

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 169 119
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
30.03.88

(21)

Numéro de dépôt: **85401247.3**

(22)

Date de dépôt: **21.06.85**

(51)

Int. Cl.⁴: **C 22 C 19/05, C 22 C 38/40,
C 22 C 30/00, C 10 G 9/20,
E 21 B 17/00, E 21 B 17/20**

(54)

Alliage à phase austénitique contenant du chrome et de l'aluminium; application dans les fours de craquage, les tubes et câbles de forage.

(30)

Priorité: **29.06.84 FR 8410393**

(43)

Date de publication de la demande:
22.01.86 Bulletin 86/4

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
30.03.88 Bulletin 88/13

(84)

Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL SE

(56)

Documents cités:
**FR - A - 2 472 028
FR - A - 2 520 858
US - A - 3 754 898**

(73)

Titulaire: **FONDERIES ET ACIERIES DU MANOIR, Tour
Mattei 207, rue de Bercy, F-75587 Paris Cedex 12 (FR)**
Titulaire: **ELF FRANCE, Société Anonyme dite:, Tour
ELF 2 place de la Coupole La Défense 6,
F-92400 Courbevoie (FR)**

(72)

Inventeur: **Pons, Fernand, 35 Boulevard de la Seine, Le
Manoir 27460 Alizay (FR)**
Inventeur: **Hugo, Michel, Rue du Maréchal de Lattre de
Tassigny, F-54670 Custines (FR)**
Inventeur: **Crambes, Michel, F-38200 Villette de Vienne
(FR)**
Inventeur: **Papapietro, Michel, 10 rue Malesherbes,
F-69000 Lyon (FR)**

(74)

Mandataire: **Portal, Gérard et al, Cabinet Z.
Weinstein 20, Avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR)**

EP 0 169 119 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne essentiellement un nouvel alliage à phase austénitique contenant de l'aluminium et éventuellement de l'yttrium, un four de traitement de milieu carburant ou cokant travaillant à température élevée comportant un tel alliage et l'utilisation ou application de cet alliage ou des fours dans des procédés de traitement de milieu carburant ou cokant, ou à la fabrication de câbles ou tubes de forage.

On sait que au cours des réactions de craquage par pyrolyse de produits organiques tels que des hydrocarbures, il se produit généralement la formation de carbone de décomposition qui se rassemble en granules entraînées par le débit de gaz, mais qui peuvent cependant s'agglomérer sur la paroi des tubes de réaction dont la température est plus forte que l'effluent, car les réactions sont généralement endothermiques.

En des multiples occasions l'importance du dépôt de coke ainsi formé limite progressivement le transfert thermique, conduit à une surchauffe de la paroi interne du tube et favorise de ce fait la cémentation du métal ou de l'alliage réfractaire constituant le tube.

Dans les cas extrêmes, il peut se produire une obturation totale qui arrête naturellement le procédé. On élimine alors le coke formé par une combustion in situ en remplaçant les gaz du procédé par un mélange air-vapeur passant dans les tubes à une température de 650-750°C environ.

Mais, ceci conduit à un cyclage thermique du métal des tubes et donc à une fatigue thermique et à une carburation plus profonde.

Ce problème technique est connu depuis de nombreuses années et de multiples solutions ont été proposées pour tenter de le résoudre.

Par exemple, dès 1930, on a proposé dans le brevet allemand n° 709 215 de lutter contre la cokéfaction en incorporant dans un alliage d'environ 0,5 à 3% de titane et d'environ 5 à 8% d'aluminium. Les exemples donnés sont relatifs à des alliages ne contenant pas de nickel et éventuellement une faible teneur en chrome. On donne cependant page 2, lignes 19 à 23 une liste d'éléments que l'on peut incorporer seul ou en combinaison, à savoir le tungstène, le molybdène, le vanadium, le silicium, le nickel, le cobalt, le cuivre, le manganèse, l'étain, le zinc, le plomb, l'argent, le béryllium. La citation d'un si grand nombre d'éléments éventuels aboutit au fait que ce document n'est pas directement utilisable par l'homme du métier puisque celui-ci est amené en fait à effectuer ses propres recherches pour trouver des alliages convenables.

En fait, les alliages décrits dans ce document sont utilisables à basse température mais on s'achemine actuellement vers une augmentation aussi élevée que possible de la température de craquage, par exemple d'au moins 800°C, pour laquelle ces alliages connus ne sont pas utilisables en raison du fait que les alliages décrits sont de phase ferritique et surtout les propriétés mécaniques de ces alliages, en particulier la résistance au fluage, sont beaucoup trop mauvaises pour pouvoir être utilisées aux températures élevées.

Selon le brevet américain 2 056 914, également du même déposant que le brevet précédent, on propose au contraire de réaliser le traitement thermique de l'hydrocarbure dans un espace défini par un métal thermiquement résistant qui est revêtu à l'intérieur d'une couche consistant essentiellement d'un élément choisi parmi le groupe du silicium et du titane, obtenue par combustion du métal sous forme pulvérulente. On cite comme alliage de base un alliage contenant 71% de fer, 7% de nickel et 20% de chrome dénommé acier V2A.

Selon le brevet américain 2 168 840 on indique qu'on a proposé de nombreux alliages pour lutter contre la cokéfaction dont la plupart consistent à faire un acier allié avec un ou plusieurs métaux tels que le vanadium, le chrome, le manganèse, le nickel et le cobalt. On indique qu'aucun de ces alliages proposés n'a permis de résoudre ce problème technique (page 1, lignes 13 à 17).

Selon l'invention décrite dans ce document, on diminuerait la possibilité de dépôt de carbone en traitant la surface métallique du réacteur préalablement avec des substances qui empoisonnent l'influence catalytique de la surface métallique et l'inactivent sensiblement. On préconise comme telle substance le soufre, le phosphore, le silicium et le tellure et des dérivés de ces éléments. On préconise de préférence le sulfure d'hydrogène.

La solution préconisée dans ce document n'est pas très efficace d'autre part on s'interdit en pratique d'utiliser des composés de ce type qui ont toujours un effet néfaste sur l'activité du catalyseur utilisé pour effectuer le traitement thermique du milieu carburant.

On reconnaît d'ailleurs à l'exemple 8 de ce document page 5 que l'utilisation de sulfure d'hydrogène aboutit à une perte d'activité du catalyseur. Il est à noter également qu'en page 2, lignes 68 à 70 on mentionne que le réacteur peut être réalisé en acier ou en fer dont la surface interne a été revêtue d'aluminium. On considère donc selon ce document qu'un réacteur ainsi revêtu d'une couche d'aluminium n'est pas satisfaisant et qu'il doit être réalisé un traitement complémentaire, ceci étant confirmé par le passage de la page 3, lignes 2 à 6 où il est indiqué que tous les matériaux testés catalysent la formation de carbone à partir de matériaux organiques à des températures élevées, et ceci s'applique naturellement aux réacteurs en acier, fer ou fonte à surface interne revêtue d'une couche d'aluminium.

Plus récemment, le brevet britannique 1 149 163 préconise un procédé pour lutter contre la carburation en réalisant un four à partir d'un alliage de fer, nickel et/ou cobalt contenant au moins 15% en poids de chrome dont la surface exposée à l'environnement carburant est enrobée d'un matériau sensiblement inerte qui forme une barrière pour prévenir ou empêcher la carburation de l'alliage (page 1, lignes 65 à 74). Ce revêtement peut être non métallique (page 2, lignes 21 à 27) ou être métallique et être en particulier réalisé en aluminium, chrome ou nickel (page 2, lignes 20 à 32). Ainsi, ce document concerne un procédé d'aluminisation ou de chromage des surfaces internes des tubes (page 2, lignes 43 à 47).

Le traitement d'aluminisation n'est pas en soi réellement adapté pour résoudre le problème de la cokéfaction car il conduit à la formation d'une couche superficielle d'aluminium sensible au décollement. D'autre part, les inventeurs de la présente invention ont découvert que cette sensibilité au décollement est accrue dans les alliages contenant du nickel sous l'effet de la migration du nickel à la surface qui est avide d'aluminium, par les lacunes de l'alliage. Il y a donc une création de lacunes sous la couche superficielle qui s'écaille alors rapidement. En outre, il est clair qu'après ce décollement le nickel en surface catalyse la formation d'un dépôt de coke.

Ainsi, les procédés d'aluminisation ne sont pas satisfaisants car ils ne conduisent qu'à la formation d'une couche mince en surface qui se rompt facilement.

Dans de nombreux cas, on a pensé qu'en utilisant des mélanges particuliers pour réaliser l'aluminisation, on pouvait obtenir une couche superficielle moins sensible au décollement. Le brevet français 2 184 003 préconise une solution de ce type par un traitement avec un mélange comportant de l'aluminium et une faible quantité d'un additif sélectionné parmi le groupe formé d'un mischmetal et de cérium. De même, le brevet français 2 065 263 préconise un traitement d'aluminisation ou de chromage qui peut être réalisé en présence d'un diluant inerte comme la magnésie. Un autre procédé d'aluminisation est décrit dans le brevet américain 3 827 867.

On observera d'autre part que tous les procédés de lutte contre la cokéfaction qui utilisent une aluminisation de surface n'ont été appliqués qu'à des alliages sans aluminium.

D'autre part, on a tenté de remédier à l'inconvénient de l'écaillage du décollement de la couche d'aluminium obtenue par le traitement d'aluminisation en utilisant pour lutter contre la cokéfaction un alliage contenant de l'aluminium incorporé au centre de la matrice lors de sa fabrication (voir la demande de brevet français antérieur des demandeurs publiée sous le n° 2 496 705).

Dans ce cas, on obtient des résultats satisfaisants lorsque les conditions de traitement de début de craquage sont telles qu'une couche d'oxyde d'aluminium se forme en surface.

Cependant, il arrive souvent pour des raisons techniques inhérentes au procédé de craquage que ces conditions ne soient pas remplies et qu'il ne se forme par conséquent qu'une couche d'oxyde d'aluminium discontinue, ce qui provoque la catalyse du dépôt de carbone aux endroits non protégés.

On a pensé à augmenter la teneur en aluminium pour remédier à cet inconvénient mais cette solution aboutit à une perte radicale de résistance mécanique de l'alliage, notamment la résistance au fluage, de sorte que cette solution a été abandonnée.

Les inventeurs ont alors réalisé des recherches en vue de créer un nouvel alliage présentant des caractéristiques mécaniques à froid excellentes tout en étant apte en lui-même à diminuer de manière radicale les risques de cokéfaction quelles que soient les conditions de départ de traitement d'un milieu carburant ou cokant tout en présentant une excellente soudabilité.

Ces recherches se sont orientées plus particulièrement relativement à des alliages contenant du chrome et de l'aluminium éventuellement contenant de l'yttrium ayant pour solde du nickel ou du fer.

Relativement à de tels alliages ainsi définis présentant d'excellentes propriétés mécaniques, en particulier une excellente résistance à l'oxydation, l'état de la technique est la suivante:

la demande de brevet français Cabot 2 527 224 concerne un alliage contenant du chrome, de l'aluminium et de l'yttrium et dont le solde est constitué par du nickel (page 1, lignes 1 à 10);

la teneur en fer est de 1,5 à 8% (page 1, lignes 37-38) en vue d'améliorer l'aptitude au façonnage de l'alliage (page 2, lignes 14 à 16). Cet alliage contient une quantité relativement élevée de chrome, soit de 14 à 18%, tous les exemples montrant une teneur en chrome supérieure à 15% (tableaux I et II pages 4 et 5).

D'autre part, bien qu'il soit mentionné que la teneur en manganèse et en silicium peut atteindre 20%, tous les alliages expérimentés ne contiennent le silicium et le manganèse qu'à l'état de trace.

En outre, la teneur en carbone est indiquée comme pouvant aller jusqu'à 0,25% mais tous les exemples ne contiennent le carbone qu'à l'état de trace.

Ces alliages sont indiqués comme pouvant être utilisés pour réaliser des articles forgés, notamment pour four de traitement thermique.

Cependant, ces alliages présentent des propriétés mécaniques à froid très modestes, les propriétés mécaniques à chaud, c'est-à-dire à une température au moins égale à 843°, étant modestes, en particulier l'allongement. D'autre part, leur capacité à éviter une carburation ou une cokéfaction est également modeste ou insuffisante.

Egalement, il est connu par le brevet US MacGURTY N° 3 754 898 un alliage austénitique contenant du fer, du nickel, du chrome, de l'aluminium et de l'yttrium ayant une résistance à l'oxydation basée sur la formation d'un film protecteur d'oxyde d'aluminium, pouvant être aisément travaillé pour produire des produits standards en utilisant des moyens conventionnels présentement employés dans l'industrie automobile et dans des industries de travail des métaux similaires (voir colonne 1, lignes 22 à 31 et colonne 2, lignes 15 à 19).

On ne décrit pas ni ne suggère dans ce document qu'un tel alliage austénitique puisse être utilisé pour lutter contre la carburation ou, de manière plus importante, contre la cokéfaction ou les dépôts de coke.

L'alliage de base comprend du fer-nickel-chrome-aluminium-yttrium.

Dans des modes de réalisation spécifiques, des additions de manganèse et/ou de cuivre, de carbone et d'azote fourniront des alliages austénitiques ayant une teneur en nickel inférieure, et une résistance supérieure à la composition de base ci-dessus.

Ces éléments sont en conséquence ajoutés pour abaisser la teneur en nickel en dessous de 15% (voir colonne 2 lignes 48 à 64 et colonne 3 lignes 48 à 52).

En outre, on ne révèle pas ni ne suggère l'incorporation de silicium comme élément alliant bénéfique.

On connaît également d'autres alliages beaucoup plus éloignés par les documents suivants:

FR-A-2 284 683; FR-A-2 472 028; FR-A-2 263 637; FR-A-2 441 665; FR-A-2 377 456; FR-A-2 430 985; FR-A-2 526 046; FR-A-2 414 561; FR-A-2 370 106; FR-A-2 177 329; FR-A-2 406 000; FR-A-2 436 823; FR-A-2 520 858; FR-A-2 414 562; FR-A-2 249 963; FR-A-2 377 458; FR-A-2 467 243; FR-A-2 503 189; EP-A-0 093 661; EP-A-0 068 628; WO-79/00343; WO-81/00861.

Ainsi, la présente invention a pour but de résoudre le nouveau problème technique consistant à trouver une solution évitant la cokéfaction quelles que soient les conditions de départ de traitement d'un milieu carburant ou cokant.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet de fournir un nouvel alliage évitant la cokéfaction quelles que soient les conditions de départ de traitement d'un milieu carburant ou cokant tout en présentant simultanément d'excellentes caractéristiques mécaniques, notamment une excellente résistance au fluage et présentant en outre une excellente soudabilité, avec de préférence un allongement excellent à froid.

Cette solution consiste selon la présente invention en un nouvel alliage à phase austénitique contenant du carbone, du chrome, du silicium, du manganèse, de l'aluminium et éventuellement de l'yttrium, solde du nickel ou fer, caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante (en pourcentage en poids):

C	Si	Mn
0,01-0,50	0,5-2	0,2-10
Cr	Al	Y
< 15	2-8	< 1,0

solde nickel ou fer, à la condition que la teneur en nickel soit toujours au moins égale à 40% de la composition totale.

Selon une autre caractéristique préférée de cet alliage, celui-ci comprend obligatoirement de l'yttrium, suivant une teneur d'environ 0,10% en poids.

Selon encore une autre caractéristique préférée de ce nouvel alliage, celui-ci est caractérisé en ce que sa teneur en chrome est comprise entre 5 et moins de 15%.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré du nouvel alliage selon l'invention, celui-ci est caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante (en pourcentage en poids):

C	Cr	Si
0,01-0,20	8-12	1-2
Mn	Al	Y
0,2-10	2-8	0-0,6

Selon un autre mode de réalisation particulier de ce nouvel alliage, celui-ci est caractérisé en ce qu'il

a la composition chimique suivante (en pourcentage en poids):

C	Cr	Si
0,20-0,50	10- < 15	1-2
Mn	Al	Y
0,2-10	2-8	0-0,6

Selon une caractéristique particulière de l'alliage selon l'invention, la teneur en manganèse est comprise entre 0,2 et 2%.

Selon encore une autre caractéristique préférée du nouvel alliage selon l'invention, sa teneur en silicium est comprise entre 1,5 et 2% en poids.

Selon encore une autre caractéristique particulièrement préférée de ce nouvel alliage, celui-ci est caractérisé en ce que sa teneur en nickel est comprise entre 40 et 45%, le solde étant le fer.

La teneur en chrome est limitée à un maximum de 15% car à partir de 15% l'aptitude de l'alliage à empêcher le cokage baisse de manière drastique. Une teneur minimum en chrome est exigée pour obtenir la propriété anti-cokage, ainsi que la résistance à l'oxydation de l'alliage. Sa teneur minimale est de 5%. La teneur optimale de chrome varie entre 8 et 12% ou 10 à moins de 15 ou 14% en fonction de la teneur en carbone de l'alliage entre un bas carbone et un carbone plus élevé.

La teneur en aluminium doit être au minimum de 4% pour obtenir une propriété anti-cokage suffisante. En dessous de 4%, il se produit un cokage excessif de l'alliage. La teneur maximale en aluminium est de 8%, car au-delà de cette valeur, il se produit une précipitation de phase riche en nickel de composition NiAl aboutissant à une fragilisation excessive de l'alliage.

La teneur en carbone est fonction de la teneur en chrome.

La teneur en carbone est comprise entre 0,01 et 0,5%. Si la teneur en carbone est élevée, il faut davantage de chrome et inversement, afin d'éviter la précipitation de carbures de chrome qui sont à éviter pour obtenir la résistance à l'oxydation suffisante ainsi que la propriété anti-cokage recherchée.

Il faut une teneur minimale de 0,5% de silicium pour augmenter la tenue au cokage de l'alliage. La teneur maximale est de 2% car au-delà le silicium a un effet néfaste sur d'autres propriétés, en particulier sur la soudabilité. On préfère au moins 1% en silicium et même au moins 1,5% en vue d'augmenter la tenue au cokage et également la résistance à l'oxydation interne.

Une teneur minimale de 0,2% en manganèse est exigée pour obtenir également une augmentation de la tenue au cokage de l'alliage. Au-delà de 10%, le manganèse a des effets néfastes bien particuliers sur la résistance à l'oxydation. On préfère donc une teneur plus restreinte en manganèse de 0,2 à 2% encore de préférence 0,2 à 1,5% pour obtenir le meilleur équilibre de propriétés. L'yttrium est un élément éventuel qui peut être présent jusqu'à 1%. L'yttrium améliore l'adhérence des couches d'oxyde

qui se forment. Une teneur préférée en yttrium est d'au moins 150 ppm jusqu'à 0,6 et encore de préférence d'environ 0,1 % pour obtenir un optimum de l'effet d'adhérence.

Le nickel constitue normalement le solde qui peut être réalisé par le fer. Dans tous les cas, une teneur minimale en nickel d'au moins 40 % de la composition totale est exigée afin d'obtenir une matrice brute essentiellement ou entièrement austénitique.

Selon un mode de réalisation particulier du nouvel alliage selon l'invention, celui-ci est revêtu d'une couche superficielle d'aluminium par tout procédé d'aluminisation, de préférence comprenant un procédé de dépôt par diffusion en caisse.

Selon encore un autre mode de réalisation particulier de l'alliage selon l'invention, celui-ci est appliqué sur un alliage de base à résistance mécanique élevée, de préférence améliorée par incorporation de niobium et de tungstène. Encore de préférence, cet alliage de base a la composition chimique suivante (en pourcentage en poids):

C	Cr	Ni	Mn
0,05-0,85	20-35	22-40	0,2-4
Si	W	Nb	N
0,2-3	0,3-4,5	1-8	0,02-0,25

phosphore et soufre chacun à moins de 0,05 %, le solde étant le fer avec les impuretés inévitables habituelles.

De préférence, l'alliage selon la présente invention est appliqué sur cet alliage de base sous forme d'un bi-métal comportant deux couches de préférence jointes sans séparation par tout procédé approprié, et de préférence par le procédé de centrifugation.

La présente invention concerne également des fours de traitement de milieu carburant ou cokant, travaillant à température élevée, caractérisés en ce que les surfaces en contact avec les réactifs sont réalisés à partir du nouvel alliage selon l'invention tel que précédemment défini. Ainsi, l'alliage selon

l'invention peut être revêtu d'une couche respectivement interne destinée à venir en contact avec les réactifs, formée par la couche superficielle d'aluminium précitée tandis que cet alliage selon l'invention peut être également appliqué sur un alliage de base à résistance mécanique élevée, constituant une couche externe du four servant à améliorer la résistance mécanique de l'ensemble, de manière à obtenir un effet de synergie entre les diverses couches.

La présente invention concerne également une utilisation et une application du nouvel alliage selon l'invention où des fours dans des procédés de traitement de milieu carburant ou cokant, en particulier un procédé de craquage d'hydrocarbure, afin de lutter efficacement contre la cokéfaction.

On a en effet pu observer que le nouvel alliage de la présente invention tel que précédemment défini permet, de manière inattendue, de lutter efficacement contre la cokéfaction d'une manière remarquablement supérieure par rapport aux autres alliages antérieurement connus. D'autre part, le nouvel alliage selon l'invention, comme précédemment indiqué, présente une résistance remarquable à l'oxydation interne. Egalement, ses propriétés mécaniques à froid sont remarquables. Enfin, ce nouvel alliage présente aussi une excellente soudabilité, facilitant ainsi son emploi à grande échelle.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront clairement à la lumière de la description explicative qui va suivre faite en référence à divers exemples donnés simplement à titre d'illustration qui ne sauraient donc en aucune façon limiter la portée de la présente invention. Dans les exemples, tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare divers alliages selon l'invention à phase austénitique, de manière classique par addition des éléments individuels et contrôle de leur proportion de manière à aboutir à la composition finale indiquée.

Les alliages conformes à l'invention avec leur composition et leurs propriétés mécaniques à froid sont indiqués au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 — Alliages selon l'invention

Composi- tion en % Alliage									Propriétés mécaniques à froid		
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Al	Fe	Y	Rm (MPa)	Re (MPa)	A %
1	0,05	0,21	1,92	solde	10,35	5,10	—	—	959	629	18
2	0,08	5,3	1,89	40,5	10,44	5,58	solde	—	820	565	12
3	0,46	1,09	1,85	solde	13,93	4,53	—	—	755	480	3
4	0,30	6,27	1,97	43,2	13,42	4,51	solde	—	710	510	4
1'	0,05	0,21	1,92	solde	10,35	5,10	—	0,1	957	628	18
2'	0,05	5,3	1,89	40,5	10,44	5,58	solde	0,1	815	560	12
3'	0,46	1,09	1,85	solde	13,9	4,53	—	0,1	752	478	3
4'	0,40	6,27	1,97	43,2	13,4	4,51	solde	0,1	708	509	4

On observera que les alliages 1' et 4' ont été obtenus au four haute fréquence à lixiviation avec ajout d'yttrium aux compositions de base 1 à 4, respectivement.

Ces propriétés mécaniques à froid sont à comparer avec les propriétés obtenues avec les alliages décrits dans le document FR-A-2 527 224 tableaux II et III, qui ont une faible teneur en carbone; soit les alliages 1, 2 et 1', 2' de l'invention.

Selon la présente invention, la charge à la rupture R_m est dans tous les cas supérieure à 800 MPa alors que selon ce document, à température supérieure à 800°C, la charge à la rupture est au maximum égale à environ 550 MPa. D'autre part, l'allongement à la

rupture est très faible même à une température supérieure à 800°C par rapport à l'allongement obtenu à froid selon la présente invention qui est remarquable. D'autre part, les propriétés mécaniques à froid sont similaires à celles obtenues par l'alliage XA_4° antérieur décrit dans le document FR-A-2 496 705 ceci étant remarquable puisque l'alliage XA_4° contient du niobium en vue d'améliorer ses propriétés mécaniques tandis que les alliages selon l'invention présentent un allongement à la rupture supérieur.

La composition de l'alliage XA_4° est rappelée ci-dessous dans le tableau II simultanément à celle des alliages HK_{40} et $Manaurite\ 36XS^{\circ}$ bien connus pour leur résistance à haute température.

Tableau II

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	W	Fe	R_m	Re	A %
HK 40	0,42	1,45	1,01	19,9	24,5	—	—	solde	530	290	10
36 XS	0,46	1,69	1,34	33,8	25,3	1,92	1,56	solde	570	300	8
XA_4	0,45	1,61	1,50	32,75	25,04	0,59	—	solde	740	510	2

A l'exemple suivant, les nouveaux alliages de l'invention vont être comparés aux alliages antérieurement connus $HK\ 40$, $36\ XS^{\circ}$ et XA_4° en étant soumis à des essais de cokage, d'oxydation et enfin de carburation.

Exemple 2

Essais de cokage

Des essais de cokage ont été effectués à 900°C sur les alliages selon l'invention 1 à 4 et 1' à 4' ainsi que sur les alliages de comparaison antérieurement connus XA_4° , $HK\ 40$ et $36\ XS^{\circ}$.

Dans cet exemple, le dépôt de carbone est obtenu par passage d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du méthane sur les échantillons métalliques portés à haute température.

Les résultats obtenus sont répertoriés au tableau III ci-dessous:

Tableau III

Alliage	Temps d'apparition des dépôts de carbone	Nature des dépôts
XA_4	8 h	Abondant et uniforme
HK_{40}	4 h	» »
36 XS	4 h	» »
1	96 h	Quelques points de coke très dispersés
2	> 128 h	Pas de trace de cokage
3	96 h	Quelques points de coke très dispersés
4'	> 128 h	Pas de trace de cokage
1'	96 h	Quelques points de coke très dispersés

Tableau III (suite)

Alliage	Temps d'apparition des dépôts de carbone	Nature des dépôts
2'	128 h	Quelques points de coke très dispersés
3'	96 h	» »
4'	> 128 h	Pas de trace de cokage

Les mêmes essais de cokage effectués après un traitement d'oxydation des échantillons métalliques à la vapeur d'eau à 900°C pendant 12 h donne les résultats suivants indiqués au tableau IV.

Tableau IV

	Temps d'apparition du coke	Nature des dépôts
Ref. XA_4	immédiat	très abondant
HX_{40}	»	»
36 XS	»	»
1 à 4	32 h	Quelques petites plages de coke dispersées
1' à 4'		

On peut observer l'amélioration tout à fait inattendue pour un homme du métier de la résistance au cokage des nouveaux alliages selon l'invention même sans revêtement aluminisé.

A ce sujet, un traitement d'aluminisation de surfaces améliore considérablement la résistance au cokage des alliages selon l'invention.

Ainsi, tous les alliages selon l'invention 1 à 4 et 1' à 4' ont été traités par le procédé de dépôt par diffusion en caisse pour obtenir un revêtement aluminisé. Après 4 heures de traitement à 1050°C dans un ciment comprenant en poids 3% de poudre d'aluminium, 0,5% de chlorure d'ammonium, le reste étant de l'alumine, des alliages précités étaient revêtus d'une couche de NiAl d'environ 50 µm d'épaisseur.

Ce traitement d'aluminisation est celui faisant l'objet d'une autre invention des demandeurs faisant l'objet d'une demande de brevet déposée le même jour que la présente invention.

Ainsi, ce traitement d'aluminisation est réalisé sur l'alliage contenant de l'aluminium XA₄ conformément à l'autre invention des demandeurs de cette autre demande de brevet déposée le même jour.

On réalise également à titre de comparaison le même traitement d'aluminisation sur les alliages antérieurement connus HK₄₀ et 36 XS.

Dans ces conditions, après une oxydation préalable à la vapeur d'eau à 900°C, les mêmes essais de cokage ont donné les résultats suivants, indiqués au tableau V.

Tableau V

Alliages	Temps d'apparition du coke	Nature des dépôts
1 à 4 et 1' à 4'	Pas de trace de coke après 18800 h	—
XA ₄	pas de trace de coke après 1800 h	—
HK ₄₀	< 96 h	décollement de la couche aluminisée et cokage immédiat
36 XS	< 96 h	décollement de la couche aluminisée et cokage immédiat

On peut donc observer que le nouvel alliage selon l'invention est remarquable en résistance anti-cokage même sans traitement d'aluminisation, cette résistance anti-cokage est considérablement accrue, comme dans le cas de l'autre invention de la demanderesse, en réalisant un traitement d'aluminisation sur un alliage de base contenant de l'aluminium du type XA, par rapport à l'art antérieur.

Exemple 3

Essai d'oxydation

Dans ces essais d'oxydation, on soumet les alliages à une oxydation cyclique en les soumettant à 20 cycles thermiques (24 heures à 1000°C, suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à environ 200°C, puis réchauffage rapide jusqu'à 1000°C et ainsi de suite).

Les résultats obtenus sont donnés au tableau VI suivant indiqué ci-dessous.

Tableau VI

Alliages	Différentiel de poids par unité de surface à l'issue des 20 cycles mg/cm ²
1	— 83
2	— 112
3	— 75
4	— 94
1'	+ 3,1
2'	— 5,2
3'	+ 0,7
4'	— 0,5
HK 40	— 525
36 XS	— 470
XA ₄	— 150

On observe une résistance à l'oxydation remarquable des alliages selon l'invention par rapport aux alliages antérieurement connus HK₄₀, 36 XS et XA₄. D'autre part, on peut également observer que l'addition d'yttrium, réalisée dans les alliages 1' à 4' par rapport aux alliages 1 à 4 (voir exemple 1 ci-dessus) permet d'augmenter radicalement l'adhésion des oxydes et d'améliorer encore la résistance à l'oxydation des alliages selon l'invention.

Exemple 4

Essai de carburation

Les alliages selon l'invention 1 à 4 et 1' à 4' de l'exemple 1 ainsi que les alliages de référence HK₄₀ Manaurite 36 XS et XA₄, réputés pour leur résistance à la carburation ont été soumis à l'action carburante d'un mélange gazeux d'hydrogène et de méthane à 1100°C.

Les prises de poids ΔP après 19 h de traitement sont répertoriées au tableau VII.

Tableau VII

Alliages	ΔP en mg/cm ²
1	+ 0,21
2	+ 0,24
3	+ 0,17
4	+ 0,13
1'	+ 0,14
2'	+ 0,11
3'	+ 0,22
4'	+ 0,18
HK 40	+ 21
36 XS	+ 13
XA ₄	+ 0,35

On peut observer que la résistance à la carburation du nouvel alliage selon l'invention est accrue de manière remarquable relativement aux autres alliages de l'état de la technique HK 40, 36 XS et XA₄.

Il est à noter que l'expression «phase austénitique» utilisée pour le nouvel alliage selon l'invention signifie que la phase austénitique de ce nouvel al-

liage est prépondérante et de préférence signifie que cette phase est entièrement austénitique.

L'alliage selon l'invention est aussi avantageusement utilisé ou appliqué à la fabrication de câbles de descente d'instrumentation dans les puits de forage, ou de tubes de forage en milieu oxydant ou sulfurant.

Revendications

1. Alliage à phase austénitique contenant du carbone, du chrome, du silicium, du manganèse, de l'aluminium, solde nickel ou fer, caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante (en pourcentage et en poids):

$\frac{C}{0,01-0,50}$	$\frac{Si}{0,5-2}$	$\frac{Mn}{0,2-10}$	
$\frac{Cr}{< 15}$	$\frac{Al}{2-8}$	$\frac{Y}{0-1,0}$	

solde nickel ou fer; à la condition que la teneur en nickel soit toujours au moins égale à 40% de la composition totale.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend obligatoirement de l'Yttrium (Y), suivant une teneur d'environ 0,10% en poids.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en chrome est comprise entre 5 et moins de 15%.

4. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante (en pourcentage et en poids):

$\frac{C}{0,01-0,20}$	$\frac{Cr}{8-12}$	$\frac{Si}{1-2}$	
$\frac{Mn}{0,2-10}$	$\frac{Al}{2-8}$	$\frac{Y}{0-0,6}$	

5. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition chimique suivante (en pourcentage et en poids):

$\frac{C}{0,20-0,50}$	$\frac{Cr}{10- < 15}$	$\frac{Si}{1-2}$	
$\frac{Mn}{0,2-10}$	$\frac{Al}{2-8}$	$\frac{Y}{0-0,6}$	

6. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur en manganèse est comprise entre 0,2 et 2%.

7. Alliage selon la revendication 1, 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur en silicium est comprise entre 1,5 et 2% en poids.

8. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solde est le fer et que sa teneur en nickel est comprise entre 40 et 45% en poids.

9. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche superficielle d'aluminium par tout procédé d'aluminisation, de préférence comprenant un procédé de dépôt par diffusion en caisse.

10. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur un alliage de base à résistance mécanique élevée améliorée par incorporation de niobium et de tungstène et ayant la composition chimique suivante (en pourcentage et en poids):

$\frac{C}{0,05-0,85}$	$\frac{Cr}{20-35}$	$\frac{Ni}{22-40}$	$\frac{Mn}{0,2-4}$	
$\frac{Si}{0,2-3}$	$\frac{W}{0,3-4,5}$	$\frac{Nb}{1-8}$	$\frac{N}{0,02-0,25}$	

phosphore et soufre chacun moins de 0,05; solde fer avec les impuretés inévitables habituelles; et se présentant sous forme de bimétal.

11. Four de traitement de milieu carburant ou cokant, travaillant à température élevée, caractérisé en ce que les surfaces en contact avec les réactifs sont réalisés avec le nouvel alliage tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Utilisation du nouvel alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou du four selon la revendication 11 dans des procédés de traitement de milieu carburant ou cokant, en particulier un procédé de craquage d'hydrocarbure, afin de lutter efficacement contre la cokéfaction.

13. Utilisation du nouvel alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à la fabrication de câbles de descente d'instrumentation dans les puits de forage, ou de tubes de forage, en milieu oxydant ou sulfurant.

Patentansprüche

1. Legierung mit austenitischer Phase enthaltend Kohlenstoff, Chrom, Silizium, Mangan, Aluminium, wobei der Ausgleich aus Nickel oder Eisen besteht, dadurch gekennzeichnet, dass sie die folgende chemische Zusammensetzung aufweist (Gewichtsprozent):

$\frac{C}{0,01-0,50}$	$\frac{Si}{0,5-2}$	$\frac{Mn}{0,2-10}$	
$\frac{Cr}{< 15}$	$\frac{Al}{2-8}$	$\frac{Y}{0-1,0}$	

Ausgleich Nickel oder Eisen; vorausgesetzt, dass der Gehalt an Nickel stets wenigstens 40% der gesamten Zusammensetzung beträgt.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zwangsläufig Yttrium (Y) enthält, mit einem Gehalt von ca. 0,10 Gew.-%.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Chrom zwischen 5 und weniger als 15% liegt.

4. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die folgende chemische Zusammensetzung aufweist (Gewichtsprozent):

$\frac{\text{C}}{0,01-0,20}$	$\frac{\text{Cr}}{8-12}$	$\frac{\text{Si}}{1-2}$	
$\frac{\text{Mn}}{0,2-10}$	$\frac{\text{Al}}{2-8}$	$\frac{\text{Y}}{0-0,6}$	

5. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die folgende chemische Zusammensetzung aufweist (Gewichtsprozent):

$\frac{\text{C}}{0,20-0,50}$	$\frac{\text{Cr}}{10- < 15}$	$\frac{\text{Si}}{1-2}$	
$\frac{\text{Mn}}{0,2-10}$	$\frac{\text{Al}}{2-8}$	$\frac{\text{Y}}{0-0,6}$	

6. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mangan zwischen 0,2 und 2% liegt.

7. Legierung gemäss Anspruch 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Silizium zwischen 1,5 und 2 Gew.-% liegt.

8. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgleich aus Eisen besteht und dass ihr Gehalt an Nickel zwischen 40 und 45 Gew.-% liegt.

9. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie von einer oberflächlichen Aluminiumschicht bedeckt ist durch jedes Verfahren zum Aluminisieren, das vorzugsweise ein Überzugsverfahren durch Kastendiffusion aufweist.

10. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf eine Grundlegung mit erhöhter mechanischer Beständigkeit aufgetragen wird, die durch Beimengen von Niob und Wolfram verbessert ist und die folgende chemische Zusammensetzung aufweist (Gew.-%):

$\frac{\text{C}}{0,05-0,85}$	$\frac{\text{Cr}}{20-35}$	$\frac{\text{Ni}}{22-40}$	$\frac{\text{Mn}}{0,2-4}$
$\frac{\text{Si}}{0,2-3}$	$\frac{\text{W}}{0,3-4,5}$	$\frac{\text{Nb}}{1-8}$	$\frac{\text{N}}{0,02-0,25}$

Phosphor und Schwefel; jeweils weniger als 0,05; Ausgleich aus Eisen mit den üblichen unvermeidlichen Verunreinigungen; und die als Doppelmetall vorkommt.

11. Behandlungsöfen für Kraftstoff oder Koks bildendes Mittel, der bei erhöhter Temperatur arbeitet, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktflächen

mit den Reagensen mit der neuen, nach einem der Ansprüche 1 bis 10 bestimmten Legierung durchgeführt sind.

12. Verwendung der neuen Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder des Ofens nach Anspruch 11 bei Verfahren zur Behandlung von Kraftstoff oder Koks bildenden Mittel, insbesondere bei einem Verfahren zum Kracken von Kohlenwasserstoff, zur wirksamen Bekämpfung der Koksbildung.

13. Verwendung der neuen Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Seilen zum Senken von Geräten in Bohrschächten, oder von Bohrungsröhren, in oxydierendem oder schwefeligem Medium.

Claims

1. Alloy with austenitic phase containing carbon, chromium, silicon, manganese, aluminum, balance nickel or iron, characterized in that it has the following chemical composition (in weight percent):

$\frac{\text{C}}{0.01-0.50}$	$\frac{\text{Si}}{0.5-2}$	$\frac{\text{Mn}}{0.2-10}$	
$\frac{\text{Cr}}{< 15}$	$\frac{\text{Al}}{2-8}$	$\frac{\text{Y}}{0-1.0}$	

balance nickel or iron; with the proviso that the nickel content be always at least equal to 40% of the total composition.

2. Alloy according to claim 1, characterized in that it comprises compulsorily yttrium (Y), with a content of about 0.10 weight percent.

3. Alloy according to claim 1 or 2, characterized in that the chromium content ranges between 5 and less than 15%.

4. Alloy according to claim 1, characterized in that it has the following chemical composition (in weight percent):

$\frac{\text{C}}{0.01-0.20}$	$\frac{\text{Cr}}{8-12}$	$\frac{\text{Si}}{1-2}$	
$\frac{\text{Mn}}{0.2-10}$	$\frac{\text{Al}}{2-8}$	$\frac{\text{Y}}{0-0.6}$	

5. Alloy according to claim 1, characterized in that it has the following chemical composition (in weight percent):

$\frac{\text{C}}{0.20-0.50}$	$\frac{\text{Cr}}{10- < 15}$	$\frac{\text{Si}}{1-2}$	
$\frac{\text{Mn}}{0.2-10}$	$\frac{\text{Al}}{2-8}$	$\frac{\text{Y}}{0-0.6}$	

6. Alloy according to any of claims 1 to 5, characterized in that the manganese content ranges between 0.2 and 2%.

7. Alloy according to claim 1, 4 or 5, characterized in that the silicon content ranges between 1.5 and 2 weight percent.

8. Alloy according to any of claims 1 to 7, characterized in that the balance is iron and in that the nickel content ranges between 40 and 45 weight percent.

9. Alloy according to any of claims 1 to 8, characterized in that it has been coated with an aluminum surface layer by any aluminizing process, preferably comprising a process for the deposition by case diffusion.

10. Alloy according to any of claims 1 to 9, characterized in that it has been applied to a base alloy with high mechanical resistance improved through incorporation of niobium and tungsten and having the following chemical composition (in weight percent):

C	Cr	Ni	Mn
0.05-0.85	20-35	22-40	0.2-4

Si	W	Nb	N
0.2-3	0.3-4.5	1-8	0.02-0.25

5 phosphorous and sulphur each less than 0.05; balance iron with the usual unavoidable impurities; and being in the form of a bimetal.

11. Oven for the treatment of a carburizing or coking medium, working at high temperature, characterized in that the surfaces in contact with the reactives are performed with the novel alloy such as defined according to any of claims 1 to 10.

12. Use of the novel alloy according to any of claims 1 to 10 or of the oven according to claim 11 in processes for the treatment of carburizing or coking medium, in particular a process for cracking hydrocarbon, for the purpose of fighting efficiently against cokefaction.

13. Use of the novel alloy according to any of claims 1 to 10 for the manufacture of cables for lowering instruments into drilling wells, or of drilling tubes, in oxidizing or sulphurizing medium.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10