 mm d'épaisseur et à température cryogénique (-196°C), et en particulier une résilience KCV à -196°C supérieure ou égale à 50 J/cm^2. Au contraire, les inventeurs ont constaté qu'une teneur en chrome strictement supérieure à 14,0% en poids risque de résulter en une trop grande fragilité de l'alliage à température cryogénique.

[0032] Par ailleurs, à une teneur supérieure ou égale à 7,0% en poids, le chrome permet d'obtenir une bonne soudabilité de l'alliage. Les inventeurs ont constaté que la soudabilité tend à se dégrader pour des teneurs en chrome strictement inférieures à 7,0% en poids. Le chrome contribue également à améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage.

[0033] De préférence, la teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids. Une teneur en chrome comprise dans cette plage aboutit à un compromis encore meilleur entre une température de Néel élevée et une tenue à la corrosion élevée.

[0034] Le nickel, à une teneur inférieure ou égale à 2,5% en poids, permet d'obtenir un coefficient moyen de dilatation thermique entre -180°C et 0°C inférieur ou égal à $8{,}5.10^{-6}$°/C. Ce coefficient de dilatation thermique est satisfaisant pour l'utilisation de l'alliage dans le cadre des applications envisagées. Au contraire, les inventeurs ont constaté que le coefficient de dilatation thermique risque de se dégrader pour des teneurs en nickel strictement supérieures à 2,5% en poids.

[0035] De préférence, la teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids. En effet, une teneur en nickel supérieure ou égale à 0,5% en poids permet d'améliorer encore la résilience de l'alliage à température cryogénique (-196°C).

[0036] L'azote, à des teneurs supérieures ou égales à 0,05% en poids, contribue à améliorer la tenue à la corrosion. Cependant, sa teneur est limitée à 0,30% en poids afin de conserver une soudabilité et une résilience à température cryogénique (-196°C) satisfaisantes.

[0037] De préférence, la teneur en azote est comprise entre 0,15% et 0,25% en poids. Une teneur en azote comprise dans cette plage permet d'obtenir un compromis encore meilleur entre les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion.

[0038] Le silicium, présent dans l'alliage à une teneur comprise entre 0,1% et 0,5% en poids, agit comme désoxydant dans l'alliage.

[0039] L'alliage comprend, à titre optionnel, des terres rares à une teneur comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Les terres rares sont, de préférence, choisies parmi l'yttrium (Y), le cérium (Ce), le lantane (La), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm) et l'ytterbium (Yb) ou les mélanges d'un ou plusieurs de ces éléments. Selon un exemple particulier, les terres rares comprennent un mélange de cérium et de lanthane ou de l'yttrium, utilisé seul ou mélangé avec du cérium et du lanthane.

[0040] En particulier, les terres rares consistent en du lanthane et/ou de l'yttrium, la somme des teneurs en lanthane et en yttrium étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids.

[0041] En variante, les terres rares consistent en du cérium, la teneur en cérium étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids.

[0042] En variante, les terres rares consistent en un mélange de lanthane, d'yttrium, de néodyme et de praséodyme, la somme des teneurs en lanthane, yttrium, néodyme et praséodyme étant comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Dans ce cas, on ajoute les terres rares par exemple sous la forme de Mischmetal à une teneur comprise entre 0,010% et 0,14% en poids. Le Mischmetal contient du lanthane, de l'yttrium, du néodyme et du praséodyme dans les proportions suivantes : Ce : 50%, La : 25%, Nd : 20% et Pr : 5%.

[0043] La présence de terres rares, et plus particulièrement d'un mélange de cérium et de lanthane ou d'yttrium, aux teneurs mentionnées ci-dessus permet d'obtenir un alliage présentant une très bonne tenue à la fissuration à chaud, et, par conséquent, une soudabilité encore améliorée.

[0044] A titre d'exemple, la teneur en terres rares est comprise entre 150 ppm et 800 ppm.

[0045] L'alliage selon l'invention peut être élaboré par toute méthode adaptée connue de l'homme du métier.

[0046] A titre d'exemple, il est élaboré dans un four électrique à arc, puis est affiné en poche par des méthodes habituelles (décarburation, désoxydation et désulfuration), qui peuvent notamment comprendre une étape de mise sous pression réduite. En variante, l'alliage suivant l'invention est élaboré en four sous vide à partir de matières premières à bas résiduels.

[0047] On fabrique ensuite, par exemple, des bandes à chaud ou à froid à partir de l'alliage ainsi élaboré.

[0048] A titre d'exemple, on utilise le procédé suivant pour fabriquer de telles bandes à chaud ou à froid.

[0049] On coule l'alliage sous forme de demi-produits tels que des lingots, des électrodes de refusion, des brames, notamment des brames minces d'épaisseur inférieure à 200 mm, en particulier obtenues par coulée continue, ou des billettes.

[0050] Lorsque l'alliage est coulé sous forme d'électrode de refusion, celle-ci est avantageusement refondue sous vide ou sous laitier électro-conducteur afin d'obtenir une meilleure pureté et des demi-produits plus homogènes.

[0051] Le demi-produit ainsi obtenu est ensuite laminé à chaud à une température comprise entre 950°C et 1220°C pour obtenir une bande à chaud.

[0052] L'épaisseur de la bande à chaud est notamment comprise entre 2 mm et 6,5 mm.

[0053] Selon un mode de réalisation, le laminage à chaud est précédé d'un traitement thermique d'homogénéisation chimique à une température comprise entre 950°C et 1220°C pendant une durée comprise entre 30 minutes à 24 heures. Le procédé d'homogénéisation chimique est notamment réalisé sur la brame, en particulier la brame mince.

[0054] La bande à chaud est refroidie à température ambiante pour former une bande refroidie, puis enroulée en bobines.

[0055] Optionnellement, la bande refroidie est ensuite laminée à froid pour obtenir une bande à froid présentant une épaisseur finale avantageusement comprise entre 0,5 mm et 2 mm. Le laminage à froid est effectué en une passe ou en plusieurs passes successives.

[0056] A l'épaisseur finale, la bande à froid est, optionnellement, soumise à un traitement thermique de recristallisation dans un four statique pendant une durée allant de 10 minutes à plusieurs heures et à une température supérieure à 700°C. En variante, elle est soumise à un traitement thermique de recristallisation dans un four de recuit continu pendant une durée allant de quelques secondes à 1 minute environ, à une température supérieure à 900°C dans la zone de maintien du four, et sous atmosphère protégée de type N2/H2 (30%/70%) avec une température de givre comprise entre -50°C et -15°C. La température de givre définit la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère de traitement thermique.

[0057] Un traitement thermique de recristallisation peut être réalisé, dans les mêmes conditions, en cours de laminage à froid, à une épaisseur intermédiaire entre l'épaisseur initiale (correspondant à l'épaisseur de la bande à chaud) et l'épaisseur finale. L'épaisseur intermédiaire est par exemple choisie égale à 1,5 mm lorsque l'épaisseur finale de la bande à froid est de 0,7 mm.

[0058] La méthode d'élaboration de l'alliage et de fabrication de bandes à chaud et à froid en cet alliage sont données uniquement à titre d'exemple.

[0059] Toutes autres méthodes d'élaboration de l'alliage selon l'invention et de fabrication de produits finis réalisés en cet alliage connues de l'homme du métier peuvent être utilisées à cet effet.

[0060] L'invention concerne également une bande, et en particulier une bande à chaud ou à froid, réalisée dans l'alliage tel que décrit ci-dessus.

[0061] En particulier, la bande présente une épaisseur inférieure ou égale à 6,5 mm, et de préférence inférieure ou égale à 3 mm.

[0062] Une telle bande est par exemple une bande à froid fabriquée par le procédé décrit ci-dessus ou une bande à chaud obtenue à l'issue de l'étape de laminage à chaud du procédé décrit ci-dessus.

[0063] L'invention concerne également un fil réalisé dans l'alliage décrit ci-dessus.

[0064] Plus particulièrement, le fil est un fil d'apport de matière destiné à être utilisé pour souder entre elles des pièces.

[0065] En variante, le fil destiné est à la fabrication de boulons ou de vis, ces boulons et vis étant notamment obtenus par frappe à froid à partir de ce fil.

[0066] A titre d'exemple, un tel fil est fabriqué par mise en oeuvre d'un procédé comprenant les étapes suivantes :

- fourniture d'un demi-produit réalisé dans un alliage tel que décrit ci-dessus ;
- transformation à chaud de ce demi-produit pour former un fil intermédiaire; et
- transformation du fil intermédiaire en fil, de diamètre inférieur à celui du fil intermédiaire, ladite transformation comprenant une étape de tréfilage.

[0067] Le demi-produit est notamment un lingot ou une billette.

[0068] Ces demi-produits sont de préférence transformés par transformation à chaud entre 1050°C et 1220°C pour former le fil intermédiaire.

[0069] En particulier, au cours de cette étape de transformation à chaud, les demi-produits, c'est-à-dire notamment

les lingots ou billettes, sont transformés à chaud de façon à réduire leur section, en leur conférant, par exemple, une section carrée, d'environ 100mm à 200mm de côté. On obtient ainsi un demi-produit de section réduite. La longueur de ce demi-produit de section réduite est notamment comprise entre 10 mètres et 20 mètres. Avantageusement, la réduction de la section des demi-produits est réalisée par une ou plusieurs passes successives de laminage à chaud.

[0070] Les demi-produits de section réduite sont ensuite à nouveau transformés à chaud pour obtenir le fil. Le fil peut être en particulier un fil machine. Il présente par exemple un diamètre compris entre 5mm et 21mm, et en particulier environ égal à 5,5mm. Avantageusement, au cours de cette étape, le fil est produit par laminage à chaud sur un train à fil.

Essais

[0071] Les inventeurs ont réalisé des coulées de laboratoire d'alliages présentant des compositions telles que définies ci-dessus, ainsi que d'alliages comparatifs, présentant des compositions différentes de la composition décrite ci-dessus.

[0072] Ces alliages ont été élaborés sous vide, puis transformés à chaud par laminage pour obtenir des bandes de dimensions 35 mm de largeur et 4 mm d'épaisseur.

[0073] Ces bandes ont ensuite été usinées pour obtenir une surface dénuée d'oxydation à chaud.

[0074] Les compositions d'alliage de chacune des bandes testées sont exposées dans le tableau 1 ci-après.

[0075] Les inventeurs ont réalisé sur les bandes obtenues des essais Varestraint suivant la norme européenne FD CEN ISO/TR 17641-3 sous 3,2% de déformation plastique afin d'évaluer leur tenue à la fissuration à chaud. Ils ont mesuré la longueur totale de fissures développées durant l'essai, et ont classé les bandes en trois catégories :

- les bandes présentant, à l'issue de l'essai, une longueur totale de fissures inférieure ou égale à 2 mm ont été considérées comme présentant une excellente tenue à la fissuration à chaud,
- les bandes présentant, à l'issue de l'essai, une longueur totale de fissures comprise entre 2 mm et 7 mm ont été considérées comme présentant une bonne tenue à la fissuration à chaud, tandis que
- les bandes présentant une longueur totale de fissures strictement supérieure à 7 mm ont été considérées comme présentant une tenue à la fissuration à chaud insuffisante.

[0076] Les résultats de ces essais sont exposés dans la colonne intitulée «Essais Varestraint » du tableau 1 ci-après. Dans cette colonne, on a noté :

- « 1 » : les bandes présentant une excellente tenue à la fissuration à chaud ;
- « 2 » : les bandes présentant une bonne tenue à la fissuration à chaud ;
- « 3 » : les bandes présentant une tenue à la fissuration à chaud insuffisante.

[0077] La tenue à la fissuration à chaud constitue un aspect important de la soudabilité d'un alliage, la soudabilité étant d'autant meilleure que la tenue à la fissuration est importante.

[0078] Les inventeurs ont également testé la tenue à la corrosion par la réalisation d'essais potentiométriques. A cet effet, ils ont réalisé les tests suivants :

- évaluation de la corrosion généralisée par mesure du courant critique de corrosion $J_{acier\ Mn}$ en milieu H_2SO_4 (2 $mol.l^{-1}$) et comparaison de ce courant à celui mesuré pour des bandes en Invar®-M93 ($J_{Invar\ M93}$ ~ 230mA/cm^2) ;
- évaluation de la corrosion localisée par mesure du potentiel de piqûre V en milieu NaCl (0,02 $mol.l^{-1}$) et comparaison de ce potentiel V avec celui de l'Invar®-M93 ($V_{Invar\ M93}/E_{ENH}$ ~ 40mV), où E_{ENH} est le potentiel de référence par rapport à l'électrode à hydrogène.

[0079] On rappelle que l'Invar®-M93 présente la composition suivante, en pourcentage en poids :

$$35\% \leq Ni \leq 36.5\%$$

$$0,2\% \leq Mn \leq 0,4\%$$

$$0,02 \leq C \leq 0,04\%$$

$$0,15 \leq Si \leq 0,25\%$$

optionnellement

$$0 \leq Co \leq 20\%$$

$$0 \leq Ti \leq 0{,}5\%$$

$$0{,}01\% \leq Cr \leq 0{,}5\%$$

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

[0080] Si $J_{acier\ Mn} < J_{Invar\ M93}$ et $V_{acier\ Mn}/E_{ENH} > V_{Invar\ M93}/E_{ENH}$, l'acier testé est jugé plus résistant à la corrosion que l'invar M93.

[0081] Si $J_{acier\ Mn} > J_{Invar\ M93}$ ou $V_{acier\ Mn} / E_{ENH} < V_{Invar\ M93}/ E_{ENH}$, l'acier testé est jugé moins résistant à la corrosion que l'Invar®-M93.

[0082] Les résultats de ces tests sont résumés dans la colonne intitulée « Tenue à la corrosion» du tableau 1 ci-après. Dans cette colonne :

- la mention « > Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{acier\ Mn} < J_{Invar\ M93}$ et $V_{acier\ Mn}/ E_{ENH} > V_{Invar\ M93}/ E_{ENH}$;
- la mention « < Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{acier\ Mn} > J_{Invar\ M93}$ ou $V_{acier\ Mn} / E_{ENH} < V_{Invar\ M93}/ E_{ENH}$; et
- la mention « - Invar » correspond à des bandes pour lesquelles $J_{acier\ Mn} \approx J_{Invar\ M93}$ ou $V_{acier\ Mn} / E_{ENH} \approx V_{Invar\ M93}/ E_{ENH}$.

[0083] Les inventeurs ont également réalisé des essais de résilience à -196°C sur éprouvette réduite (épaisseur - 3,5mm) et mesuré l'énergie de rupture par choc de la bande (notée KCV), conformément à la norme NF EN ISO 148-1. L'énergie de rupture est exprimée en J/cm^2. Elle traduit la résilience de la bande. Les résultats de ces tests sont résumés dans la colonne intitulée « KCV à -196°C » du tableau 1 ci-après.

[0084] Les inventeurs ont également réalisé des essais dilatométriques :

- de -180°C à 0°C afin de déterminer le coefficient moyen de dilatation thermique de l'alliage ; et
- de 20°C à 500°C afin de déterminer la température de Néel $T_{Néel}$ de l'alliage. La température de Néel correspond à la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique.

[0085] Plus particulièrement, le coefficient moyen de dilatation thermique est déterminé en mesurant la variation de longueur en micromètres entre -180°C et 0°C d'une éprouvette de longueur 50 mm à 0°C. Le coefficient moyen de dilatation thermique est alors obtenu par application de la formule suivante : $\frac{1}{L_0} \times \frac{L_0 - L_1}{T_0 - T_1}$ où L_0 - L_1 représente la variation de longueur en micromètres entre 0°C et -180°C, L_0 représente la longueur de l'éprouvette à 0°C, T_0 est égale à 0°C et T_1 est égale à -180°C.

[0086] La température de Néel est déterminée en mesurant L(T), où L est la longueur de l'échantillon à la température T, puis en calculant la pente dUdT. La température de Néel correspond à la température de changement de pente de cette courbe.

[0087] Les résultats de ces essais sont indiqués respectivement dans les colonnes intitulées « CTE [-180°C à 0°C] » et « $T_{Néel}$ » du tableau 1 ci-après.

[0088] Enfin, les inventeurs ont réalisé des essais mécaniques par traction plane à - 196°C pour mesurer la limite élastique à 0,2% d'allongement $Rp_{0,2}$ à -196°C. Les résultats de ces essais sont résumés dans la colonne intitulée « $Rp_{0,2}$ à -196°C » du tableau 1 ci-après.

Tableau 1 : Compositions d'alliages et résultats des essais

N°	Fe	Mn	Cr	Ni	N	Ce +La	Y	Si	C	Al	Se S P O	Autres	Essai Var-estraint	Tenue à la corrosion	KCV à -196°C (J/cm^2)	$T_{Néel}$ (°C)	CTE [-180°C à 0°C] (10^{-6}/°C)	$Rp_{0,2}$ à -196°C (Mpa)
1	Bal.	25,0	3,6	0,18	mini	mini	mini	0,30	0,4	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	Bal.	25,0	3,6	0,18	mini	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	Bal.	23,0	6,5	0,18	mini	mini	mini	0,28	0,45	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	58	n.d.	n.d.
4	Bal.	23,0	6,5	0,18	mini	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	3	< Invar	n.d.	60	n.d.	n.d.
5	Bal.	28,0	6,5	2,1	0,1	mini	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	120	88	8,5	710
6	Bal.	28.0	8,0	2,1	0,1	mini	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	122	72	8,4	740
7	Bal.	28,0	10,2	1,8	mini	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	2	< Invar	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	Bal.	28,0	10,2	1,8	0,1	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	125	62	8,3	760
9	Bal.	28,0	12,1	1,8	0,35	mini	mini	0,30	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	< 50	52	8,3	1220
10	Bal.	28,0	13,5	2,0	0,1	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	120	42	8,3	815
11	Bal.	28,0	16,0	2,0	0,1	mini	mini	0,28	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	< 50	< 40	9,2	1260
12	Bal.	27,8	10,1	0,3	0,15	mini	mini	0,26	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	120	75	7,7	880
13	Bal.	27,8	10,1	2,8	0,15	mini	mini	0,26	mini	mini	mini	mini	2	> Invar	n.d.	n.d.	8,8	875
14	Bal.	22,0	9,9	2,0	0,15	0,015	mini	0,20	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	115	< 40	8,1	690
15	Bal.	25,5	9,9	2,0	0.15	0.035	mini	0,20	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	122	51	8,3	815
16	Bal.	28,0	10.0	1,8	0,15	0.050	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	95	61	8,3	880
17	Bal.	31,5	10.0	1,8	0.15	0.075	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	105	70	8,4	1020
18	Bal.	31,5	10,0	1,8	0,15	0,150	mini	0,25	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	95	72	8,4	990
19	Bal.	28.0	9,5	1,9	0,2	mini	0.040	0,24	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	100	63	8,3	1010
20	Bal.	28.0	9,5	1,9	0,2	mini	0.080	0,24	mini	mini	mini	mini	1	> Invar	105	64	8,4	980
21	Bal.	28,0	9,5	1,9	0,2	mini	0,200	0,24	mini	mini	mini	mini	3	> Invar	85	63	8,3	1000

[0089] Dans le tableau 1 ci-dessus, « n.d. » signifie que la valeur considérée n'a pas été déterminée.

[0090] Par ailleurs, les essais conformes à l'invention ont été soulignés.

[0091] Dans ce tableau :

- pour les éléments C, Al, Se, S, P, O, « mini » signifie :

  C < 0,05% en poids,
  Al < 0,02% en poids,
  Se < 0,001% en poids,
  S < 0,005% en poids,
  P < 0,04% en poids,
  O < 0,002% en poids,

- les éléments notés « Autres » incluent Co, Cu, Mo, Sn, Nb, V, Ti et Pb, et, dans cette colonne, « mini » signifie :

  - Co, Cu, Mo < 0,2% en poids,
  - Sn, Nb, V, Ti < 0,02% en poids, et
  - Pb < 0,001% en poids.

[0092] Pour l'azote, « mini » signifie N < 0,03% en poids. A ces teneurs, l'azote est considéré comme un élément résiduel.

[0093] Pour les terres rares, à savoir Ce, La et Y, « mini » signifie que l'alliage comprend au plus des traces de ces éléments, de préférence une teneur en chacun de ces éléments inférieure ou égale à 1 ppm.

[0094] Les essais numérotés 6, 8, 10, 12, 15 à 17, 19 et 20 sont conformes à l'invention.

[0095] On constate que les bandes réalisées suivant ces essais présentent une bonne, voir une excellente, tenue à la fissuration à chaud (cf. colonne essais Varestraint), et présentent donc une bonne soudabilité.

[0096] Par ailleurs, ces bandes présentent une résistance à la corrosion supérieure ou égale à celle de l'invar M93, un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre - 180°C et 0°C inférieur ou égal à $8,5.10^{-6}$/°C, une température de Néel supérieure ou égale à 40°C, une résilience KCV à -196°C supérieure ou égale à 80 J/cm^2 et une limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ à -196°C supérieure ou égale à 700 MPa.

[0097] Les bandes réalisées dans l'alliage selon l'invention présentent donc des propriétés de dilatation thermique, de résilience et de résistance mécanique satisfaisantes pour leur utilisation pour des applications pour lesquelles une stabilité dimensionnelle élevée sous l'effet des variations de température est requise, notamment à température cryogénique.

[0098] Les alliages selon les essais numérotés 1 à 5 présentent une teneur en chrome strictement inférieure à 7,0% en poids. On constate que les bandes correspondantes présentent une mauvaise tenue à la fissuration à chaud, et donc une soudabilité peu satisfaisante. Par ailleurs, les essais 1 et 3 montrent que cette mauvaise tenue à la fissuration à chaud n'est pas compensée par l'ajout de carbone, même à des teneurs relativement élevées.

[0099] L'alliage selon l'essai 11 présente une teneur en chrome strictement supérieure à 14,0% en poids. On observe que les bandes correspondantes présentent une fragilité importante à température cryogénique, se traduisant par une résilience KCV strictement inférieure à 50 J/cm^2. On observe également que cet alliage présente une température de Néel strictement inférieure à 40°C.

[0100] L'alliage selon l'essai numéroté 13 présente une teneur en nickel strictement supérieure à 2,5% en poids. On observe que les bandes correspondantes présentent un coefficient moyen de dilatation thermique CTE entre -180°C et 0°C strictement supérieur à $8,5.10^{-6}$/°C.

[0101] La comparaison des essais 7 et 8 montre que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'augmentation de la teneur en azote permet d'améliorer la tenue à la corrosion. Par ailleurs, l'alliage selon l'essai numéroté 9 présente une teneur en azote strictement supérieure à 0,30% en poids, et on observe qu'il présente une soudabilité et une résilience KCV à -196°C dégradées.

[0102] Par ailleurs, comme le montre la comparaison des essais 14 et 15, la diminution de la teneur en manganèse, toutes choses étant égales par ailleurs, résulte en une diminution de la température de Néel.

[0103] On observe également que les bandes correspondant aux essais 14, 17, 19 et 20, qui comprennent des terres rares dans des proportions comprises entre 0,010% et 0,14% en poids présentent une excellente résistance à la fissuration à chaud, avec des longueurs de fissures inférieures à 2 mm. Au contraire, les bandes correspondant aux essais 18 et 21 présentent une teneur en terres rares strictement supérieure à 0,14% en poids, et l'on constate que ces bandes présentent une soudabilité dégradée.

[0104] La tenue mécanique d'une soudure homogène entre deux pièces réalisées en alliage fer-manganèse selon l'invention ou d'une soudure hétérogène entre une pièce réalisée en alliage fer-manganèse selon l'invention et une

pièce réalisée dans un alliage différent, et notamment en acier inoxydable 304L et en Invar® M93, a été investiguée par des essais de traction. Ces essais ont été réalisés en utilisant l'alliage selon l'exemple 16 du tableau 1 en tant qu'alliage fer-manganèse.

[0105] Plus particulièrement, on a réalisé des soudures homogènes en soudant entre eux en bout à bout deux coupons prélevés dans une bande réalisée dans l'alliage fer-manganèse selon l'exemple 16 du tableau 1. On a également réalisé des soudures hétérogènes en soudant en bout à bout un coupon prélevé dans une bande réalisée dans l'alliage selon l'exemple 16 du tableau 1 à un coupon prélevé dans une bande réalisée en Invar® M93 ou à un coupon prélevé dans une bande réalisée en acier inoxydable 304L.

[0106] Par ailleurs, on a réalisé, à titre de comparaison, des soudures homogènes en soudant entre eux en bout à bout deux coupons prélevés dans des bandes réalisées en Invar® M93 et des soudures hétérogènes en soudant entre eux en bout à bout un coupon prélevé dans une bande réalisée en Invar® M93 et un coupon prélevé dans une bande réalisée en acier inoxydable 304L.

[0107] Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Résultats des essais de traction

Nature de l'assemblage soudé bout à bout	Exemple 16-Exemple 16	Exemple 16-Inox 304L	Exemple16-Invar M93	Invar M93 - Invar M93	Inox 304L-Invar M93
Résistance mécanique Rm de l'assemblage soudé à 25°C (MPa)	615	475	425	410	330

[0108] Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante comme il est d'usage pour les essais de qualification de soudage.

[0109] Ces essais montrent que l'alliage selon l'invention présente une soudabilité satisfaisante avec l'acier inoxydable et l'Invar®.

[0110] L'alliage selon l'invention peut être avantageusement utilisé dans toute application dans laquelle une bonne stabilité dimensionnelle, associée à une bonne résistance à la corrosion et une bonne soudabilité sont désirées, notamment dans le domaine cryogénique ou encore dans le domaine de l'électronique.

[0111] Compte tenu de leurs propriétés, les alliages selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la fabrication d'assemblages soudés destinés à des applications dans lesquelles une stabilité dimensionnelle élevée sous l'effet des variations de température est requise, en particulier à température cryogénique.

Revendications

1. Alliage fer-manganèse comprenant, en poids :

$$25{,}0\% \leq Mn \leq 32{,}0\%$$

$$7{,}0\% \leq Cr \leq 14{,}0\%$$

$$0 \leq Ni \leq 2{,}5\%$$

$$0{,}05\% \leq N \leq 0{,}30\%$$

$$0{,}1 \leq Si \leq 0{,}5\%$$

optionnellement $0{,}010\% \leq$ terres rares $\leq 0{,}14\%$
le reste étant du fer et des éléments résiduels résultant de l'élaboration.

2. Alliage selon la revendication 1, dans lequel la teneur en chrome est comprise entre 8,5% et 11,5% en poids.

3. Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la teneur en nickel est comprise entre 0,5% et 2,5% en poids.

4. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en azote comprise entre 0,15% et 0,25% en poids.

5. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les terres rares comprennent un ou plusieurs éléments choisis parmi : le lanthane (La), le cérium (Ce), l'yttrium (Y), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm) et l'ytterbium (Yb).

6. Procédé de fabrication d'une bande réalisée dans un alliage fer-manganèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- on élabore un alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes ;
- on forme un demi-produit dudit alliage ;
- on lamine à chaud ce demi-produit afin d'obtenir une bande à chaud ;
- optionnellement on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes pour obtenir une bande à froid.

7. Bande réalisée dans un alliage fer-manganèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

8. Procédé de fabrication d'un fil réalisé dans un alliage fer-manganèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- fourniture d'un demi-produit réalisé dans un alliage fer-manganèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ;
- transformation à chaud de ce demi-produit pour former un fil intermédiaire ; et
- transformation du fil intermédiaire en fil, de diamètre inférieur à celui du fil intermédiaire, ladite transformation comprenant une étape de tréfilage.

9. Fil réalisé dans un alliage fer-manganèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.