

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 082 209

②1 N° d'enregistrement national : **18 54938**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 22 C 19/05 (2019.01), C 22 C 38/50**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 ALLIAGE AUSTENITIQUE AVEC HAUTE TENEUR EN ALUMINIUM ET PROCEDE DE CONCEPTION ASSOCIE.

②2 Date de dépôt : 07.06.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 13.12.19 Bulletin 19/50.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 07.08.20 Bulletin 20/32.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *MANOIR PITRES Société par actions simplifiée —FR, UNIVERSITE DE ROUEN NORMANDIE Etablissement public FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public FR et INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES ROUEN NORMANDIE Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : COVRAT MATHIEU, FACCO ANTOINE et PAREIGE CRISTELLE.

⑦3 Titulaire(s) : *MANOIR PITRES Société par actions simplifiée, UNIVERSITE DE ROUEN NORMANDIE Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES ROUEN NORMANDIE Etablissement public.*

⑦4 Mandataire(s) : IP TRUST.

FR 3 082 209 - B1



ALLIAGE AUSTENITIQUE AVEC HAUTE TENEUR EN ALUMINIUM ET PROCEDE
DE CONCEPTION ASSOCIE

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine des alliages austénitiques requérant une bonne résistance mécanique et à l'environnement, à hautes températures, notamment pour une utilisation dans des fours de vapocraquage dans l'industrie pétrochimique. Elle concerne en particulier un alliage austénitique à haute teneur en aluminium, qui présente une excellente résistance à la corrosion et au fluage à des températures supérieures à 900°C.

15

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

Les alliages austénitiques à base de nickel, de chrome et de fer dits « réfractaires » sont connus depuis de nombreuses années pour leurs applications à très haute température (voir notamment le document FR2333870). Pour augmenter leur résistance à l'environnement, et en particulier à la carburation et à l'oxydation, il a été proposé de rajouter de l'aluminium comme divulgué dans le document US4248629. Du fait de la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium à sa surface, l'alliage présente alors une excellente résistance à la carburation et à l'oxydation dans un environnement à très hautes températures.

30

Il a néanmoins été observé que l'augmentation, au-delà de 2-3% en masse, de la teneur en aluminium, affectait défavorablement la résistance au fluage de l'alliage.

Les performances actuelles des alliages réfractaires face à un environnement sévère, à des températures supérieures à 900°C, limitent les rendements atteignables dans les applications pour lesquelles ils sont utilisés, ainsi que la durée de vie des équipements en question (tel qu'un tube de four de vapocraquage, par exemple). D'une part, les contraintes d'environnement impliquant cokage, carburation, oxydation ou nitruration limitent la durée ou la température maximum de fonctionnement applicable ; d'autre part, les contraintes mécaniques provoquent une déformation et un endommagement des alliages, qui doit être contenu à des vitesses de déformation suffisamment faibles pour assurer une durée de vie des équipements suffisamment importante.

Il serait donc souhaitable d'avoir un alliage austénitique présentant une forte teneur en aluminium pour assurer une haute résistance à l'environnement (corrosion par carburation, oxydation ou nitruration) tout en garantissant une résistance au fluage au moins aussi élevée que les alliages actuellement connus, contenant peu (typiquement moins de 3%) ou pas d'aluminium.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention propose une solution pour atteindre les objectifs précités. L'invention concerne un alliage austénitique à haute teneur en aluminium, qui présente une excellente résistance à l'environnement et au fluage, à des températures supérieures ou égales à 900°C. L'invention concerne également un procédé de conception d'un tel alliage.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, et à forte teneur en aluminium, destiné à être utilisé à une température de service donnée entre 900°C et 1200°C, l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentages massiques :

- du chrome entre 20% et 32%,
- du nickel entre 30% et 60%,
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6% et 2%,
- au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 0,5%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du tungstène entre 0 et 2%,
- du fer pour faire la balance des composés de l'alliage ;

En outre, l'alliage présente moins de 1% en volume d'une phase intermétallique B2-NiAl et moins de 1% en volume d'une phase alpha prime riche en chrome, après que la température de service lui ait été appliquée.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou selon toute combinaison techniquement réalisable :

- les pourcentages massiques de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} respectent les deux relations (R3,R4) suivantes :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq Ts$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq Ts$$

5 où Ts représente la température de service ;

- le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est défini à partir de la résolution d'équations du second degré (E3,E4), issues des relations (R3,R4) liant les pourcentages massiques des composés de l'alliage et la température de service ;
- le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est compris entre une valeur (X), supérieure à 30%, consistant en la valeur la plus grande entre les solutions (X',X'') des équations (E3,E4), et une valeur majorée de dix points (X+10) ;
- la somme des pourcentages du niobium et du tantale, lorsque ces deux composés sont présents, est supérieure à 0,6% et inférieure ou égale à 2% ;
- le pourcentage massique d'aluminium dans l'alliage est supérieur à 3,8%, voire supérieur à 4% ;
- le pourcentage massique de chrome dans l'alliage est inférieur à 30%, voire inférieur à 28% ;
- le pourcentage massique de terre rare dans l'alliage est compris entre 0,002% et 0,05%.

L'invention concerne également un procédé de conception d'un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, et à forte teneur en aluminium destiné à être utilisé à une température de service donnée entre 900°C et 1200°C ;
 5 l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentages massiques :

- du chrome entre 20% et 32%,
- du nickel entre 30% et 60%,
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- 10 • du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6 et 2%,
- au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 0,5%,
- 15 • du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du tungstène entre 0 et 2%,
- du fer pour faire la balance des composés de l'alliage ;

Le procédé comprend le choix des pourcentages massiques respectifs de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , de sorte que l'alliage présente moins de 1% en volume d'une phase intermétallique B2-NiAl et moins de 1% en volume d'une phase alpha prime riche en chrome, après que la température de service lui ait été appliquée.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou selon toute combinaison techniquement réalisable :

- les pourcentages massiques de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du

niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} respectent les deux relations (R3,R4) suivantes :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq Ts$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq Ts$$

où Ts représente la température de service ;

- 10 • le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est défini à partir de la résolution d'équations du second degré (E3,E4), issues des relations (R3,R4) liant les pourcentages massiques des composés de l'alliage et la température de service ;
- 15 • le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est compris entre une valeur (X), supérieure à 30%, consistant en la valeur la plus grande entre les solutions (X',X'') des équations (E3,E4), et une valeur majorée de dix points (X+10) ;
- 20 • le pourcentage massique d'aluminium dans l'alliage est supérieur à 3,8%, voire supérieur à 4%.

25

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- le tableau 1 présente la composition d'alliages testés dans le cadre de l'invention ;

30

- les figures 1a à 1d présentent les diagrammes de phase, issues de simulations, pour quatre alliages testés dans le cadre de l'invention ;
- les figures 2a à 2d présentent des images par microscopie électronique à balayage (MEB) de quatre alliages testés dans le cadre de l'invention ;
- la figure 3 présente des courbes de fluage à 1050°C sous une contrainte de 17MPa, pour quatre alliages testés dans le cadre de l'invention.

10

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, à forte teneur en aluminium, destiné à être utilisé à une température de service T_s entre 900°C et 1200°C. T_s peut typiquement être définie à 1000°C.

Notons que l'alliage austénitique selon l'invention pourrait être utilisé à des températures de service inférieures à 900°C, mais ne présenterait pas, dans ces gammes de températures, d'avantage significatif par rapport à un alliage standard contenant peu ou pas d'aluminium.

L'alliage comprend les composés suivants, leur quantité dans l'alliage étant exprimée en pourcentage massique :

- du chrome entre 20% et 32%,
- du nickel entre 30% et 60%,
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6 et 2%,
- au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 0,5%,

- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du tungstène entre 0 et 2%,
- du fer pour faire la balance des composés de l'alliage.

5 Dans la suite de la description, les expressions « teneur », « quantité » ou « pourcentage » s'agissant d'un composé de l'alliage devront être interprétées comme relatives au « pourcentage massique » dudit composé.

10 Dans l'alliage selon l'invention, un minimum de 20% de chrome est requis pour assurer une bonne résistance à la corrosion et pour permettre la formation de carbures de chrome, lesquels impactent favorablement la résistance au fluage de l'alliage. Le pourcentage massique maximum de chrome
15 est contraint à 32%, d'une part pour limiter l'intégration d'élément alphas tendant à déstabiliser la structure austénitique de l'alliage et, d'autre part, car il n'y a pas nécessité, pour la résistance à la corrosion, d'atteindre des niveaux supérieurs de teneur en chrome avec la présence
20 d'aluminium. Avantageusement, le pourcentage massique de chrome est maintenu inférieur à 30%, voire inférieur à 28%.

Le pourcentage massique minimum en nickel est défini à 30%
25 de manière à conserver un alliage réfractaire de structure austénitique, l'alliage contenant au moins 20% de chrome ainsi que d'autres éléments alphas tendant à déstabiliser la structure austénitique au profit d'une structure ferritique. La quantité de nickel est limitée à 60%, voire à 55% pour des
30 raisons économiques, le nickel étant un fort contributeur de coûts.

Avantageusement, la plage de teneur en nickel pourra être définie à une visée au juste nécessaire, pour éviter la formation de phases néfastes à la température de service T_s

tout en conservant des coûts maîtrisés, comme cela sera décrit par la suite.

5 Le pourcentage massique de carbone est défini à un minimum de 0,4% pour permettre la formation dans l'alliage d'une fraction volumique de carbures importante, lesdits carbures renforçant la résistance au fluage de l'alliage. Le pourcentage maximum est fixé à 0,7% afin de conserver une
10 ductilité suffisante à l'utilisation du matériau, le renforcement par les carbures ayant aussi pour effet une diminution de la ductilité.

Le titane a un fort impact sur la formation de carbures plus fins et uniformément distribués dans l'alliage : il est
15 particulièrement efficace à de faibles teneurs, dites micro additions. Il est inclus dans l'alliage dans un pourcentage massique allant de 0,05% à 0,3%.

20 Du niobium et/ou du tantale, chacun dans des proportions allant de 0,6% à 2% sont ajoutés dans l'alliage. Ces deux composés contribuent également à la formation de carbures. Avantagement, quand les deux composés sont présents dans l'alliage, la somme des pourcentages massiques du niobium et
25 du tantale est supérieure à 0,6% et inférieure ou égale à 2%.

L'aluminium est présent dans l'alliage à une forte teneur, entre 3,5% et 6%. Une telle teneur permet la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium continue à la surface de l'alliage
30 dans une large gamme de pression partielle d'oxygène (allant de inférieure à 5 particules par million à de hautes pressions partielles telles que sous air), et une large gamme de températures (de températures intermédiaires autour de 800°C jusqu'à des températures supérieures à 1200°C). La couche

superficielle d'oxyde d'aluminium forme alors une barrière très résistante et efficace à la corrosion (oxydation, carburation, nitruration) de l'alliage, à hautes températures, typiquement 900°C et au-dessus.

5 Avantageusement, le pourcentage massique d'aluminium est supérieur ou égal à 3,8%, voire encore à 4%. Une teneur en aluminium élevée assure la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium dans une gamme de conditions d'environnement plus large. Elle permet aussi d'avoir accès à un « réservoir »
10 d'aluminium plus important et ainsi de conserver les propriétés de l'alliage sur de plus longues durées, dans des environnements très sévères où les couches d'oxydes d'aluminium sont consommées.

15 L'ajout d'au moins une terre rare telle que par exemple l'yttrium, le cérium ou l'hafnium est bénéfique à la croissance et l'adhérence de la couche d'oxyde d'aluminium à la surface de l'alliage. La quantité totale de terres rares est fixée à un minimum de 0,002%. Une quantité supérieure à
20 0,1% n'apporte pas d'effet supplémentaire alors qu'elle implique un fort impact sur le coût ; elle peut même être néfaste aux propriétés mécaniques. Avantageusement, la teneur en terre rare est limitée à 0.05%.

25 L'alliage peut éventuellement contenir du silicium, pour favoriser l'écoulement lors du coulage de l'alliage et renforcer sa résistance à la corrosion. La quantité de silicium est néanmoins limitée à 0,5% pour éviter d'impacter négativement la résistance au fluage de l'alliage.

30

L'alliage peut également contenir du manganèse, mais dans un pourcentage massique inférieur à 0,5% pour éviter ou limiter la formation d'oxyde spinelle de manganèse et de chrome qui présente une cinétique de formation très rapide

mais est moins stable et protecteur que l'oxyde de chrome et à plus forte raison que l'oxyde d'aluminium.

L'alliage peut éventuellement contenir du tungstène, qui
5 joue un rôle mineur sur l'amélioration des propriétés
mécaniques à hautes températures, par la transformation des
carbures de chromes qui s'enrichissent en tungstène et par un
durcissement par solution solide. Cet élément est limité à 2%
car une quantité trop importante de tungstène dans les
10 carbures de chrome va leur faire perdre leur stabilité et leur
rôle de durcissement à hautes températures.

Enfin, l'alliage comprend du fer, dans un pourcentage
complémentant la composition de l'alliage, pour que la somme
15 des pourcentages massiques des composés atteigne 100%.

Bien-sûr, l'alliage peut également comprendre à faible
teneur d'autres éléments classiques des aciers que l'on
retrouve notamment dans les matières premières ou dans les
20 étapes de fabrication. A faible teneur, ces éléments ont peu
d'impact ou de nécessité particulière. On retrouve ainsi à des
teneurs inférieures à 0,5% des éléments tels que le molybdène
ou le cuivre. L'alliage peut éventuellement être pollué par
des impuretés à l'état de trace de l'ordre de la particule par
25 million, à la centaine de particules par million, telles que
le phosphore, le soufre, le plomb, l'étain, etc.

Comme évoqué en introduction, il est habituel qu'un
30 alliage austénitique à forte teneur en aluminium,
corrélativement à une excellente résistance à la corrosion,
montre une dégradation de la résistance au fluage, et ce au-
dessus d'un pourcentage massique en aluminium de l'ordre de
3%.

Ainsi, allant au-delà du rôle de chaque composé individuel de l'alliage, la demanderesse a étudié le lien entre la microstructure de l'alliage et ses propriétés mécaniques à la température de service ou au-delà. La température de service est la température à laquelle l'alliage est destiné à être soumis lors de son utilisation : par exemple, pour un alliage formant un tube de four de vapocraquage, la température de service pourra être comprise entre 950°C et 1150°C.

10

Ces études, notamment basées sur des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) et sur des tests de fluage, ont permis de mettre en évidence le fait que les propriétés de fluage de l'alliage à forte teneur en aluminium (supérieure ou égale à 3,5%) sont directement impactées par la précipitation d'une phase intermétallique B2-NiAl et/ou d'une phase alpha prime (de structure cristallographique cubique centrée) riche en chrome, à la température de service T_s .

20

Pour rappel, B2 selon la notation Strukturbericht qualifie une phase comprenant deux types d'atomes (ici, Ni et Al) en proportion égale et dont la structure cristallographique est "cubique primitive interpénétrée", c'est-à-dire que chacun des deux types d'atome forme un réseau cubique centré simple, avec un atome d'un type au centre de chaque cube de l'autre type. Notons qu'ici la phase B2-NiAl n'est pas nécessairement stoechiométrique, les sites d'Al peuvent éventuellement être remplacés par des atomes de Cr ou de Fe.

30

Ainsi, la demanderesse a pu déterminer que, dans un alliage austénitique à forte teneur en aluminium, la résistance au fluage, à la température de service T_s , décroît avec l'augmentation de la fraction volumique de la phase B2-NiAl dans l'alliage porté à ladite température. Il en est de

même avec l'augmentation de la fraction volumique de phases alpha prime.

Sur la base de ces observations, une caractéristique de l'alliage austénitique selon l'invention est qu'il présente moins de 1% en volume d'une phase intermétallique B2-NiAl et moins de 1% en volume d'une phase riche en chrome alpha prime, après que la température de service T_s lui ait été appliquée pendant quelques heures, typiquement pendant plus de 10h. Préférentiellement, l'alliage selon l'invention présente moins de 0,5% en volume de chacune des phases B2-NiAl et alpha prime, voire moins de 0,2% en volume. Le fait que l'alliage austénitique comprenne une très faible fraction volumique de phases B2-NiAl et alpha prime permet d'assurer à l'alliage austénitique à forte teneur en aluminium une excellente résistance au fluage, en plus d'une excellente résistance à l'environnement (corrosion).

La présence d'une très faible fraction volumique de phases B2-NiAl et alpha prime dans l'alliage ou son absence, après que la température de service T_s lui ait été appliquée, pourra être vérifiée expérimentalement sur un échantillon (par exemple par analyse en microscopie électronique à balayage ou en transmission) ou, comme proposé ci-après, anticipé lors de la conception de l'alliage ou vérifié à partir de la composition dudit alliage.

A partir de corrélations entre les caractérisations physiques et des simulations CALPHAD (calculs de diagrammes de phase, permettant de prédire les phases présentes dans l'alliage à l'équilibre en température, en fonction de sa composition), deux relations R1, R2 ont été établies entre les pourcentages massiques de certains composés de l'alliage et la température maximale du domaine de stabilité respectivement de

la phase intermétallique B2-NiAl (R1) et de la phase alpha prime (R2) :

$$(R1) \quad T_{max}^{B2-NiAl} (^{\circ}C) = -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866$$

$$(R2) \quad T_{max}^{\alpha'} (^{\circ}C) = 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572$$

Les pourcentages massiques dans l'alliage de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} et (quand ils sont présents) du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , sont liés à $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$, les températures maximales du domaine de stabilité respectivement de la phase intermétallique B2-NiAl et de la phase alpha prime, dans l'alliage. Lesdites températures maximales du domaine de stabilité peuvent être vues comme les températures limites en-dessous desquelles il y a formation dans l'alliage des phases B2-NiAl et alpha prime, sur une plage de températures correspondant au domaine de stabilité de chaque phase.

Ces relations sont valides pour des pourcentages massiques des composés compris dans les fourchettes définies précédemment pour l'alliage selon l'invention.

Il apparaît que les composés Al, Cr, Si, Mn, Ti, Nb et Ta tendent à augmenter les températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ du domaine de stabilité des phases B2-NiAl et alpha prime (en d'autres termes, ils tendent à élargir son domaine d'existence vers les hautes températures) ; les composés Ni et C tendent à

diminuer les températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ du domaine de stabilité des phases B2-NiAl et alpha prime.

Avantageusement, la température de service T_s doit être
 5 supérieure aux températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ des domaines de stabilité de la phase B2-NiAl et de la phase alpha prime, de sorte que l'alliage, soumis à T_s lors de son utilisation, ne présente pas ou très peu de précipités de phases intermétallique B2-NiAl et/ou alpha prime, susceptibles
 10 de diminuer sa résistance au fluage.

Selon un mode avantageux de l'invention, les pourcentages massiques de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du
 15 titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} et quand ils sont présents, du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , respectent donc l'une et l'autre des deux relations R3, R4 suivantes :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq T_s$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq T_s$$

25

où T_s représente la température de service.

Dans le domaine des fours de vapocraquage, les alliages
 30 formant les tubes peuvent être soumis à des températures variant de 950°C à 1150°C. Une température de service T_s de 1000°C pourra par exemple être prise en compte dans les

relations ci-dessus pour couvrir une grande partie des cas industriels.

5 Dans l'alliage selon l'invention, le nickel est considéré comme l'élément stabilisateur majoritaire et il doit être introduit en quantité suffisante pour diminuer les températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ du domaine de stabilité des phases B2-NiAl et alpha prime. Le nickel est aussi le
10 centre de coût majoritaire et il est intéressant de limiter sa teneur au minimum. Ainsi, selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le pourcentage massique de nickel est défini à partir des relations R3, R4 précédentes, par la résolution des équations du second degré E3, E4 suivantes :

15

$$(E3) \quad [-0,32 \times (X')^2 + 15,3 \times (X') + C'] = 0,$$

où:

- $C' = -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 - Ts$
- 20 • $x_{Al}, x_{Cr}, x_{Si}, x_{Mn}, x_{Ti}, x_{Nb}, x_{Ta}, x_C$ sont respectivement les pourcentages massiques de l'aluminium, du chrome, du silicium, du manganèse, du titane, du niobium, du tantale et du carbone,
- Ts représente la température de service.

25

Si $[(15,3)^2 + 4 \times 0,32 \times C'] > 0$, X' s'exprime alors sous la forme :

$$X' = \left[15,3 + \sqrt{[(15,3)^2 + 4 \times 0,32 \times C']} \right] / [2 \times 0,32]$$

$$30 \quad (E4) \quad [0,42 \times (X'')^2 - 51,2 \times (X'') + C''] = 0,$$

où:

- $C'' = 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22x_{Ta} - 334x_C + 1572 - Ts$
- x_{Al} , x_{Cr} , x_{Si} , x_{Mn} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_{Ta} , x_C sont respectivement les pourcentages massiques de l'aluminium, du chrome, du silicium, du manganèse, du titane, du niobium, du tantale et du carbone,
- Ts représente la température de service.

Si $[(51,2)^2 - 4 \times 0,42 \times C''] > 0$, X'' s'exprime alors sous la forme :

$$X'' = \left[51,2 - \sqrt{[(51,2)^2 - 4 \times 0,42 \times C'']} \right] / [2 \times 0,42]$$

Le pourcentage de nickel x_{Ni} est alors choisi entre X et $X+10$, avec X le maximum entre :

- 30%, teneur minimale en Ni de l'alliage
- X'
- et X'' .

X est une valeur minimale pour que l'alliage comporte très peu ou pas de phases B2-NiAl et alpha prime à la température de service Ts . Une borne supérieure est définie à X plus 10 points ($X+10$), pour laisser une latitude industrielle sur la maîtrise de la composition. Plus de nickel n'apporte pas d'avantage supplémentaire et augmente inutilement les coûts de l'alliage. Alternativement, la borne supérieure pourrait être fixée à $X+8$, voire $X+6$.

A titre d'exemple, pour une température de service Ts de 950°C et pour un alliage comprenant les pourcentages massiques suivants de carbone, manganèse, silicium, chrome, niobium, aluminium, titane et yttrium :

Composés en % massique >	C	Mn	Si	Ni	Cr	Nb	Al	Ti	Y	Fe
Alliage	0,45	0,2	0,2	xNi	25	0,8	4	0,1	0.005	Bal.

on obtient :

- $X' = 44,6$
- et $X'' = 41,2$

5

Le pourcentage massique de nickel x_{Ni} selon ce mode de réalisation est donc choisi entre :

- un minimum de $X = 44,6\%$ (la valeur X , supérieure à 30%, consistant en la valeur la plus grande entre les solutions X' et X'' des équations E3 et E4)
- et un maximum de $X+10 = 54,6\%$.

10

15

L'invention concerne également un procédé de conception d'un alliage austénitique à forte teneur en aluminium et présentant une excellente résistance tant à la corrosion qu'au fluage à une température de service supérieure ou égale à 900°C.

20

Le procédé de conception selon l'invention s'applique à un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, et à forte teneur en aluminium, destiné à être utilisé à une température de service T_s entre 900° et 1200°C, et comprenant les composés suivants en pourcentages massiques :

25

- du chrome entre 20% et 32%,
- du nickel entre 30% et 60%,
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6 et 2%,

30

- au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
 - du silicium entre 0 et 0,5%,
 - du manganèse entre 0 et 0,5%,
 - du tungstène entre 0 et 2%,
- 5 • du fer pour faire la balance des composés de l'alliage.

Le procédé de conception comprend le choix des pourcentages massiques respectifs de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} ,
 10 du tantale x_{Ta} , et s'ils sont présents, du silicium x_{Si} , du manganèse x_{Mn} et du tungstène x_W de sorte que l'alliage présente moins de 1%, voire moins de 0,5%, voire moins de 0,2% en volume d'une phase intermétallique B2-NiAl et/ou d'une phase alpha prime, après que la température de service T_s lui
 15 ait été appliquée pendant quelques heures.

La présence d'une très faible fraction volumique de phases B2-NiAl et alpha prime dans l'alliage ou son absence, après que la température de service T_s lui ait été appliquée, peut être vérifiée expérimentalement sur un échantillon (par
 20 exemple par analyse en microscopie électronique à balayage ou en transmission).

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de conception, les pourcentages massiques respectifs de
 25 l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , et s'ils sont présents, du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , sont choisis de manière à respecter l'une et l'autre des deux relations R3, R4 suivantes :

30

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq T_s$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq Ts$$

où Ts représente la température de service.

5

Selon un mode de mise en œuvre avantageux, le procédé de conception selon l'invention permet de définir le pourcentage massique de nickel x_{Ni} : ledit pourcentage est défini à partir des relations R3,R4 précitées, par la résolution des équations E3,E4 du second degré suivantes :

$$(E3) \quad [-0,32 \times (X')^2 + 15,3 \times (X') + C'] = 0,$$

où:

- 15
- $C' = -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 - Ts$
 - $x_{Al}, x_{Cr}, x_{Si}, x_{Mn}, x_{Ti}, x_{Nb}, x_{Ta}, x_C$ sont respectivement les pourcentages massiques de l'aluminium, du chrome, du silicium, du manganèse, du titane, du niobium, du tantale et du carbone,
 - Ts représente la température de service.
- 20

Quand $[(15,3)^2 + 4 \times 0,32 \times C'] > 0$, X' s'exprime alors sous la forme :

$$25 \quad X' = \left[15,3 + \sqrt{[(15,3)^2 + 4 \times 0,32 \times C']} \right] / [2 \times 0,32]$$

$$(E4) \quad [0,42 \times (X'')^2 - 51,2 \times (X'') + C''] = 0,$$

où:

- 30
- $C'' = 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 - Ts$

- X_{Al} , X_{Cr} , X_{Si} , X_{Mn} , X_{Ti} , X_{Nb} , X_{Ta} , X_C sont respectivement les pourcentages massiques de l'aluminium, du chrome, du silicium, du manganèse, du titane, du niobium, du tantale et du carbone,
- 5
- T_s représente la température de service.

Quand $[(51,2)^2 - 4 \times 0,42 \times C''] > 0$, X'' s'exprime alors sous la forme :

$$X'' = \left[51,2 - \sqrt{[(51,2)^2 - 4 \times 0,42 \times C'']} \right] / [2 \times 0,42]$$

10

Le pourcentage de nickel x_{Ni} est alors choisi entre X et $X+10$, avec X le maximum entre :

- 30%, teneur minimale en Ni de l'alliage
- 15
- X'
 - et X'' .

X est une valeur minimale pour que l'alliage comporte très peu ou pas de phases B2-NiAl et alpha prime à la température de service T_s . Une borne supérieure est définie à $X+10$ car plus de nickel n'apporte pas d'avantage supplémentaire et augmente inutilement les coûts de l'alliage ; la borne supérieure pourrait éventuellement être fixée à $X+8$, voire $X+6$.

25

Comme énoncé précédemment, dans le domaine des fours de vapocraquage, les alliages formant les tubes sont habituellement soumis à des températures variant de 950°C à 1150°C. Des températures de service T_s de 950°C, 1000°C ou 1050°C peuvent être les plus communément considérées.

30

L'invention concerne également un procédé de validation de la compatibilité d'un alliage austénitique à forte teneur en aluminium, avec une température de service T_s définie entre 900°C et 1200°C. Par alliage compatible, on entend un alliage présentant une excellente résistance tant à la corrosion qu'au fluage, à ladite température de service T_s ou au-dessus.

Le procédé de validation selon l'invention s'applique à un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, et à forte teneur en aluminium destiné à être utilisé à une température de service T_s ou au-dessus, et comprenant les composés suivants en pourcentages massiques :

- du chrome entre 20% et 32%,
- du nickel entre 30% et 60%
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6 et 2%,
- au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 0,5%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du tungstène entre 0 et 2%,
- du fer pour faire la balance des composés de l'alliage.

Le procédé de validation comprend la vérification que l'alliage est dépourvu ou présente moins de 1%, voire moins de 0,5%, voire moins de 0,2% en volume de phases intermétallique B2-NiAl et alpha prime après que la température de service T_s lui ait été appliquée pendant quelques heures (typiquement 10 heures).

La présence d'une très faible fraction volumique des phases B2-NiAl et alpha prime dans l'alliage ou son absence, après que la température de service lui ait été appliquée, peut être vérifiée expérimentalement sur un échantillon (par exemple par analyse en microscopie électronique à balayage ou en transmission).

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de validation, les pourcentages massiques respectifs de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} et s'ils sont présents, du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , dans l'alliage sont mesurés (par exemple par spectrométrie à étincelle) ; les relations suivantes sont ensuite appliquées de manière à vérifier la compatibilité de l'alliage avec une température de service T_s déterminée :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq T_s$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq T_s$$

Si l'inégalité est respectée pour l'une et l'autre des deux relations R3, R4, l'alliage est compatible avec la température de service T_s déterminée. Si au moins une inégalité n'est pas respectée, l'alliage est identifié comme non compatible avec la température de service T_s déterminée ; ledit alliage pourra potentiellement être identifié compatible avec une température de service T_s supérieure.

Tests et exemples :

Les exemples d'alliages décrits ci-dessous présentent une forte teneur en aluminium (supérieure à 3,5%), leur forte résistance à l'environnement a été vérifiée et est considérée comme assurée.

Nous considérons à titre d'exemple des températures de service T_s de 950°C, 1000°C et 1050°C, afin de démontrer la variation qui peut être vue sur cette plage et d'encadrer les températures de service les plus courantes utilisées dans l'application du vapocraquage.

La résistance au fluage des alliages présentés en exemples (tableau 1) a été évaluée à partir de tests de fluage à 1050°C, sous une contrainte constante de 17MPa, les tests étant réalisés sur des échantillons prélevés sur des pièces élaborés dans les différents alliages. On extrait de ces tests une courbe de déformation (pourcentage de déformation de l'échantillon) en fonction du temps, et un temps à la rupture t_R , pour arriver à la rupture de l'échantillon.

Le temps à la rupture t_R des différents échantillons est comparé au temps à la rupture t_{Rref} d'un alliage à base de nickel, de chrome et de fer connu et utilisé pour des applications pétrochimiques de vapocraquage, dont le nom commercial est Manaurite® XTM.

La composition des alliages numérotés de 1 à 8 est détaillée dans le tableau 1. La composition de l'alliage de référence Manaurite XTM, noté « Ref », est également décrite dans le tableau 1. Le temps à la rupture t_{Rref} de l'alliage de référence dans les conditions d'essai de fluage considéré est de 1095 heures. La résistance d'un alliage dans le cadre des présents exemples est donc considérée comme très bonne si le

temps à la rupture t_R est dans la même gamme de valeurs, soit supérieur ou égal à 1000h.

Les alliages référencés 1 à 8 du tableau 1 comprennent des pourcentages massiques d'aluminium, allant de 3,5% à 5,6%. Les autres composés de chaque alliage 1 à 8 présentent des pourcentages massiques compris dans les fourchettes énoncées précédemment pour un alliage selon l'invention, comme cela est visible dans le tableau 1.

Les valeurs de températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ de domaine de stabilité des phases intermétallique B2-NiAl et alpha prime, c'est-à-dire les températures en-dessous desquelles lesdites phases apparaissent, peuvent être calculées à partir des pourcentages massiques des composés aluminium, nickel, chrome, titane, carbone, niobium, tantale et quand ils sont présents, silicium et manganèse, d'après les relations R1,R2 établies par la demanderesse :

$$(R1) \quad T_{max}^{B2-NiAl} (^{\circ}C) = -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866$$

$$(R2) \quad T_{max}^{\alpha'} (^{\circ}C) = 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572$$

25

Ces températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ apparaissent également sur les diagrammes de phase issus de simulations CALPHAD présentés sur les figures 1a à 1d : le domaine de stabilité de la phase B2-NiAl est représenté par la courbe à symboles ronds évidés, le domaine de stabilité de la phase alpha-prime est représenté par la courbe à symboles en croix noires.

Les alliages 1 à 8 présentent respectivement une température maximale $T_{max}^{B2-NiAl}$ de 822.1°C, 906°C, 1079.6°C, 961.9°C, 1127.8°C, 1175.2°C, 988.2°C, 1255.2°C et respectivement une température maximale $T_{max}^{\alpha'}$ de 878.6°C, 895°C, 1158.3°C, 907.1°C, 1098.4°C, 1120.1°C, 858.7°C, 961.2°C.

Pour une température de service de 950°C, les alliages 1 et 2 respectent l'une et l'autre des deux relations $T_{max}^{B2-NiAl} \leq T_s$ et $T_{max}^{\alpha'} \leq T_s$, ils ne présentent donc pas de phases B2-NiAl et alpha prime à la température de service T_s et sont conformes à l'invention. Les alliages 3, 4, 5, 6, 7 et 8 ne respectent les deux relations précitées, et ne sont donc pas conformes à l'invention, pour une température de service de 950°C.

15

Pour une température de service de 1000°C ou de 1050°C, les alliages 1, 2, 4 et 7 respectent l'une et l'autre des deux relations $T_{max}^{B2-NiAl} \leq T_s$ et $T_{max}^{\alpha'} \leq T_s$, et sont conformes à l'invention.

La figure 2a montre que l'alliage 4 (échantillon issu du test de fluage à 1050°C, caractérisé physiquement post mortem, à titre d'exemple), ne présente pas de phase intermétallique B2-NiAl, ni de phase alpha prime, après que la température de 1050°C lui ait été appliquée. On observe uniquement les phases classiques : des carbures $M_{23}C_6$ dans une matrice austénitique. Les carbures primaires M_7C_3 interdendritiques initiaux ont été transformés en carbures secondaires $M_{23}C_6$, accompagnés par une précipitation fine de carbures secondaires $M_{23}C_6$ (zones noires).

Les alliages 1, 2, 4 et 7 présentent des temps à la rupture t_R compris entre 1000h et 1351h (tableau 1), ce qui correspond à une excellente résistance au fluage. La figure 3 présente la déformation d'un échantillon de l'alliage 4 au cours du test de fluage, en fonction du temps. L'alliage 4

30

conforme à l'invention pour une température de service T_s de 1050°C ne subit qu'une très faible déformation à 1050°C sous contrainte pendant au moins les 1000 premières heures.

5 Les alliages 3, 5, 6 et 8 ne respectent pas l'une et/ou l'autre des deux relations $T_{max}^{B2-NiAl} \leq T_s$ et $T_{max}^{\alpha'} \leq T_s$, et ne sont pas conformes à l'invention pour une température de service de 1000°C ou de 1050°C.

10 Les figures 2b, 2c et 2d montrent respectivement que les alliages 5, 6 et 8 (échantillons issus du test de fluage à 1050°C, caractérisés physiquement post mortem, à titre d'exemple) comportent des précipités B2-NiAl après que la température de 1050°C leur ait été appliquée. Cette phase intermétallique B2-NiAl a pu être identifiée comme telle grâce
15 à des caractérisations fines réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). La phase B2-NiAl est apparue sous deux types différents dans les alliages 6 (figure 2c) et 8 (figure 2d) : un type I présentant une forme plate dans la matrice austénitique, formé par germination homogène ;
20 et un type II présent entre les précipités carbures et la matrice austénitique, formé par germination hétérogène. Notons que la phase alpha prime riche en chrome a également été identifiée par MET, précipitant essentiellement aux interfaces B2-NiAl/matrice et sous forme de nano-précipités dans la phase
25 B2-NiAl.

On peut remarquer que les alliages 3, 5, 6 et 8 présentent des temps à la rupture t_R compris entre 47h et 500h, ce qui correspond à une résistance mécanique bien inférieure à la référence visée. La figure 3 présente la déformation d'un
30 échantillon de chacun des alliage 5, 6 et 8 au cours du test de fluage, en fonction du temps. Ils subissent une déformation importante à 1050°C sous contrainte au cours des 250 premières heures.

Pour présenter une bonne résistance au fluage à une température de service T_s déterminée, l'alliage austénitique à haute teneur en aluminium selon l'invention doit comprendre les composés énoncés, selon des pourcentages massiques compris dans les fourchettes énoncées, et ne contenir qu'une faible fraction volumique (inférieure ou égale à 1%) ou pas du tout des phases intermétallique B2-NiAl et alpha prime, après que la température de service T_s déterminée lui ait été appliquée.

10

Les relations R_1, R_2, R_3, R_4 établies par la demanderesse entre les températures maximales $T_{max}^{B2-NiAl}$ et $T_{max}^{\alpha'}$ des domaines de stabilité respectivement de la phase intermétallique B2-NiAl et de la phase alpha prime et les pourcentages massiques des composés aluminium, nickel, chrome, titane, carbone, niobium, tantale, silicium et manganèse, permettent avantagement de prévoir, pour une composition donnée de l'alliage (dans la limite des fourchettes énoncées), si ce dernier pourra présenter une haute résistance au fluage à une température de service T_s déterminée.

20

Les relations établies par la demanderesse permettent aussi, avantagement, de choisir le pourcentage massique de nickel en fonction des autres composés de l'alliage et de la température de service T_s , dans une fourchette assurant la haute résistance au fluage de l'alliage tout en limitant des coûts inutiles d'une trop grande quantité de ce composé.

25

Les alliages austénitiques selon l'invention peuvent trouver des applications dans le domaine de la pétrochimie (fours de vapocraquage), dans toute autre application à haute température, typiquement supérieure ou égale à 900°C combinant

30

des problématiques de résistance à l'environnement et au fluage.

5 Bien-sûr, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

REVENDEICATIONS

1. Alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer,
 5 et à forte teneur en aluminium, destiné à être utilisé à une
 température de service (T_s) donnée entre 900°C et 1200°C ,
 l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentages
 massiques :

- du chrome entre 20% et 32%,
- 10 • du nickel entre 30% et 60%,
- de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
- du carbone entre 0,4% et 0,7%,
- du titane entre 0,05% et 0,3%,
- du niobium et/ou du tantale entre 0,6% et 2%,
- 15 • au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 0,5%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du tungstène entre 0 et 2%,
- du fer pour faire la balance des composés de
 20 l'alliage ;

et présentant moins de 1% en volume d'une phase
 intermétallique B2-NiAl et moins de 1% en volume d'une
 phase alpha prime riche en chrome, après que la
 température de service (T_s) lui ait été appliquée.

2. Alliage austénitique selon la revendication précédente, dans
 lequel les pourcentages massiques de l'aluminium x_{Al} , du
 nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du
 niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , du silicium x_{Si} et du manganèse
 30 x_{Mn} respectent les deux relations (R3,R4) suivantes :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + \\ 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq T_s$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq Ts$$

où Ts représente la température de service.

- 5 3. Alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est défini à partir de la résolution d'équations du second degré (E3,E4) issues des relations (R3,R4) liant les pourcentages massiques des composés de l'alliage et la température de service Ts.
- 10
4. Alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est compris entre une valeur (X), supérieure à 30%, consistant en la valeur la plus grande entre les solutions (X',X'') des équations (E3,E4), et une valeur majorée de dix points (X+10).
- 15
5. Alliage austénitique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la somme des pourcentages du niobium et du tantale, lorsque ces deux composés sont présents, est supérieure à 0,6% et inférieure ou égale à 2%.
- 20
6. Alliage austénitique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique d'aluminium dans l'alliage est supérieur à 3,8%, voire supérieur à 4%.
- 25
7. Alliage austénitique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique de chrome dans l'alliage est inférieur à 30%, voire inférieur à 28%.
- 30

8. Alliage austénitique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique de terres rares dans l'alliage est compris entre 0,002% et 0,05%.

5 9. Procédé de conception d'un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer, et à forte teneur en aluminium destiné à être utilisé à une température de service (T_s) donnée entre 900°C et 1200°C, et comprenant les composés suivants en pourcentages massiques :

- 10
- du chrome entre 20% et 32%,
 - du nickel entre 30% et 60%,
 - de l'aluminium entre 3,5% et 6%,
 - du carbone entre 0,4% et 0,7%,
 - du titane entre 0,05% et 0,3%,

15

 - du niobium et/ou du tantale entre 0,6 et 2%,
 - au moins une terre rare entre 0,002% et 0,1%,
 - du silicium entre 0 et 0,5%,
 - du manganèse entre 0 et 0,5%,
 - du tungstène entre 0 et 2%,

20

 - du fer pour faire la balance des composés de l'alliage ;

le procédé comprenant le choix des pourcentages massiques respectifs de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} ,
 25 du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} , de sorte que l'alliage présente moins de 1% en volume d'une phase intermétallique B2-NiAl et moins de 1% en volume d'une phase alpha prime riche en chrome, après que la température de service (T_s) lui ait été appliquée.

30

10. Procédé de conception d'un alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel les pourcentages massiques de l'aluminium x_{Al} , du nickel x_{Ni} , du chrome x_{Cr} , du

titane x_{Ti} , du carbone x_C , du niobium x_{Nb} , du tantale x_{Ta} , du silicium x_{Si} et du manganèse x_{Mn} respectent les deux relations (R3,R4) suivantes :

$$(R3) \quad -28,3 x_{Al}^2 + 455,4 x_{Al} - 0,32 x_{Ni}^2 + 15,3 x_{Ni} - 0,22 x_{Cr}^2 + 20,7 x_{Cr} + 121 x_{Si} + 27 x_{Mn} + 16 x_{Ti} + 12 x_{Nb} + 16 x_{Ta} - 45 x_C - 866 \leq Ts$$

$$(R4) \quad 1,8 x_{Al}^2 + 38,3 x_{Al} + 0,42 x_{Ni}^2 - 51,2 x_{Ni} + 27,8 x_{Cr} + 34 x_{Si} + 8 x_{Mn} + 89 x_{Ti} + 39 x_{Nb} + 22 x_{Ta} - 334 x_C + 1572 \leq Ts$$

où Ts représente la température de service.

10 11. Procédé de conception d'un alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est défini à partir de la résolution d'équations du second degré (E3,E4) issues des relations (R3,R4) liant les pourcentages massiques des composés de l'alliage et la température de service Ts, et dans lequel le pourcentage massique de nickel x_{Ni} est compris entre une valeur (X), supérieure à 30%, consistant en la valeur la plus grande entre les solutions (X',X'') des équations (E3,E4), et une valeur majorée de dix points (X+10).

20

12. Procédé de conception d'un alliage austénitique selon l'une des trois revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique d'aluminium dans l'alliage est supérieur à 3,8%, voire supérieur à 4%.

25

Composés en % massique >	C	Mn	Si	Ni	Cr	Nb	Al	Ti	Y, Ce, Hf	Fe	Tps à la rupture (h)	Tmax (B2-NiAl) (°C)	Tmax (alpha prime) (°C)	Statut pour Ts=950°C	Statut pour Ts=1050°C
Alliage 1	0.43	0.1	0.3	46.3	25.8	0.8	3.5	0.1	0.005	Bal.	1351	822,1	878,6	ok	ok
Alliage 2	0.43	0.1	0.4	46.5	25.8	0.8	3.8	0.1	0.005	Bal.	1280	906	895	ok	ok
Alliage 3	0.44	0.1	0.4	40.0	31.4	0.9	4.0	0.1	0.005	Bal.	500	1079,6	1158,3	pas ok	pas ok
Alliage 4	0.44	0.1	0.3	46.7	26.0	0.8	4.1	0.1	0.005	Bal.	1066	961,9	907,1	pas ok	ok
Alliage 5	0.43	0.1	0.4	44.7	30.8	0.9	4.5	0.1	0.005	Bal.	294	1127,8	1098,4	pas ok	pas ok
Alliage 6	0.46	0.1	0.3	44.8	31.8	0.7	4.8	0.1	0.005	Bal.	136	1175,2	1120,1	pas ok	pas ok
Alliage 7	0.45	0.1	0.3	55.0	25	0.9	5.0	0.1	0.005	Bal.	1000	988,2	858,7	pas ok	ok
Alliage 8	0.43	0.1	0.4	44.2	23.1	1.1	5.6	0.1	0.005	Bal.	47	1255,2	961,2	pas ok	pas ok
Ref	0.45	1.3	1.3	45	35	0.7	-	0.08	-	Bal.	1095	-	-	-	-

TAB.1

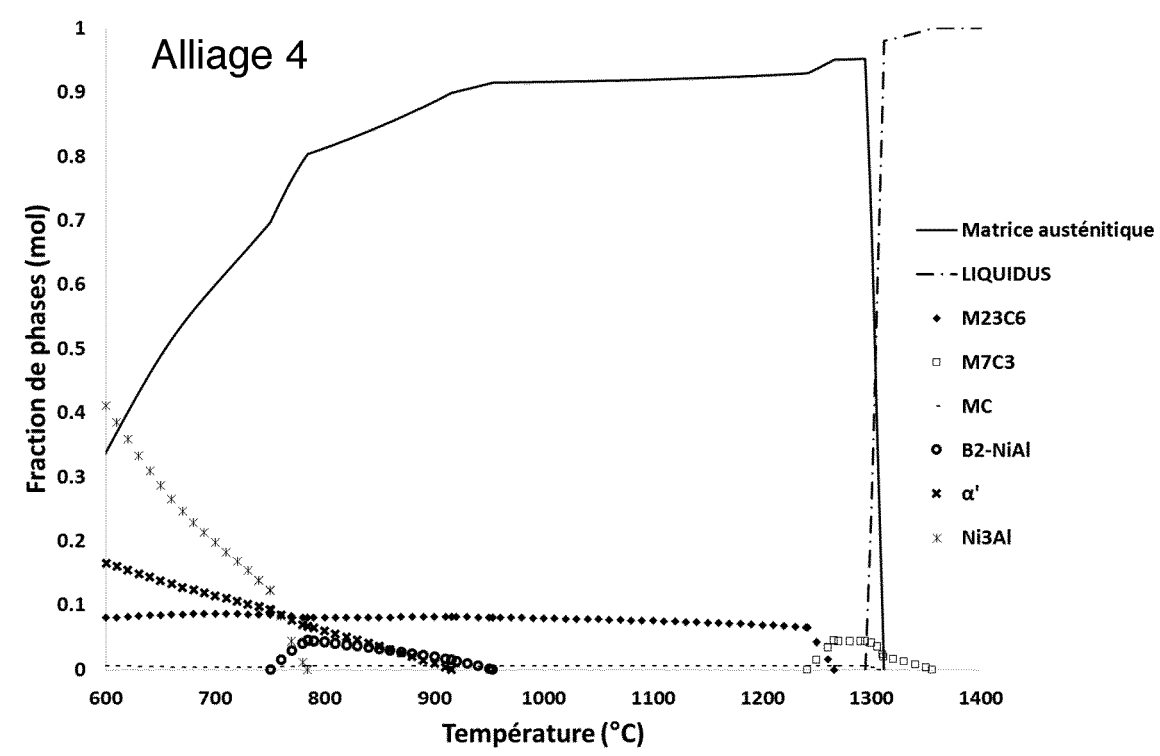


FIG.1a

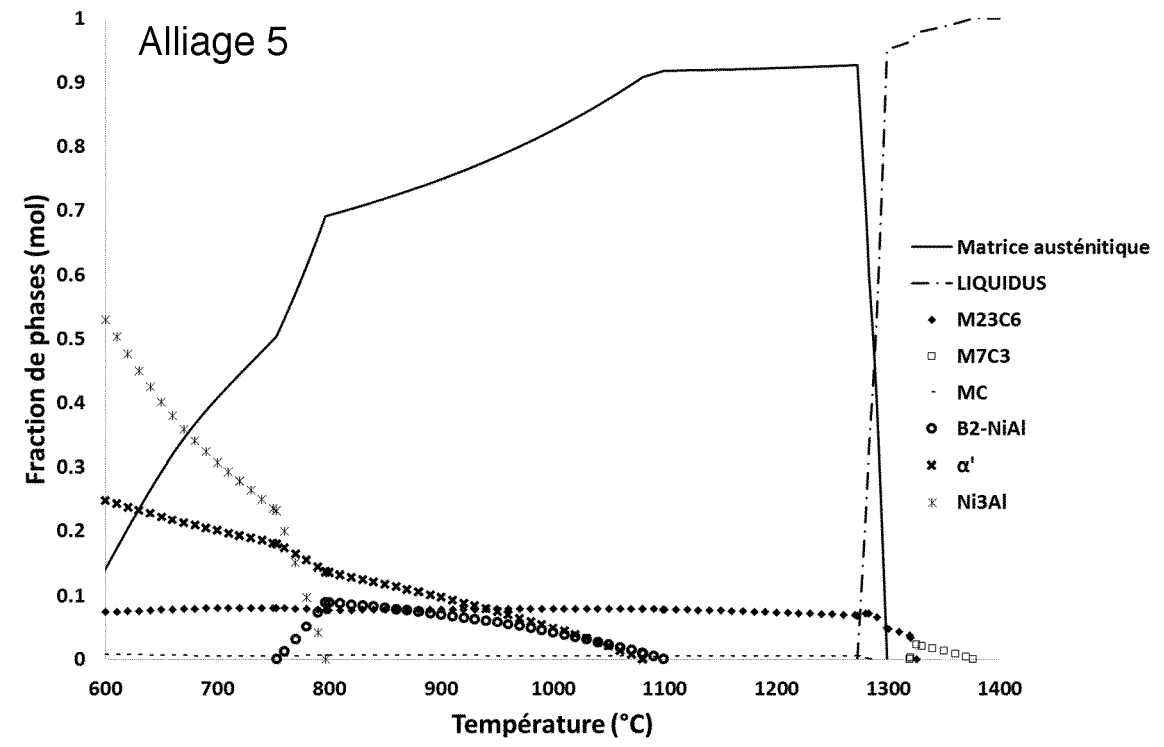


FIG.1b

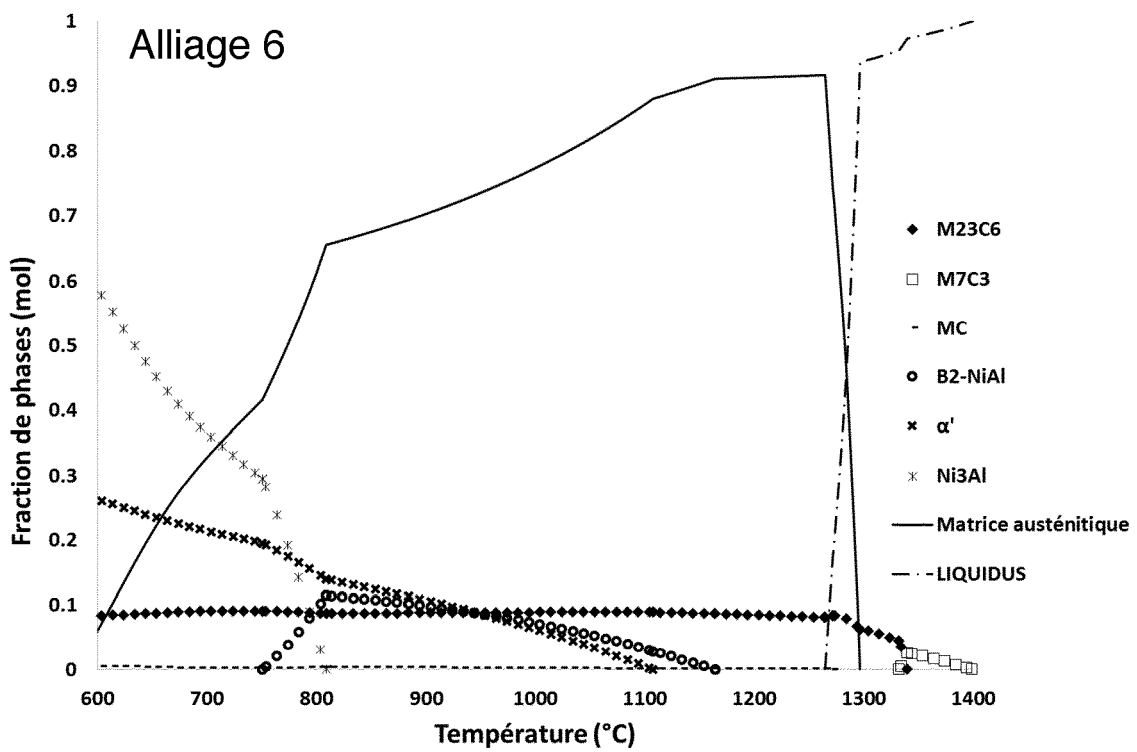


FIG.1c

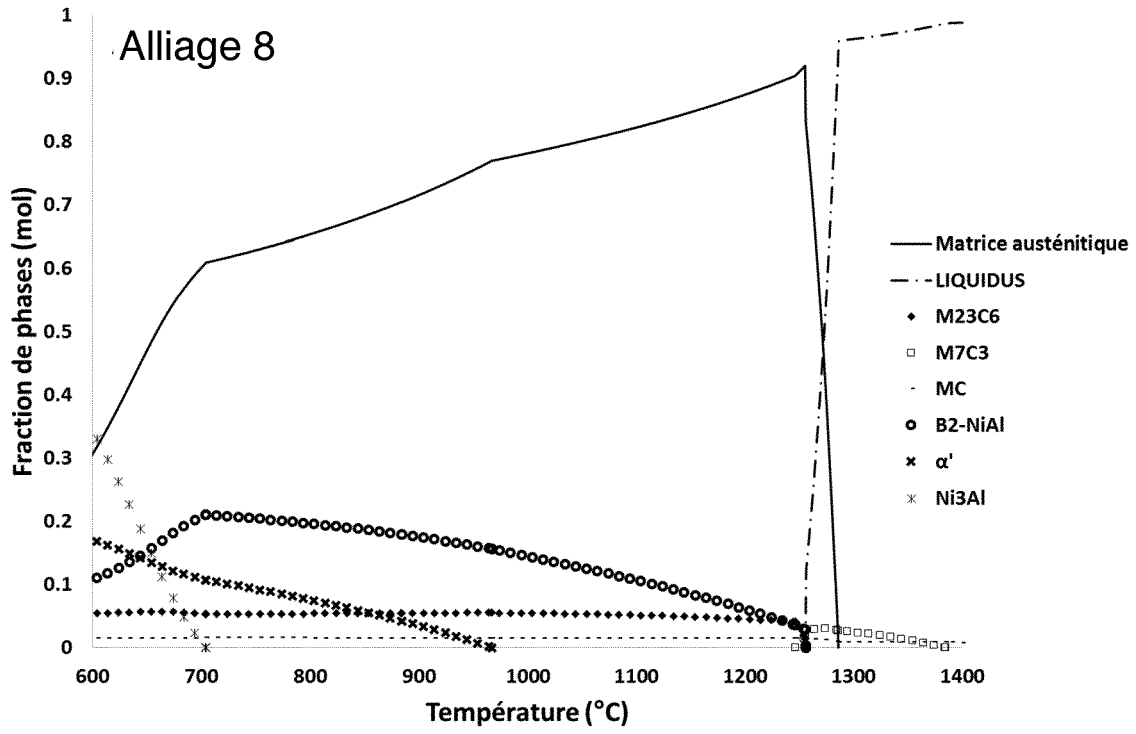


FIG. 1d

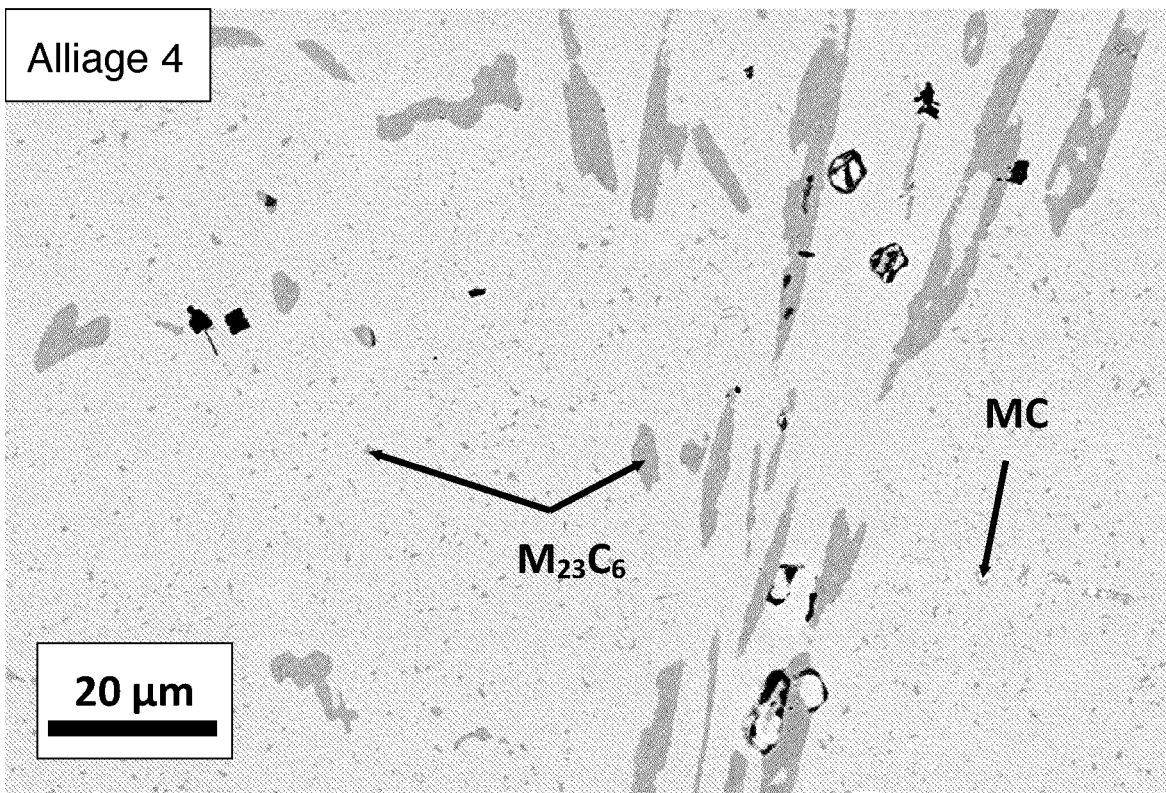


FIG. 2a

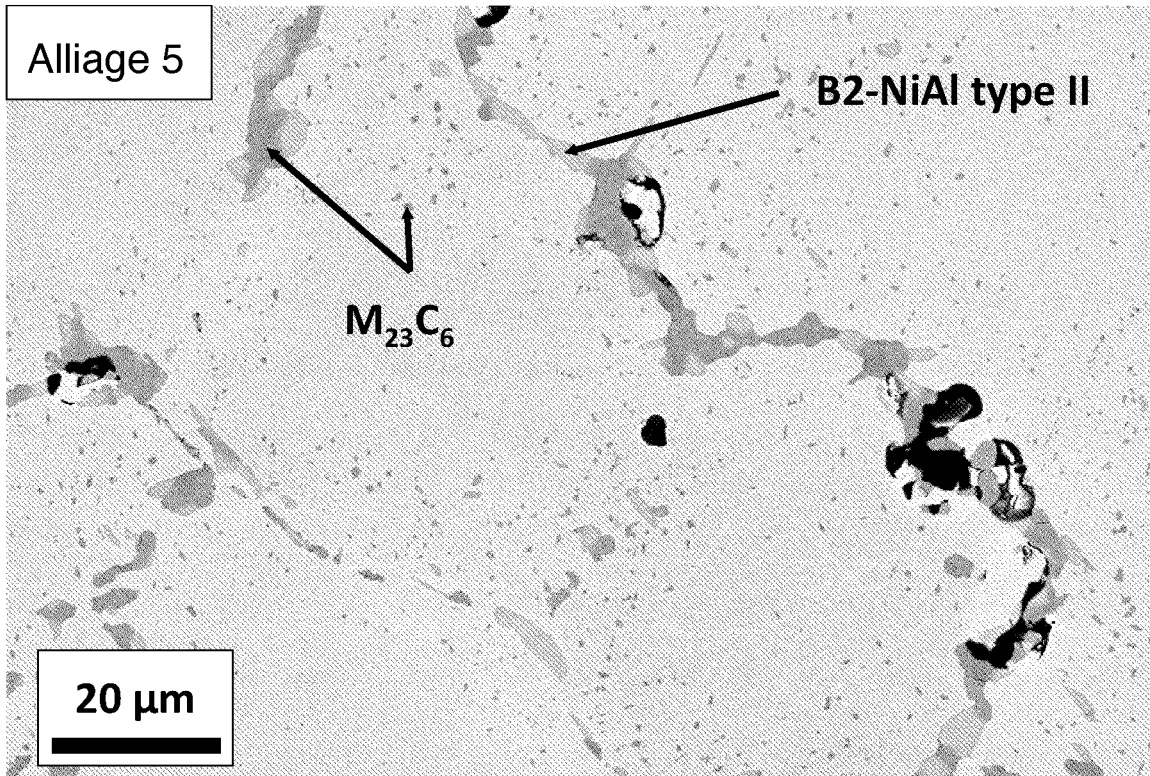


FIG. 2b

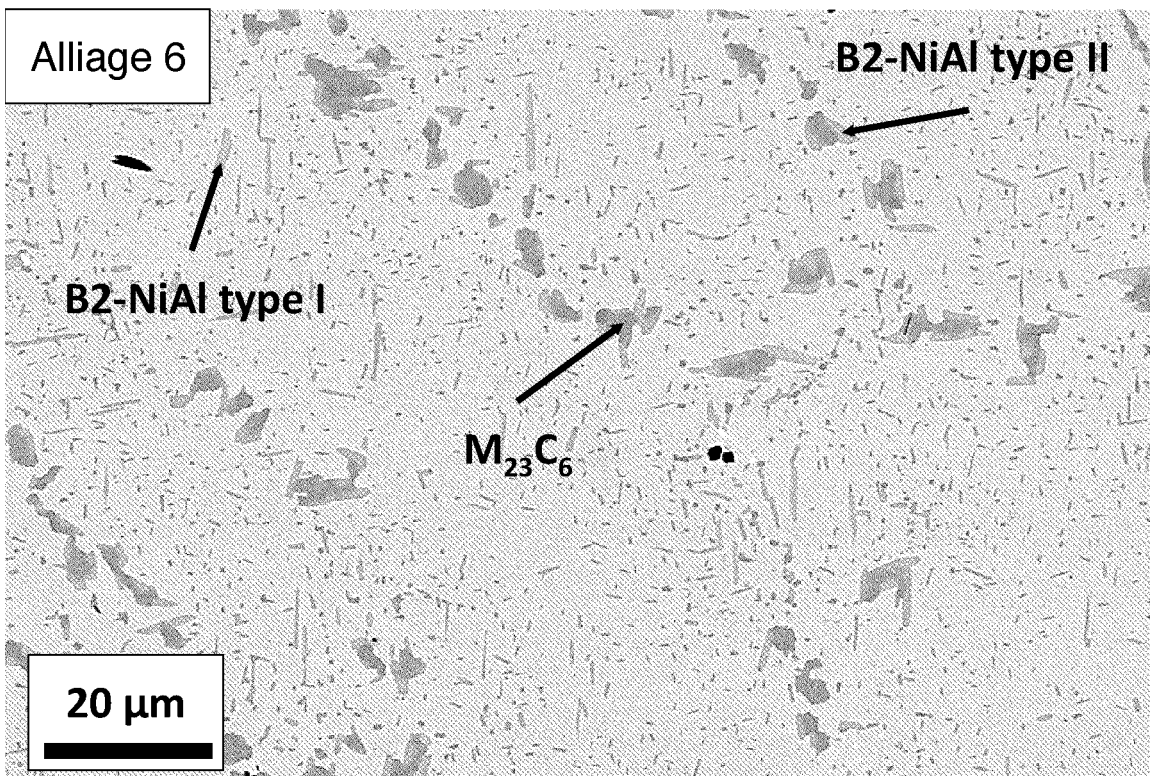


FIG. 2c

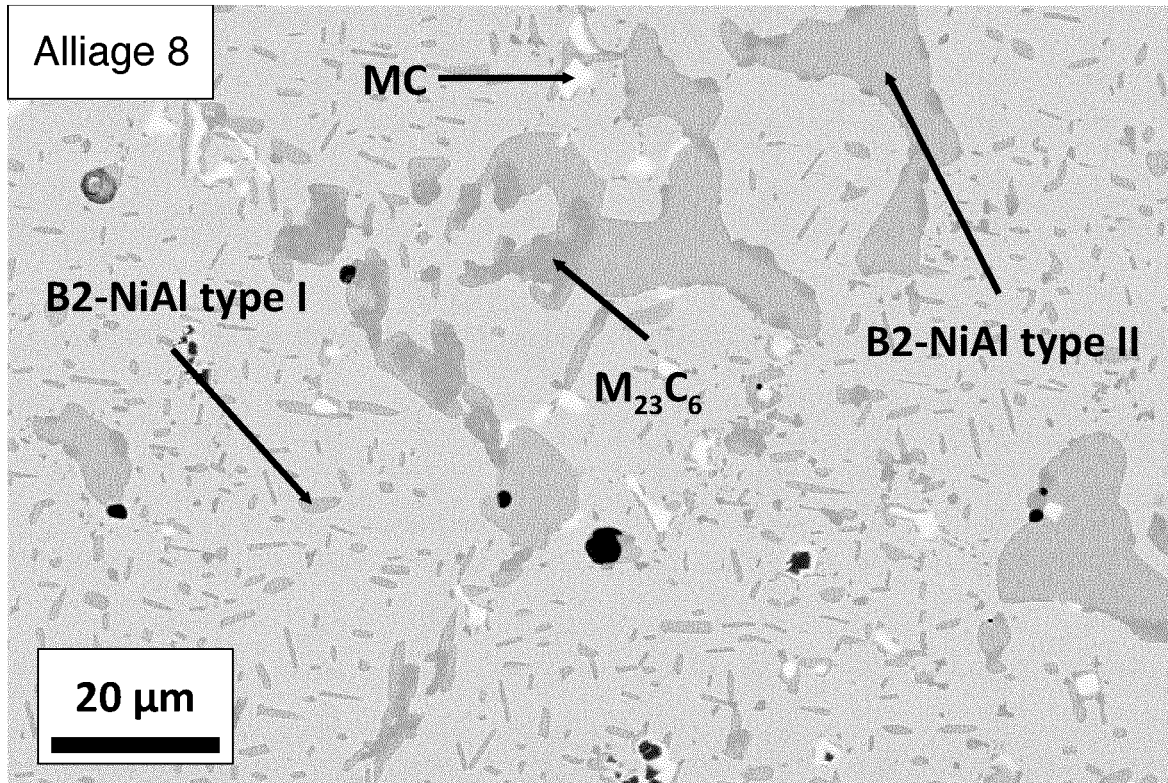


FIG. 2d

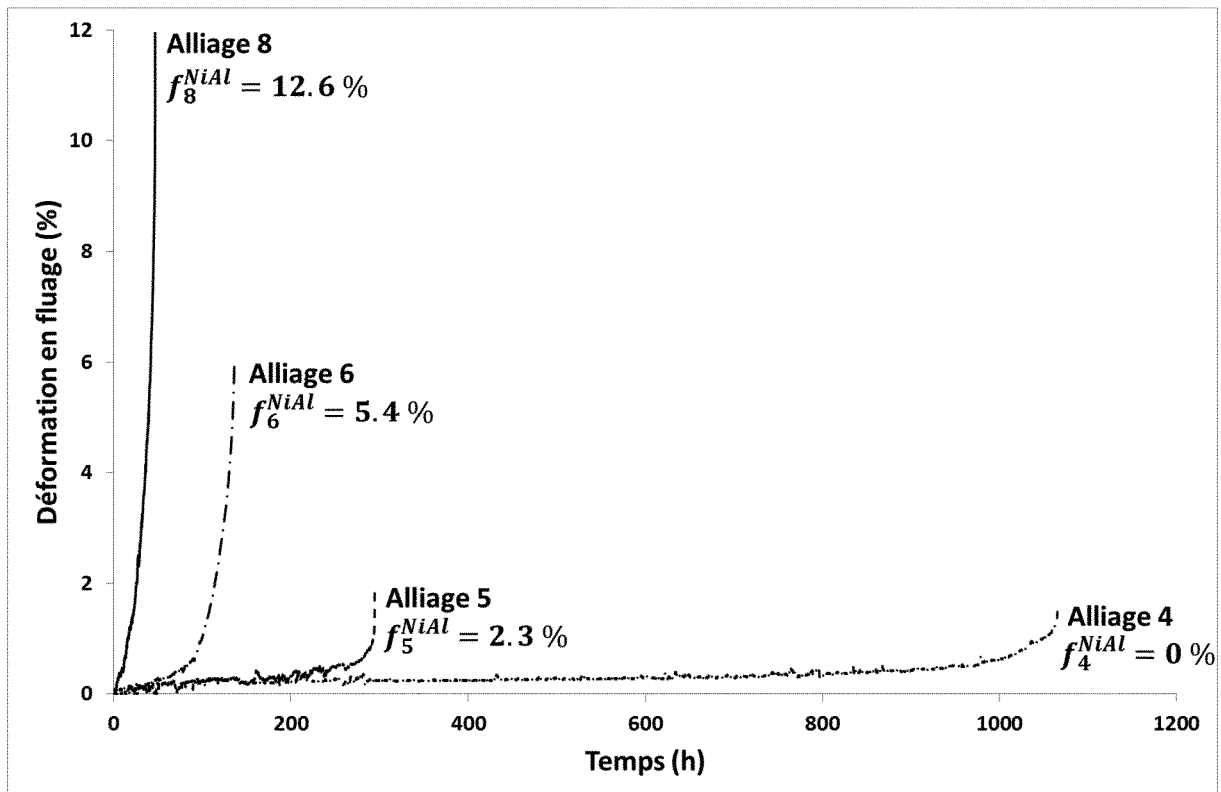


FIG.3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 3 330 390 A1 (SCHMIDT CLEMENS GMBH & CO
KG [DE]) 6 juin 2018 (2018-06-06)

EP 3 239 311 A1 (KUBOTA KK [JP])
1 novembre 2017 (2017-11-01)

US 4 248 629 A (PONS FERNAND ET AL)
3 février 1981 (1981-02-03)

WO 2004/042101 A2 (FLAHAUT DOMINIQUE [GB])
21 mai 2004 (2004-05-21)

FR 2 333 870 A1 (POMPEY ACIERIES [FR])
1 juillet 1977 (1977-07-01)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT