



(11) **EP 1 867 748 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
19.12.2007 Bulletin 2007/51

(51) Int Cl.:
C22C 38/18 (2006.01) **C22C 38/42** (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06290991.6**

(22) Date de dépôt: **16.06.2006**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(71) Demandeurs:
• **INDUSTEEL CREUSOT**
93200 Saint-Denis (FR)
• **UGITECH**
73400 Ugine (FR)

(72) Inventeurs:
• **Bonnefois, Bernard**
71670 Le Breuil (FR)

- **Peultier, Jérôme**
21230 Magnien (FR)
- **Serriere, Mickael**
71200 Saint Sernin du Bois (FR)
- **Hauser, Jean-Michel**
73400 Ugine (FR)
- **Chauveau, Eric**
73200 Albertville (FR)

(74) Mandataire: **Plaisant, Sophie Marie et al**
ARCELOR France
Arcelor Research Intellectual Property
5 rue Luigi Cherubini
93212 La Plaine Saint-Denis Cedex (FR)

(54) **Acier inoxydable duplex**

(57) L'invention concerne une composition d'acier inoxydable duplex, dont la composition est constituée de, en % en poids :

C ≤ 0,05 %
21 % ≤ Cr ≤ 25 %
1 % ≤ Ni ≤ 2,95 %
0,16 % ≤ N ≤ 0,28 %
Mn ≤ 2,0 %
Mo + W/2 ≤ 0,50 %
Mo ≤ 0,45 %
W ≤ 0,15 %
Si ≤ 1,4 %
Al ≤ 0,05 %
0,11 % ≤ Cu ≤ 0,50 %
S ≤ 0,010 %

P ≤ 0,040 %
B ≤ 0,0005 %
Co ≤ 0,5 %
REM ≤ 0,1 %
V ≤ 0,5 %
Ti ≤ 0,1 %
Nb ≤ 0,3 %
Mg ≤ 0,1 %

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration et la microstructure étant constituée d'austénite et de ferrite, ainsi qu'un procédé de fabrication de tôles, bandes, bobines, barres, fils, profilés, pièces forgées, pièces moulées en cet acier.

EP 1 867 748 A1

Description

[0001] La présente invention est relative à un acier inoxydable duplex, plus particulièrement destiné à la fabrication d'éléments de structures pour des installations de production de matière (chimie, pétrochimie, papier, offshore) ou de production d'énergie, sans pour autant y être limité, ainsi qu'au procédé de fabrication d'une tôle, d'une bande, de barres, de fils, ou de profils de cet acier.

[0002] Cet acier peut plus généralement être utilisé en substitution d'un acier inoxydable de type 304L dans de nombreuses applications, par exemple, dans les industries précédentes ou dans l'industrie agro-alimentaire, incluant des pièces réalisées à partir de fils formés (grilles soudées,..) de profils (crépines..), des axes... On pourrait aussi réaliser des pièces moulées et des pièces forgées.

[0003] On connaît à cet effet les nuances d'acier inoxydable de type 304 et 304L dont la microstructure à l'état recuit est essentiellement austénitique; à l'état écroui à froid, ils peuvent contenir en outre une proportion variable de martensite. Ces aciers comportent cependant de fortes additions de nickel, dont le coût est généralement prohibitif. En outre, ces nuances peuvent poser problème d'un point de vue technique pour certaines applications car elles ont des caractéristiques de traction faibles à l'état recuit, notamment en ce qui concerne la limite d'élasticité, et une résistance peu élevée à la corrosion sous contrainte.

[0004] On connaît aussi des aciers inoxydables austéno-ferritiques, qui sont composés principalement d'un mélange de ferrite et d'austénite, tels que les aciers 1.4362, 1.4655, 1.4477, 1.4462, 1.4507, 1.4410, 1.4501 et 1.4424 de la norme EP10088, qui contiennent tous plus de 3,5% de nickel. Ces aciers sont particulièrement résistants à la corrosion et à la corrosion sous tension.

[0005] On connaît également des nuances d'acier inoxydables dites ferritiques ou ferrito - martensitiques, dont la microstructure est, pour une plage définie de traitements thermiques, composée de deux constituants, ferrite et martensite, de préférence dans un rapport de 50/50, telle la nuance 1.4017 de la norme EN10088. Ces nuances, à teneur en chrome généralement inférieure à 20%, présentent des caractéristiques mécaniques élevées en traction, mais ne présentent pas une résistance à la corrosion satisfaisante.

[0006] Par ailleurs, une simplification du procédé de fabrication des tôles, bandes, barres, fils ou profils d'acier, est également recherchée.

[0007] Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des aciers et procédés de fabrication de l'art antérieur en mettant à disposition un acier inoxydable présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et en particulier une limite d'élasticité en traction supérieure à 400 voire 450MPa à l'état recuit ou mis en solution, une résistance à la corrosion élevée et en particulier supérieure ou égale à celle du 304L, une bonne stabilité microstructurale et une bonne résilience des zones soudées, sans ajout d'éléments d'addition coûteux, ainsi qu'un procédé de fabrication de tôles, bandes, barres, fils, ou profils en cet acier qui soit de mise en oeuvre simplifiée.

[0008] A cet effet, l'invention a pour premier objet un acier inoxydable duplex, dont la composition est constituée de, en % en poids :

$C \leq 0,05 \%$

$21 \% \leq Cr \leq 25 \%$

$1 \% \leq Ni \leq 2,95 \%$

$0,16 \% \leq N \leq 0,28 \%$

$Mn \leq 2,0 \%$

$Mo + W/2 \leq 0,50 \%$

$Mo \leq 0,45 \%$

$W \leq 0,15 \%$

$Si \leq 1,4 \%$

$Al \leq 0,05 \%$

$0,11 \% \leq Cu \leq 0,50 \%$

$S \leq 0,010 \%$

$P \leq 0,040 \%$

$B \leq 0,0005 \%$

$Co \leq 0,5 \%$

$REM \leq 0,1 \%$

$V \leq 0,5 \%$

$Ti \leq 0,1 \%$

$Nb \leq 0,3 \%$

$Mg \leq 0,1 \%$

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration et la microstructure étant constituée d'austénite et de ferrite.

EP 1 867 748 A1

[0009] L'acier selon l'invention peut également comprendre les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- la proportion de ferrite est comprise entre 35 et 65% en volume, et de préférence entre 35 et 55% en volume.
- les pourcentages en poids en chrome, molybdène, silicium, nickel, carbone, azote, cuivre et manganèse respectent la relation suivante :
 $40 \leq IF \leq 70$ et de préférence $40 \leq IF \leq 60$
avec

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

- les pourcentages en poids en chrome, molybdène, azote et nickel et manganèse respectent la relation suivante :
- $IRCL \geq 30,5$ et de préférence $IRCL \geq 32$
avec

$$IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn$$

- la teneur en chrome est comprise entre 22 et 24% en poids,
- la teneur en manganèse est inférieure à 1,5% en poids,
- la teneur en calcium est comprise entre 0,0005 et 0,03% en poids.

[0010] Un second objet de l'invention est constitué par un procédé d'une tôle, d'une bande ou d'une bobine laminée à chaud en acier selon l'invention, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou une brame d'un acier de composition conforme à l'invention,
- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle, une bande ou une bobine.

[0011] Dans un mode de réalisation particulier, on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle dite quarto, puis on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et on refroidit ladite tôle par trempe à l'air.

[0012] Un troisième objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'une barre ou d'un fil laminés à chaud en acier selon l'invention, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou un bloom de coulée continue d'un acier de composition l'invention,
- on lamine à chaud ledit lingot ou ledit bloom, depuis une température comprise entre 1150 et 1280°C pour obtenir une barre que l'on refroidit à l'air ou une couronne de fil que l'on refroidit à l'eau,

puis, facultativement :

- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et
- on refroidit ladite barre ou ladite couronne par trempe.

[0013] Dans un mode de réalisation particulier, on peut en outre effectuer un étrépage à froid de ladite barre ou un tréfilage dudit fil, à l'issue du refroidissement.

[0014] L'invention couvre également un procédé de fabrication d'un profilé en acier, selon lequel on effectue un profilage à froid d'une barre laminée à chaud obtenue selon l'invention, ainsi qu'un procédé de fabrication d'une pièce forgée en acier, selon lequel on débite en lopins une barre laminée à chaud obtenue selon l'invention, puis on effectue un forgeage dudit lopin entre 1100°C à 1280°C.

[0015] L'invention couvre en outre différents produits pouvant être obtenus par les procédés selon l'invention ainsi que leurs utilisations, tels que :

- les tôles d'acier laminée à chaud, dite quarto, et présentant une épaisseur comprise entre 5 et 100 mm, et les

bandes et bobines, qui peuvent être utilisées pour la fabrication d'éléments de structures pour des installations de production de matière ou de production d'énergie, en particulier, pour des installations de productions de matière et d'énergie fonctionnant entre -100 et 300°C.

- les bandes d'acier laminées à froid pouvant être obtenues par laminage à froid d'une bobine laminée à chaud,
- les barres laminées à chaud présentant un diamètre de 18mm à 250 mm et les barres étirées à froid présentant un diamètre de 4 mm à 60 mm, ces produits pouvant être utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques telles que des pompes, des axes de vannes, des axes de moteurs et des raccords fonctionnant dans des milieux corrosifs,
- les fils laminés à chaud présentant un diamètre de 4 à 30 mm et les fils tréfilés présentant un diamètre de 0,010 mm à 20 mm, ces produits pouvant être utilisés pour la fabrication d'assemblages formés à froid, pour l'industrie agro-alimentaire, l'extraction du pétrole et des minerais, ou pour la fabrication de tissus et tricots métalliques pour filtration de produits chimiques, de minerai ou de matières alimentaires,
- les profilés,
- les pièces forgées pouvant être utilisées pour la fabrication de brides ou de raccords,
- les pièces moulées pouvant être obtenues par moulage d'un acier selon l'invention.

[0016] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple.

[0017] L'acier inoxydable duplex selon l'invention comprend les teneurs définies ci-dessous.

[0018] La teneur en carbone de la nuance est inférieure ou égale à 0,05% et de préférence inférieure à 0,03% en poids.

[0019] La teneur en chrome de la nuance est comprise entre 21 et 25% en poids, de préférence entre 22 et 24% en poids afin d'obtenir une bonne résistance à la corrosion, qui soit au moins équivalente à celle obtenue avec les nuances de type 304 ou 304L.

[0020] La teneur en nickel de la nuance est comprise entre 1 et 2,95% en poids. Cet élément formateur d'austénite est volontairement maintenu à un faible niveau en raison de son coût. On en ajoute afin d'obtenir de bonnes propriétés de résistance à la formation de cavernes de corrosion et pour obtenir un bon compromis résilience / ductilité. Il présente en effet l'intérêt de translater la courbe de transition de la résilience vers les températures basses, ce qui est particulièrement avantageux pour la fabrication de tôles quarto épaisses pour lesquelles les propriétés de résilience sont importantes. La teneur en nickel étant limitée, dans l'acier selon l'invention, on a trouvé qu'il convenait, pour obtenir une teneur en austénite appropriée après traitement thermique entre 900°C et 1100°C, d'ajouter d'autres éléments formateurs d'austénite en quantités inhabituellement élevées et de limiter les teneurs en éléments formateurs de ferrite.

[0021] La teneur en azote de la nuance est comprise entre 0,16 et 0,28%, ce qui implique généralement que l'azote soit ajouté dans l'acier lors de l'élaboration. Cet élément formateur d'austénite permet d'abord d'obtenir un acier duplex biphasé ferrite+austénite contenant une proportion d'austénite appropriée à une bonne résistance à la corrosion sous tension, et aussi d'obtenir des caractéristiques mécaniques élevées pour le métal. Il permet encore d'avoir une bonne stabilité microstructurale dans la zone affectée thermiquement des zones soudées. On limite sa teneur maximale car, au-delà de 0,28%, on peut observer des problèmes de solubilité : formation de soufflures lors de la solidification des brames, blooms, lingots, pièces moulées ou des soudures.

[0022] La teneur en manganèse, élément également formateur d'austénite en dessous de 1150°C, est maintenue inférieure à 2,0% en poids, et de préférence inférieure à 1,5% en poids, en raison des effets néfastes de cet élément sur de nombreux points. Ainsi, il pose des problèmes lors de l'élaboration et de l'affinage de la nuance, car il attaque certains réfractaires utilisées pour les poches, ce qui nécessite un remplacement plus fréquent de ces éléments coûteux et donc des interruptions plus fréquentes du procédé. Les apports de ferro-manganèse que l'on utilise normalement pour mettre à composition la nuance, contiennent en outre des teneurs notables en phosphore, et également en sélénium, dont on ne souhaite pas l'introduction dans l'acier et qui sont difficiles à retirer lors de l'affinage de la nuance. Le manganèse perturbe par ailleurs cet affinage en limitant la possibilité de décarburation. Il pose également problème plus en aval dans le procédé, car il détériore la résistance à la corrosion de la nuance en raison de la formation de sulfures de manganèse MnS, et d'inclusions oxydées. Cet élément était traditionnellement ajouté aux nuances que l'on souhaitait enrichir en azote, afin d'augmenter la solubilité de cet élément dans la nuance. Faute d'une teneur suffisante en manganèse, il n'était donc pas possible d'atteindre un tel niveau en azote dans l'acier. Les présents inventeurs ont cependant constaté qu'il était possible de limiter l'ajout du manganèse dans l'acier selon l'invention, tout en ajoutant suffisamment d'azote pour obtenir l'effet recherché sur l'équilibrage ferrite - austénite du métal de base et la stabilisation des zones affectées thermiquement des zones soudées.

[0023] Le molybdène, élément formateur de ferrite, est maintenu à une teneur inférieure à 0,45% en poids, de même que le tungstène est maintenu à une teneur inférieure à 0,15% en poids. Par ailleurs, les teneurs en ces deux éléments sont telles que la somme Mo+W/2 est inférieure à 0,50% en poids, de préférence inférieure à 0,4% en poids et de façon particulièrement préférée inférieure à 0,3% en poids. En effet, les présents inventeurs ont constaté qu'en maintenant ces deux éléments, ainsi que leurs sommes, sous les valeurs indiquées, on n'observait pas de précipitations d'intermétalliques fragilisants, ce qui permet notamment de dé-contraindre le procédé de fabrication des tôles ou bandes d'acier

EP 1 867 748 A1

en autorisant un refroidissement à l'air des tôles et bandes après traitement thermique ou mise en oeuvre à chaud. En outre, ils ont observé qu'en contrôlant ces éléments dans les limites revendiquées, on améliorerait l'aptitude au soudage de la nuance.

[0024] Le cuivre, élément formateur d'austénite, est présent en une teneur comprise entre 0,11 et 0,50% en poids, et de préférence compris entre 0,15 et 0,40% en poids. Cet élément améliore la résistance à la corrosion en milieu acide réducteur. On limite cependant sa teneur à 0,50% en poids pour éviter la formation de phases epsilon que l'on souhaite éviter, car elles provoquent durcissement de la phase ferritique et fragilisation de l'alliage duplex.

[0025] La teneur en oxygène est de préférence limitée à 0,010% en poids, afin d'améliorer son aptitude au forgeage.

[0026] Le bore est un élément optionnel qui peut être ajouté à la nuance selon l'invention à hauteur de 0,003% en poids, afin d'améliorer sa transformation à chaud. Dans un autre mode de réalisation, on préfère cependant limiter la teneur en bore à moins de 0,0005% en poids pour limiter les risques de fissuration au soudage et en coulée continue.

[0027] Le silicium, élément formateur de ferrite, est présent en une teneur inférieure à 1,4 % en poids. L'aluminium, élément formateur de ferrite, est présent à une teneur inférieure à 0,05 % en poids et de préférence comprise entre 0,005 % et 0,040 % en poids afin d'obtenir des inclusions d'aluminates de calcium à bas point de fusion. On limite aussi la teneur maximale en aluminium afin d'éviter une formation excessive de nitrures d'aluminium. L'action de ces deux éléments silicium et aluminium est essentiellement d'assurer une bonne désoxydation du bain d'acier lors de l'élaboration.

[0028] Le cobalt, élément formateur d'austénite, est maintenu à une teneur inférieure à 0,5% en poids, et de préférence inférieure à 0,3% en poids. Cet élément est un résiduel apporté par les matières premières. On le limite notamment en raison des problèmes de manutention qu'il peut poser après irradiation des pièces dans des installations nucléaires.

[0029] Les terres rares (désignées par REM) peuvent être ajoutées dans la composition à hauteur de 0,1% en poids et de préférence inférieure à 0,06% en poids. On citera notamment le cérium et le lanthane. On limite les teneurs dans ces éléments car ils sont susceptibles de former des intermétalliques non souhaités.

[0030] Le vanadium, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,5% en poids et de préférence inférieure à 0,2% en poids, afin d'améliorer la tenue à la corrosion caverneuse de l'acier.

[0031] Le niobium, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,3% en poids et de préférence inférieure à 0,050% en poids. Il permet d'améliorer la résistance mécanique à la traction de la nuance, grâce à la formation de fins nitrures de niobium. On limite sa teneur pour limiter la formation de nitrures de niobium grossiers.

[0032] Le titane, élément formateur de ferrite, peut être ajouté à la nuance à hauteur de 0,1% en poids et de préférence inférieure à 0,02% en poids pour limiter la formation de nitrures de titane formés dans l'acier liquide notamment.

[0033] On pourra également ajouter à la nuance selon l'invention du calcium, pour obtenir une teneur en calcium inférieure à 0,03% en poids, et de préférence supérieure à 0,0005 % en poids, afin de maîtriser la nature des inclusions d'oxydes et d'améliorer l'usinabilité. On limite la teneur de cet élément car il est susceptible de former avec le soufre des sulfures de calcium qui dégradent les propriétés de résistance à la corrosion.

[0034] Le soufre est maintenu à une teneur inférieure à 0,010% en poids et de préférence à une teneur inférieure à 0,003% en poids. Comme on l'a vu précédemment, cet élément forme des sulfures avec le manganèse ou le calcium, sulfures dont la présence est néfaste pour la résistance à la corrosion. Il est considéré comme une impureté.

[0035] Une addition de magnésium à concurrence d'une teneur finale de 0,1 % peut être faite pour modifier la nature des sulfures et des oxydes.

[0036] Le sélénium est de préférence maintenu à moins de 0,005% en poids en raison de son effet néfaste sur la résistance à la corrosion. Cet élément est en général apporté dans la nuance en tant qu'impuretés des lingots de ferromanganèse.

[0037] Le phosphore est maintenu à une teneur inférieure à 0,040% en poids et est considéré comme une impureté.

[0038] Le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés. Outre celles déjà mentionnées plus haut, on citera également le zirconium, l'étain, l'arsenic, le plomb ou le bismuth. L'étain peut être présent en une teneur inférieure à 0,100% en poids et préférence inférieure à 0,030% en poids pour éviter les problèmes de soudage. L'arsenic peut être présent en une teneur inférieure à 0,030 % en poids et de préférence inférieure à 0,020% en poids. Le plomb peut être présent en une teneur inférieure à 0,002% en poids et de préférence inférieure à 0,0010% en poids. Le bismuth peut être présent en une teneur inférieure à 0,0002% en poids et de préférence inférieure à 0,00005% en poids. Le zirconium peut être présent à concurrence de 0,02 %.

[0039] Par ailleurs, les présents inventeurs ont constaté que, lorsque les nuances selon l'invention sont telles que leurs pourcentages en poids de chrome, molybdène, azote, nickel et manganèse respectent la relation ci-dessous, elles présentent une bonne résistance à la corrosion localisée, c'est à dire formation de piqûres ou cavernes :

$$\text{IRCL} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} + 2,6 \times \% \text{Ni} - 0,7 \times \% \text{Mn} \geq 30,5$$

et de préférence ≥ 32

EP 1 867 748 A1

[0040] La microstructure de l'acier selon l'invention, à l'état recuit, est composée d'austénite et de ferrite, qui sont de préférence, après traitement de 1 h à 1000°C, dans une proportion de 35 à 65% en volume de ferrite et de façon plus particulièrement préférée de 35 à 55% en volume de ferrite.

[0041] Les présents inventeurs ont aussi trouvé que la formule suivante rend convenablement compte de la teneur en ferrite à 1100°C :

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

[0042] Ainsi, pour obtenir une proportion de ferrite comprise entre 35 et 65% à 1100°C, l'indice IF doit être compris entre 40 et 70.

[0043] A l'état recuit, la microstructure ne contient pas d'autres phases qui seraient nocives pour ses propriétés mécaniques notamment, telles que la phase sigma et autres phases intermétalliques. A l'état écroui à froid, une partie de l'austénite peut avoir été convertie en martensite, en fonction de la température effective de déformation et de la quantité de déformation à froid appliquée.

[0044] D'une façon générale, l'acier selon l'invention peut être élaboré et fabriqué sous forme de tôles laminées à chaud, encore appelées tôles quarto, mais aussi sous forme de bandes laminées à chaud, à partir de brames ou lingots et également sous forme de bande laminées à froid à partir de bandes laminées à chaud. Il peut aussi être laminé à chaud en barres ou fils-machine ou en profils ou forgés ; ces produits peuvent être ensuite transformés à chaud par forgeage ou à froid en barres ou profils étirés ou en fils tréfilés. L'acier selon l'invention peut aussi être mis en oeuvre par moulage suivi ou non de traitement thermique.

[0045] Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, on utilisera de préférence le procédé selon l'invention qui comprend tout d'abord l'approvisionnement d'un lingot, d'une brame ou d'un bloom d'acier ayant une composition conforme à l'invention.

[0046] Ce lingot, cette brame ou ce bloom sont généralement obtenus par fusion des matières premières dans un four électrique, suivi d'une refusion sous vide de type AOD ou VOD avec décarburation. On peut ensuite couler la nuance sous forme de lingots, ou sous forme de brames ou blooms par coulée continue dans une lingotière sans fond. On pourrait également envisager de couler la nuance directement sous forme de brames minces, en particulier par coulée continue entre cylindres contrarotatifs.

[0047] Après approvisionnement du lingot ou de la brame ou du bloom, on procède éventuellement à un réchauffage pour atteindre une température comprise entre 1150 et 1280 °C, mais il est aussi possible de travailler directement sur la brame venant d'être coulée en continu, dans la chaude de coulée.

[0048] Dans le cas de la fabrication de tôles, on lamine ensuite à chaud la brame ou le lingot pour obtenir une tôle dite quarto qui présente généralement une épaisseur comprise entre 5 et 100 mm. Les taux de réduction généralement employés à ce stade varient entre 3 et 30%. Cette tôle est ensuite soumise à un traitement thermique de remise en solution des précipités formés à ce stade par réchauffage à une température comprise entre 900 et 1100 °C, puis refroidie.

[0049] Le procédé selon l'invention prévoit un refroidissement par trempe à l'air qui est plus facile à mettre en oeuvre que le refroidissement classiquement utilisé pour ce type de nuance, qui est un refroidissement plus rapide, à l'aide d'eau. Il reste cependant possible de procéder à un refroidissement à l'eau si on le souhaite.

[0050] Ce refroidissement lent, à l'air, est notamment rendu possible grâce à l'équilibrage particulier de la composition selon l'invention qui n'est pas sujette à la précipitation de composés nocifs pour ses propriétés d'usage.

[0051] A l'issue du laminage à chaud, la tôle quarto peut être planée, découpée et décapée, si on souhaite la livrer dans cet état.

[0052] On peut également laminier cet acier nu sur un train à bande à des épaisseurs comprises entre 3 et 10mm.

[0053] Dans le cas de la fabrication de produits longs à partir de lingots ou de blooms, on peut laminier à chaud en une seule chaude sur un laminoir multi-cages, en cylindres cannelés, à une température comprise entre 1150 et 1280°C, pour obtenir une barre ou une couronne de fil machine ou laminé. Le rapport de section entre le bloom initial et le produit final est de préférence supérieur à 3, de façon à assurer la santé interne du produit laminé.

[0054] Lorsque l'on a fabriqué une barre, celle-ci est refroidie en sortie de laminage par simple étalement à l'air.

[0055] Lorsque l'on a fabriqué du fil laminé de diamètre supérieur à 13 mm, celui-ci peut être refroidi, par trempe en couronne dans un bac d'eau en sortie de laminoir.

[0056] Lorsque l'on a fabriqué du fil de diamètre inférieur ou égal à 13 mm, on peut le refroidir par trempe à l'eau en spires étalées sur convoyeur après passage de celles-ci sur convoyeur en 2 à 5 mn à travers un four de mise en solution à température comprise entre 850°C et 1100°C.

[0057] Un traitement thermique ultérieur en four, entre 900°C et 1100°C, peut être pratiqué optionnellement sur ces

EP 1 867 748 A1

barres ou couronnes déjà traitées dans la chaude de laminage, si l'on souhaite achever la recristallisation de la structure et abaisser légèrement les caractéristiques mécaniques en traction.

[0058] A l'issue du refroidissement de ces barres ou de ces couronnes de fils, on pourra procéder à différents traitements de mise en forme à chaud ou à froid, en fonction de l'usage final du produit. Ainsi, on pourra procéder à un étirage à froid des barres ou à un tréfilage des fils, à l'issue du refroidissement.

[0059] On pourra également profiler à froid les barres laminées à chaud, ou bien encore fabriquer des pièces après avoir débité les barres en lopins et les avoir forgées.

[0060] Afin d'illustrer l'invention, des essais ont été réalisés et vont être décrits, notamment en référence aux figures 1 à 5 qui représentent :

- Figure 1: Corrélation entre % de ferrite après traitement à 1100°C et indice IF pour des produits bruts
- Figure 2 : Ecart diamétral relatif Delta \varnothing en fonction de la température de déformation
- Figure 3 : Potentiels de piqûres E1 et E2 déterminés sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL
- Figure 4 : Vitesse de corrosion uniforme V déterminée sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL
- Figure 5 : Températures critiques CCT et CPT déterminées sur barreaux forgés en fonction de l'indice IRCL

Exemples

[0061] Des lingots de laboratoire de 25 kg ont été réalisés par fusion par induction sous vide de matières premières et ferro-alliages purs, puis apport d'azote par addition de ferro-alliages nitrurés sous pression partielle d'azote et coulés en moule métallique sous pression externe de 0,8 bar d'azote. Parmi ceux-ci, seuls les essais 14441 et 14604 sont conformes à l'invention.

[0062] Une coulée industrielle selon l'invention de 150 tonnes référencée 8768 a été réalisée. Cette nuance a été élaborée par fusion au four électrique, puis affinée sous vide avec décarburation pour atteindre le niveau de carbone visé. Elle a ensuite été coulée en continu en brames de section 220 x 1700 mm, puis laminée à chaud après réchauffage à 1200°C en des tôles dites quarto d'épaisseur 7, 12 et 20mm. Les tôles ainsi obtenues sont ensuite soumises à un traitement thermique vers 1000°C afin de mettre en solution les différents précipités présents à ce stade. A l'issue du traitement thermique, les tôles sont refroidies à l'eau puis planées, découpées et décapées.

[0063] Les compositions en pourcentages en poids des différentes nuances élaborées en laboratoire ou de façon industrielle sont rassemblées dans le tableau 1, ainsi que celles de différents produits ou demi-produits industriels élaborés en four électrique, affinage à l'AOD, coulée en lingot ou en continu, mentionnés à titre de comparaison.

Tableau 1

Coulée n°	14441	14604	8768	14382	14383	14439	14426	14422	14425	14424	14660
Produit	25 kg	25 kg	150 t	25 kg							
Al	0,014	0,012	0,0042	0,010	0,015	0,014	< 0,002	< 0,002			0,024
C	0,016	0,028	0,020	0,020	0,020	0,017	0,021	0,022	0,019	0,020	0,024
Cr	23,07	22,80	22,83	23,03	23,01	23,05	26,67	26,56	26,68	26,61	22,79
Cu	0,301	0,300	0,15	0,304	0,297	0,299	0,279	0,280	0,280	0,208	0,284
Mn	1,282	1,284	1,25	1,288	1,277	1,309	0,724	0,706	0,723	0,705	4,780
Mo	0,249	0,249	0,35	0,251	0,250	0,251	1,322	1,337	1,327	1,328	0,296
N	0,212	0,239	0,21	0,110	0,110	0,290	0,119	0,117	0,300	0,237	0,199
Ni	2,539	1,692	2,50	4,249	1,552	1,485	4,532	1,419	1,541	2,549	2,470
O	0,0049	0,0038	0,0042	0,0031	0,0039	0,0052	0,0316	0,0284	0,0205	0,0221	0,0033
P	0,023	0,023	0,024	0,024	0,024	0,022	0,025	0,022	0,025	0,022	0,025
S	0,0009	0,0010	0,0005	0,0008	0,0008	0,0009	0,0209	0,0203	0,0210	0,0203	0,0014
Si	0,430	0,358	0,44	0,399	0,455	0,403	0,424	0,391	0,407	0,408	0,494
V	0,121	0,061	0,064	0,123	0,122	0,120	0,106	0,102	0,109	0,107	0,013
W	< 0,010	< 0,010	0,019	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Ti	0,0048	0,0017	0,007	0,0027	0,0039	0,0027	0,0041	0,0059	0,0047	0,0050	0,0011
Zr	0,0048	0,0052	0,0042	0,0049	0,0055	0,0064	0,0055	0,0060	0,0058	0,0072	0,0083
Co	< 0,002	< 0,002	0,041	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ca	< 0,0005	< 0,0005	0,0003	< 0,0005	< 0,0005	< 0,005	< 0,0005	< 0,005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0002
Nb	< 0,002	< 0,002	0,0009	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Se	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
As	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Ce+ La	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Mg	< 0,0005	< 0,0005	0,0004	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
B	< 0,0005	< 0,0005	0,0024	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005

Tableau 1 – suite

Coulée n°	304	304L	316L	UNS32101	UNS32304	140301	436002	517077	533054	150091
produit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Al						0,026				0,006
C	0,020	0,018	0,022	0,018	0,015	0,021	0,026	0,029	0,011	0,011
Cr	18,23	16,5	21,6	22,9	23,01	22,30	22,14	22,32	23,02	23,02
Cu	0,15	0,11	0,31	0,24	0,163	0,303	0,260	0,284	0,083	0,083
Mn	0,79	1,66	5,2	1,26	1,563	1,097	1,082	1,054	1,584	1,584
Mo	0,37	2,08	0,3	0,24	2,802	0,277	0,285	0,275	3,118	3,118
N	0,044	0,067	0,224	0,12	0,164	0,143	0,119	0,106	0,150	0,150
Ni	8,96	10,24	1,5	4,20	5,500	4,022	3,995	4,364	8,672	8,672
O					0,0037					
P	0,023	0,020	0,019	0,027	0,028	0,022	0,022	0,023	0,019	0,019
S	0,0013	0,0011	0,0004	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004	0,0006	0,0009	0,0009
Si	0,37	0,50	0,71	0,40	0,206	0,414	0,464	0,400	0,390	0,390
V					0,103	0,114		0,058	0,126	0,126
W					0,028	0,017		0,013	0,022	0,022
Ti					0,0065	0,0040		0,0030	0,0033	0,0033
Co					0,063	0,129		0,056	0,035	0,035
Zr										
Ca					0,0007	0,0026		0,0028	0,0007	0,0007
Nb					0,0046	0,009		0,012	0,0063	0,0063
Se					< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020	< 0,0020
Ce+ La										
Mg					0,0014	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
B					0,0008	< 0,0005	< 0,0005	0,0022	< 0,0005	< 0,0005

* : plaque ou billette ou barre laminées

1. Teneurs en ferrite

1.1 Teneurs en ferrite sur produits bruts

5 **[0064]** Sur des morceaux de 1 à 8 cm³ découpés dans ces coulées de laboratoire à l'état brut de coulée ou sur les produits industriels à l'état brut de coulée, on a réalisé en bain de sel, avec trempe à l'eau en fin de traitement, des traitements thermiques de 30 minutes à température variable, pour déterminer la proportion de ferrite à haute température. La ferrite étant magnétique, contrairement à l'austénite, aux carbures et nitrures éventuellement présents, on a utilisé une méthode de dosage par mesure de l'aimantation à saturation. Les teneurs en ferrite ainsi déterminées sont reportées au tableau 2 et reportées en figure 1.

10 **[0065]** Si on considère la figure 1, on constate une bonne corrélation entre l'indice IF et les teneurs en ferrite mesurées sur le métal de base après traitements à 1100°C.

15 **[0066]** On constate par ailleurs que la coulée selon l'invention, n° 14441, présente, en dessous de 1300°C, une teneur en ferrite appropriée à la transformation à chaud en structure duplex. En outre, après traitement dans le domaine de 950°C à 1100°C, elle présente une teneur en ferrite appropriée à la résistance à la corrosion sous tension.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 2

Coulée	14382	14383	14441	14426	14422	14425	14424	140301	436002	517077	533054	150091
Produit	Lingot	BCC	BCC	BCC	BCC	BCC						
Etat brut								55,6	50,5	52,6	50,3	25,4
+ 900°C	45,6	89,5	54,4	71,2	98,7	100	91,9		45	51,0	47,2	20,5
+ 950°C	48,7	87,1	51,7	71,1	98,8	99,6	94,6		42,8	48,9	46,1	25,4
+ 1000°C	50,9	90,0	54,5	71,8	99,4	99,4	93,4	50,8	42,1	50,7	46,0	28,8
+ 1050°C	55,7	81,0	53,0	77,8	98,6	99,1	78,8	54	44,2	54,6	48,3	33,7
+ 1100°C	60,8	84,6	55,5	82,0	99,0	87,4	75,4	58,6	47,6	59,4	51,3	36,1
+ 1150°C	65,2	88,6	59,0	88,1	98,9	75,6	78,1	64,6	52,7	66,7	57,9	41,1
+ 1200°C	76,6	94,2	64,0	95,4	98,8	78,4		71,6	59,3	75,5	64,8	46,7
+ 1250°C	92,3	98,1	67,7	100	99,2	81,0	86,2	81,5	67,4	86,0	73,2	55,1
+ 1300°C	95,2	97,7	72,6	99,4	98,7	85,9	93,5	100	78,3	99,0	85,0	66,4
BCC = bloom de coulée continue												

1.2. Teneurs en ferrite sur produits finis

[0067] La teneur en ferrite a également été mesurée par la méthode de la grille (selon norme ASTM E 562) sur les barreaux forgés après traitement thermique à 1030°C et sur des zones affectées thermiquement de cordons de soudure déposés par électrode enrobée avec une énergie constante conduisant à des vitesses de refroidissement de 20°C/s à 700°C. Les résultats (teneurs en ferrite en métal de base et en zone affectée thermiquement) sont donnés dans le tableau 3. On constate que les coulées 14441 et 14604 selon l'invention présentent une teneur de ferrite dans le métal de base et dans la zone affectée thermiquement favorisant la résistance à la corrosion localisée et sous tension, ainsi que la résilience (cf. tableau 5).

Tableau 3 - Teneurs en ferrite

REF	Produit	α M.B. (%)	α Z.A.T. (%)
14441*	Barreau forgé	48	70
14604*	Barreau forgé	54	65
14382	Barreau forgé	49	80
14383	Barreau forgé	79	88
14660	Barreau forgé	48	72
UNS S32101	Tôle LAC	45	67
UNS S32304	Tôle LAC	47	75
* : selon l'invention LAC : Laminée à chaud ; NA : non applicable α M.B (%) : teneur en ferrite mesurée sur le métal de base α Z.A.T. : teneur en ferrite mesurée sur la zone affectée thermiquement			

2. Coulabilité

[0068] Le lingot 14439 a présenté des soufflures et est inutilisable. Pour éviter ce phénomène lors de coulées sous air à la pression atmosphérique, il s'avère donc nécessaire de limiter la teneur en azote des coulées selon l'invention à moins de 0,28 % en poids.

3. Capacité de transformation à chaud

[0069] La capacité de déformation à chaud a été évaluée à l'aide d'essais de traction à chaud, réalisé sur des éprouvettes dont la partie calibrée, de diamètre 8 mm et de longueur 5 mm, est chauffée par effet Joule pendant 80 secondes à 1280°C, puis refroidie à 2°C par seconde jusqu'à la température d'essai qui varie entre 900 et 1280°C. Lorsque cette température est atteinte, on déclenche immédiatement la traction rapide, à la vitesse de 73 mm/s ; après rupture, on mesure le diamètre de striction au niveau de la rupture.

[0070] L'écart diamétral relatif (tableau 4), tel que défini ci-dessous, rend compte de la capacité de déformation à chaud :

$$\text{Delta } \varnothing = 100 \times (1 - (\text{diamètre final} / \text{diamètre initial}))$$

Tableau 4 : écarts diamétraux relatifs (essais de traction à chaud)

Température d'essai (°C)	Delta Ø (en %)		
	coulée 14382	coulée 14383	coulée 14441*
1280	85,0	100,0	96,7
1250		98,3	86,7

EP 1 867 748 A1

(suite)

5
10
15

Température d'essai (°C)	Delta Ø (en %)		
	coulée 14382	coulée 14383	coulée 14441*
1200	75,0	98,3	76,7
1150	70,0	95,0	61,7
1100	63,3	93,3	56,7
1050	51,7	75,0	44,2
1010	45,0		
1000		65,0	40,0
980			36,7
960		58,3	
950	35,8		
900	35,0	51,7	36,7

* : selon l'invention

20

[0071] On constate à la lecture du tableau 4 et de la figure 2 qui en représente les données sous forme de courbes, que la coulée 14441 selon l'invention a une capacité de déformation à chaud comparable à celle de la coulée de référence comparative n° 14382.

4. Propriétés mécaniques

25

[0072] Les propriétés de traction $Re_{0,2}$ et R_m ont été déterminées selon la norme NFEN 10002-1. La résilience KV a été déterminée à différentes températures suivant la norme NF EN 10045.

Tableau 5 - Caractéristiques mécaniques

30
35
40
45

REF	Produit	$Re_{0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	KV 20°C (J)	KV -50°C (J)
14441*	Barreau forgé	477	716	334	51
14604*	Barreau forgé	477	691	288	18
14382	Barreau forgé	436	664	> 339	339
14383	Barreau forgé	458	604	79	9
14660	Barreau forgé	493	701	293	31
304L	Tôle LAC	218	523	312	301
316L	Tôle LAC	232	537	307	298
UNS S32101	Tôle LAC	466	720	101	60
UNS S32304	Tôle LAC	438	663	268	153
8768*	Tôle LAC	519	743		

* : selon l'invention
LAC : Laminée à chaud ; NA : non applicable
 $Re_{0,2}$: limite d'élasticité à 0,2% de déformation
 R_m : résistance à la rupture.

50

[0073] Les résultats des coulées de laboratoire 14441 et 14604 et de la coulée industrielle 8768, toutes trois selon l'invention, montrent qu'une limite élastique supérieure à 450MPa, soit le double de celle obtenue pour des aciers austénitiques de type AISI 304L, peut être obtenue.

55

[0074] Les valeurs de résilience déterminées à 20°C pour les coulées de laboratoire 14441 et 14604 et de la coulée industrielle 8768, toutes trois selon l'invention, sont toutes supérieures à 200 J ce qui est satisfaisant compte-tenu du niveau de la limite d'élasticité de ces nuances. Pour la coulée 14383 hors invention, à basse teneur en azote et à forte teneur en ferrite à l'état recuit, les valeurs de résilience à 20°C sont inférieures à 100 J. Ceci confirme la nécessité d'une addition suffisante en azote pour obtenir un niveau satisfaisant de ténacité.

5. Tenue à la corrosion

[0075] Des essais de résistance à la corrosion ont été réalisés à la fois sur les barreaux forgés à partir des coulées de laboratoire et sur des coupons prélevées sur des tôles laminées à chaud issues de coulées industrielles.

5.1 Tenue à la corrosion localisée

[0076] La résistance à la corrosion par piqûres est évaluée par tracé des courbes intensités potentielles et détermination du potentiel de piqûre pour $i = 100 \mu A/cm^2$. Ce paramètre a été mesuré dans un milieu neutre (pH = 6,4) fortement chloruré ($[Cl^-] = 30g/l$) à 50°C (E_1), représentatif des saumures rencontrées dans les installations de dessalement d'eau de mer, et dans un milieu légèrement acide (pH = 5,5) faiblement chloruré ($[Cl^-] = 250ppm$) à température ambiante (E_2), représentatif d'une eau potable. La température critique de piqûres en milieu chlorure ferrique ($FeCl_3$ 6%) à également été déterminée selon la norme ASTM G48-00 méthode C.

[0077] Dans une autre série d'essais, on a déterminé la résistance à la corrosion par piqûre en milieu neutre désaéré à 0,86 Moles / litre en NaCl, correspondant à 5% en poids en NaCl, à 35°C. Une mesure du potentiel d'abandon pendant 900 secondes est réalisée. Ensuite, une courbe potention-dynamique est tracée à la vitesse de 100 mV/min à partir de l'abandon jusqu'au potentiel de piqûre. Le potentiel de piqûre (E_3) est déterminé pour $i=100 \mu A/cm^2$. On a testé, dans ces conditions, des échantillons selon l'invention, ainsi que des échantillons de référence en nuance 304L et en nuances duplex austéno-ferritiques type 1.4362 et autres.

[0078] La résistance à la corrosion cavernueuse a été étudiée en mesurant la température critique de caverne dans le milieu neutre (pH = 6,4) fortement chloruré ($[Cl^-] = 30g/l$). Le montage permettant de favoriser la corrosion cavernueuse est conforme aux recommandations faites dans la norme ASTM G78-99. La température critique de caverne est la température minimale pour laquelle des cavernes d'une profondeur supérieure à 25 μm ont été observées.

[0079] Les valeurs obtenues figurent dans le tableau 6. La comparaison entre les résultats obtenus sur la tôle en UNS S32304 et le barreau issu de la coulée 14382, tous deux de composition chimique similaire, indique que la résistance à la corrosion d'un barreau est plus faible que celle d'une tôle laminée à chaud de même composition.

[0080] Les présents inventeurs ont trouvé que l'indice de résistance à la corrosion localisée, c'est à dire formation de piqûres ou cavernes, abrégé par IRCL et défini par :

$$IRCL = Cr + 3,3 \times Mo + 16 \times N + 2,6 \times Ni - 0,7 \times Mn$$

(teneurs en Cr, Mo, N, Ni et Mn en % en poids)

rend bien compte du classement de l'ensemble de compositions à moins de 6% de nickel en tenue à la corrosion localisée (voir figures 3, 4 et 5).

[0081] Les coulées 14383 et 14660 hors invention, d'indices IRCL égal à 28,7 et 29,8, se comportent moins bien en corrosion qu'un acier de type AISI 304L. Les coulées 14604 et 14441, selon l'invention, d'IRCL 30,9 et 33, se comportent au moins aussi bien que l'acier de type 304L. Pour obtenir une tenue à la corrosion au moins égale à celle de la nuance AISI 304L, nous avons trouvé que les aciers selon l'invention doivent avoir de préférence un IRCL supérieur à 30,5 et de préférence supérieur à 32.

5.2 Tenue à la corrosion uniforme

[0082] La corrosion uniforme a été caractérisée en évaluant la vitesse de corrosion par perte de masse après immersion 72 heures dans une solution d'acide sulfurique 2% portée à 40°C.

[0083] La comparaison des vitesses de corrosion pour les coulées expérimentales à 2,5%Ni et 0,2%N (14441, selon l'invention, et 14660, hors invention) montre également l'effet négatif d'un teneur élevée en Mn sur la résistance à la corrosion uniforme en milieu sulfurique.

Tableau 6 données de résistance à la corrosion localisée et uniforme

REF	Produit	IRCL	E_1 (V/ECS)	E_2 (V/ECS)	E_3 (V/ECS)	CPT (°C)	CCT (°C)	V (mm/an)
14441*	Barreau forgé	33,0	0,165	1,058	0,320	7,5	50	0,73

EP 1 867 748 A1

(suite)

REF	Produit	IRCL	E ₁ (V/ECS)	E ₂ (V/ECS)	E ₃ (V/ECS)	CPT (°C)	CCT (°C)	V (mm/an)
5 14604*	Barreau forgé	30,9	0,159	0,802		5	45	1,8
14382	Barreau forgé	35,8	0,302	1,323	0,420	15	60	0,24
10 14383	Barreau forgé	28,7	0,049	0,595	0,050	0	35	4,95
14660	Barreau forgé	29,8	0,094	0,707		7,5	45	1,11
15 304L	Tôle LAC	NA	0,188	0,834	0,210	5	65	
316L	Tôle LAC	NA	0,266	0,865		7,5	75	
20 UNS S32101	Tôle LAC	26,4	0,163	0,855		12,5		
UNS S32304	Tôle LAC	35,7	0,413	1,330 ¹		17,5	95	
25 517077	Barre laminée	34,6			0,415			
140301	Barre laminée	47,1			1,200 ¹			
8768*	Tôle LAC	33,1	0,227	1,273 ¹				
30	* : selon l'invention 1: potentiel d'oxydation du solvant, pas de piqûre observée LAC : laminée à chaud ; NA : non applicable E ₁ : potentiel de piqûre en milieu neutre (pH = 6,4) et fortement chloruré (30g/l de Cl ⁻) à 50°C E ₂ : potentiel de piqûre en milieu légèrement acide (pH = 5,5) et faiblement chloruré (250ppm de Cl ⁻) à 25°C E ₃ : potentiel de piqûre en milieu neutre et chloruré (NaCl 5%) à 35°C 35 CPT : température critique de piqûre en milieu chlorure ferrique CCT : température critique de caverne en milieu neutre (pH = 6,4) et fortement chloruré (30g/l de Cl ⁻) V: vitesse de corrosion uniforme en milieu acide sulfurique 2% à 40°C							

40 Revendications

1. Acier inoxydable duplex, dont la composition est constituée de, en % en poids :

- 45 C ≤ 0,05 %
- 21 % ≤ Cr ≤ 25 %
- 1 % ≤ Ni ≤ 2,95 %
- 0,16 % ≤ N ≤ 0,28 %
- Mn ≤ 2,0 %
- Mo + W/2 ≤ 0,50 %
- 50 Mo ≤ 0,45 %
- W ≤ 0,15 %
- Si ≤ 1,4 %
- Al ≤ 0,05 %
- 0,11 % ≤ Cu ≤ 0,50 %
- 55 S ≤ 0,010 %
- P ≤ 0,040 %
- B ≤ 0,0005 %
- Co ≤ 0,5 %

EP 1 867 748 A1

REM ≤ 0,1 %

V ≤ 0,5 %

Ti ≤ 0,1 %

Nb ≤ 0,3 %

Mg ≤ 0,1 %

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration et la microstructure étant constituée d'austénite et de ferrite.

2. Acier selon la revendication 1, **caractérisé en outre en ce que** la proportion de ferrite est comprise entre 35 et 65% en volume.

3. Acier selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en outre en ce que** les pourcentages en poids en chrome, molybdène, silicium, nickel, carbone, azote, cuivre et manganèse respectent la relation suivante :

$$40 \leq IF \leq 70$$

avec

$$IF = 6 \times (\%Cr + 1,32 \times \%Mo + 1,27 \times \%Si) - 10 \times (\%Ni + 24 \times \%C + 16,15 \times \%N + 0,5 \times \%Cu + 0,4 \times \%Mn) - 6,17$$

4. Acier selon les revendications 2 ou 3, **caractérisé en outre en ce que** la proportion de ferrite est comprise entre 35 et 55% en volume.

5. Acier selon les revendications 2 ou 3, **caractérisé en outre en ce que**

$$40 \leq IF \leq 60$$

6. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en outre en ce que** les pourcentages en poids en chrome, molybdène, azote et nickel et manganèse respectent la relation suivante :

$$IRCL \leq 30,5$$

avec

$$IRCL = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N + 2,6 \times \%Ni - 0,7 \times \%Mn$$

7. Acier selon la revendication 6, **caractérisé en outre en ce que** $IRCL \geq 32$.

8. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en chrome est comprise entre 22 et 24% en poids.

9. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en manganèse est inférieure à 1,5% en poids.

10. Acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en outre en ce que** la teneur en calcium est comprise entre 0,0005 et 0,03% en poids.

11. Procédé de fabrication d'une tôle, d'une bande ou d'une bobine laminée à chaud en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon lequel :

- on approvisionne un lingot ou une brame d'un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10

- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle, une bande ou une bobine.

12. Procédé de fabrication d'une tôle laminée à chaud en acier selon la revendication 11, selon lequel :

EP 1 867 748 A1

- on lamine ledit lingot ou ladite brame à chaud, à une température comprise entre 1150 et 1280 °C pour obtenir une tôle dite quarto, puis
- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et
- on refroidit ladite tôle par trempe à l'air.

- 5
13. Tôle d'acier laminée à chaud, dite quarto, pouvant être obtenue par le procédé selon la revendication 12 et présentant une épaisseur comprise entre 5 et 100 mm.
- 10
14. Utilisation d'une tôle dite quarto selon la revendication 13 ou d'une bobine laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 11, pour la fabrication d'éléments de structures pour des installations de production de matière ou de production d'énergie.
- 15
15. Utilisation selon la revendication 14, dans laquelle lesdites installations de productions de matière et d'énergie fonctionnent entre -100 et 300°C.
- 15
16. Bande d'acier laminée à froid pouvant être obtenue par laminage à froid d'une bobine laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 11.
- 20
17. Procédé de fabrication d'une barre ou d'un fil laminés à chaud en acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, selon lequel :
- 25
- on approvisionne un lingot ou un bloom de coulée continue d'un acier de composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
 - on lamine à chaud ledit lingot ou ledit bloom, depuis une température comprise entre 1150 et 1280°C pour obtenir une barre que l'on refroidit à l'air ou une couronne de fil que l'on refroidit à l'eau,
- 30
- puis, facultativement :
- on effectue un traitement thermique à une température comprise entre 900 et 1100°C, et
 - on refroidit ladite barre ou ladite couronne par trempe.
- 35
18. Barre laminée à chaud pouvant être obtenue par le procédé selon la revendication 17 et présentant un diamètre de 18mm à 250 mm et fil laminé à chaud pouvant être obtenu par le procédé selon la revendication 17 et présentant un diamètre de 4 à 30 mm.
- 40
19. Procédé de fabrication selon la revendication 17, selon lequel on effectue un étirage à froid de ladite barre ou un tréfilage dudit fil, à l'issue du refroidissement.
- 45
20. Barre étirée à froid pouvant être obtenue par le procédé selon la revendication 19, présentant un diamètre de 4 mm à 60 mm et fil tréfilé pouvant être obtenu par le procédé selon la revendication 19 présentant un diamètre de 0,010 mm à 20 mm.
- 50
21. Utilisation d'une barre selon les revendications 18 ou 20 pour la fabrication de pièces mécaniques telles que des pompes, des axes de vannes, des axes de moteurs et des raccords fonctionnant dans des milieux corrosifs.
- 55
22. Utilisation d'un fil selon les revendications 18 ou 20 pour la fabrication d'assemblages formés à froid, pour l'industrie agro-alimentaire, l'extraction du pétrole et des minerais, ou pour la fabrication de tissus et tricots métalliques pour filtration de produits chimiques, de minerai ou de matières alimentaires.
- 50
23. Procédé de fabrication d'un profilé en acier, selon lequel on effectue un profilage à froid d'une barre laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 17.
24. Profilé en acier pouvant être obtenu par le procédé selon la revendication 23.
- 55
25. Procédé de fabrication d'une pièce forgée en acier, selon lequel on débite en lopins une barre laminée à chaud obtenue par le procédé selon la revendication 17, puis on effectue un forgeage dudit lopin entre 1100°C à 1280°C.
26. Pièce forgée en acier pouvant être obtenue par le procédé selon la revendication 25.

EP 1 867 748 A1

27. Utilisation d'une pièce forgée selon la revendication 26 pour la fabrication de brides ou de raccords.

28. Pièce moulée pouvant être obtenue par moulage d'un acier selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Figure 1

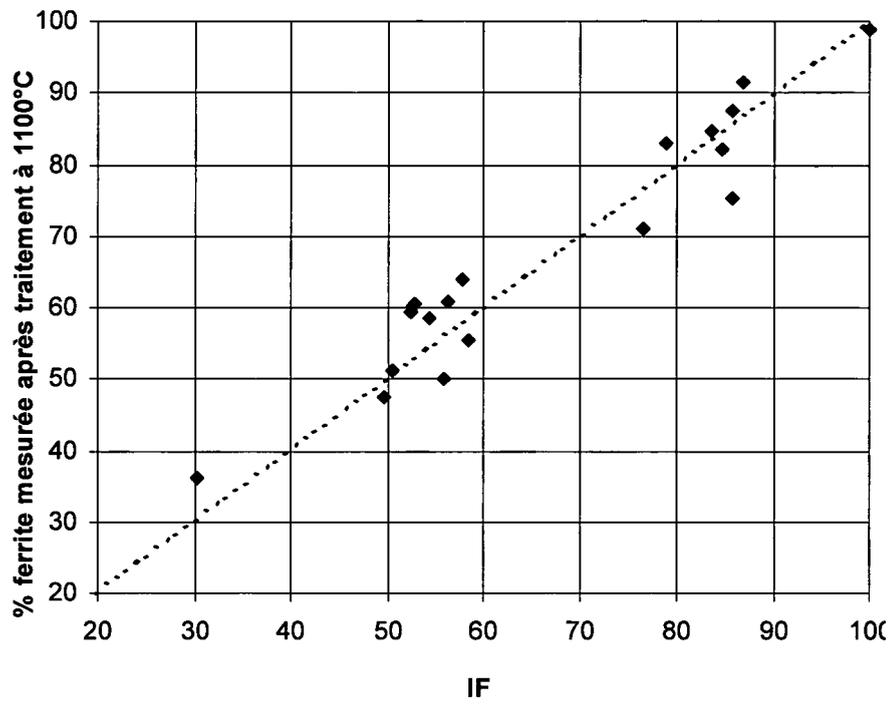


Figure 2

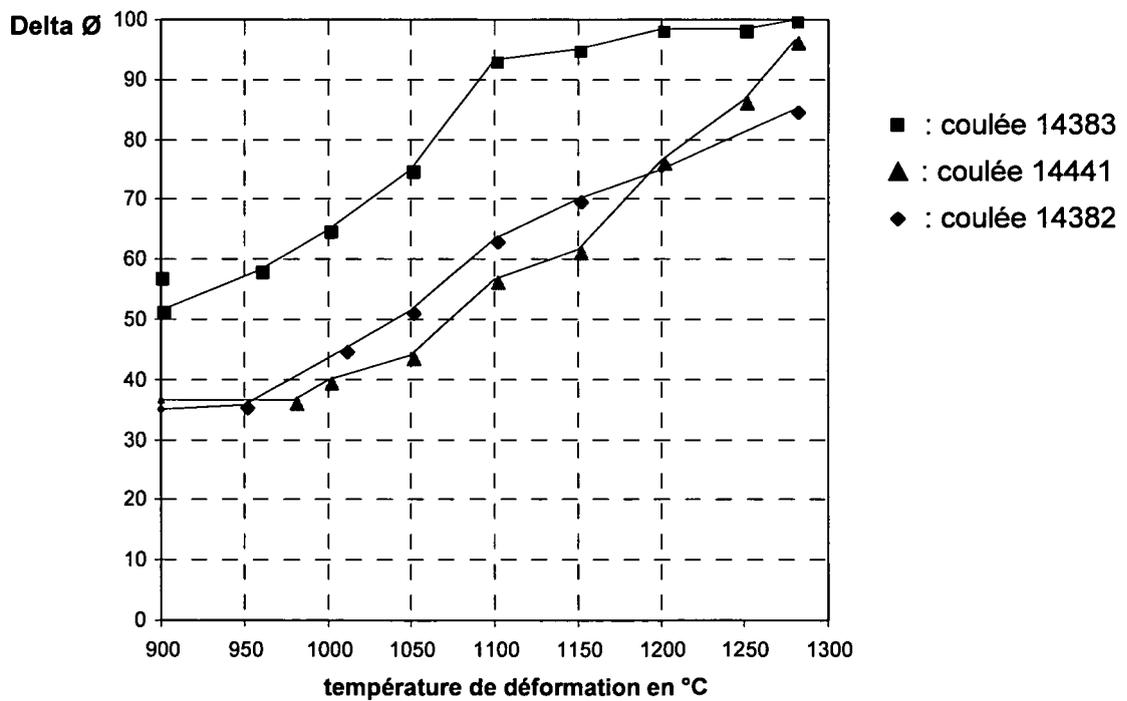


Figure 3

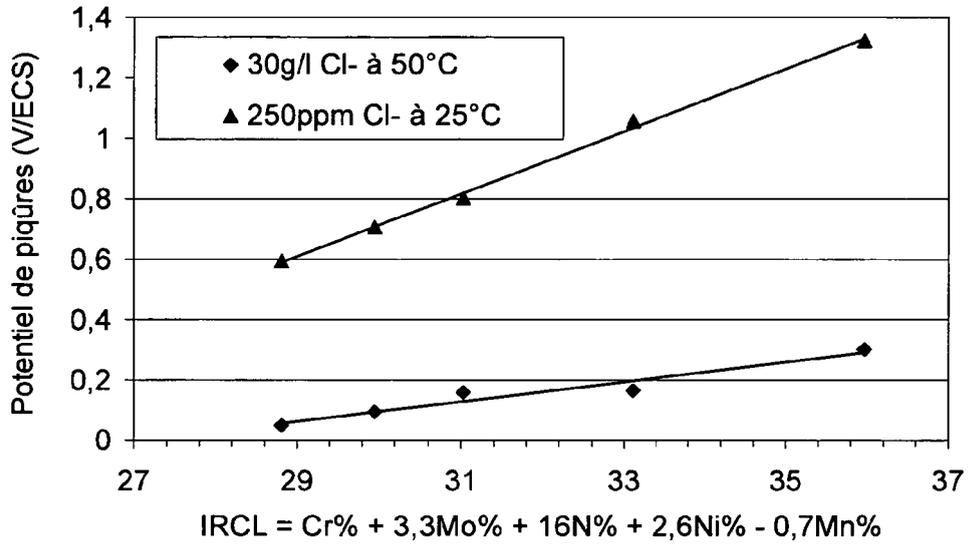


Figure 4

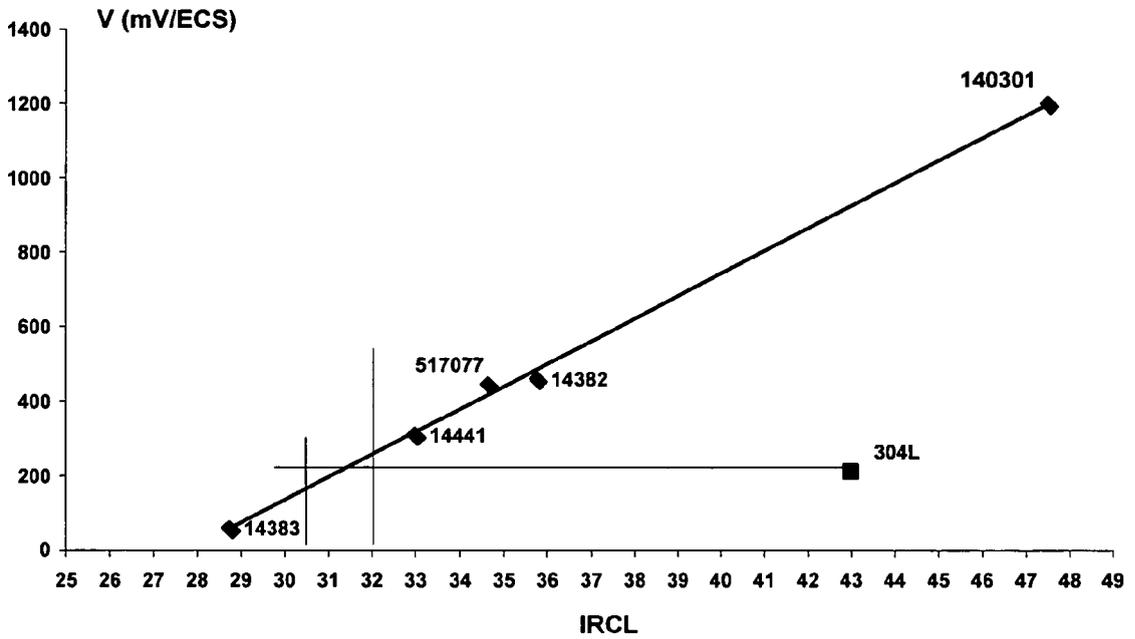
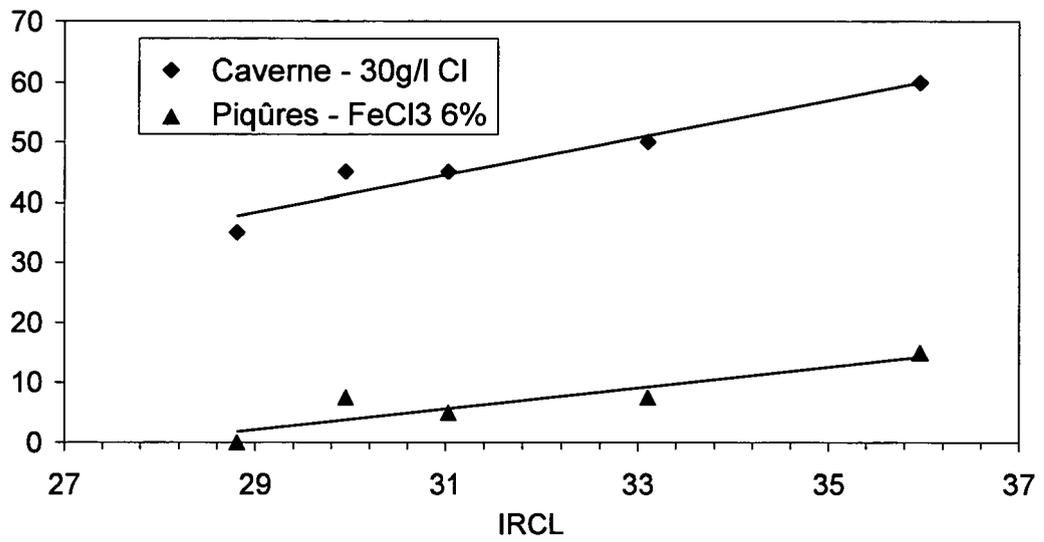


Figure 5

Température critique (°C)





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 431 (C-640), 26 septembre 1989 (1989-09-26) & JP 01 165750 A (KAWASAKI STEEL CORP), 29 juin 1989 (1989-06-29) * tableau 1 *	1-9	INV. C22C38/18 C22C38/42
Y	* abrégé; tableau 1 * -----	10-28	ADD. C21D8/02
X	US 4 798 635 A (BERNHARDSSON ET AL) 17 janvier 1989 (1989-01-17)	1-9	
Y	* colonne 1, ligne 4 - colonne 6, ligne 18; tableaux I,III *	10	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 décembre 2003 (2003-12-05) & JP 2005 105346 A (NIPPON STEEL CORP), 21 avril 2005 (2005-04-21) * abrégé *	11-28	
Y	EP 0 750 053 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * colonne 7, ligne 57 - colonne 8, ligne 10; revendication 4 *	10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C22C C21D
A	J.-P. AUDOUARD, J. GROCKI: "Duplex stainless steel: an effective material for use in kraft liquor applications" septembre 2001 (2001-09), PROCEEDINGS OF THE 2001 TAPPI ENGINEERING/FINISHING AND CONVERTING CONFERENCE , SAN ANTONIO , XP009070735 * le document en entier *		
4 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 10 août 2006	Examineur Zimmermann, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 06 29 0991

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-08-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 01165750	A	29-06-1989	AUCUN	

US 4798635	A	17-01-1989	AU 566982 B2	05-11-1987
			AU 3981285 A	03-10-1985
			BR 8501432 A	26-11-1985
			CA 1243862 A1	01-11-1988
			DE 3567228 D1	09-02-1989
			DK 142585 A	01-10-1985
			EP 0156778 A2	02-10-1985
			JP 1941545 C	23-06-1995
			JP 4042464 B	13-07-1992
			JP 61056267 A	20-03-1986
			KR 9006870 B1	24-09-1990
			NO 851279 A	01-10-1985
			SE 451465 B	12-10-1987
			SE 8401768 A	10-11-1985
			ZA 8502013 A	27-11-1985

JP 2005105346	A	21-04-2005	AUCUN	

EP 0750053	A	27-12-1996	WO 9618751 A1	20-06-1996
			JP 3271262 B2	02-04-2002
			KR 216683 B1	01-09-1999
			US 5672215 A	30-09-1997

EPO FORM P0460

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

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

- EP 10088 A [0004]