

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/129993 A1

(43) Date de la publication internationale
23 juin 2022 (23.06.2022)

(51) Classification internationale des brevets :

C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C22C 38/46 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01) C22C 38/52 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)

(72) Inventeurs : **ALLION, Audrey** ; 51 rue Boileau, 59160 Lomme (FR). **DELACROIX, Jessica** ; 163 Place du Maréchal Joffre, 62400 Bethune (FR). **PETIT, Bertrand** ; 17 rue Jean-Jaurès, 62260 Auchel (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2020/062043

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2020 (16.12.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(71) Déposant : **APERAM** [LU/LU] ; 12C rue Guillaume Kroll, 1882 Luxembourg (LU).

(74) Mandataire : **BLOT, Philippe** et al. ; LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, 75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL, PLATES FOR HEAT EXCHANGERS, AND CHIMNEY DUCTS MADE WITH THIS STEEL

(54) Titre : ACIER INOXYDABLE AUSTÉNITIQUE, PLAQUES POUR ÉCHANGEURS DE CHALEURS, ET CONDUITS DE CHEMINÉE, RÉALISÉS AVEC CET ACIER

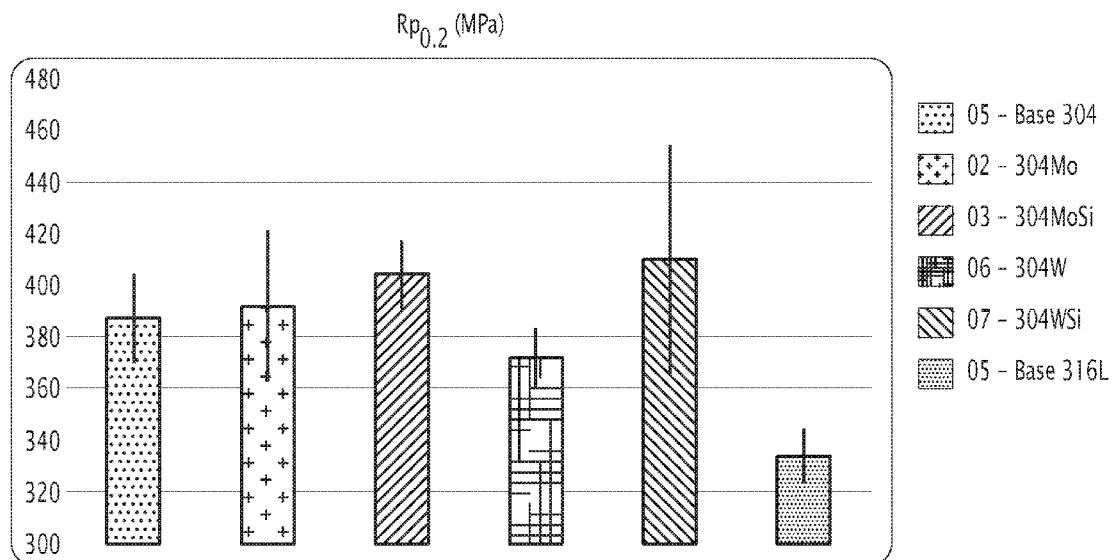


FIG.1

(57) Abstract: Disclosed is an austenitic stainless steel characterized in that the composition thereof, in weight percentages, consists of: traces \leq C \leq 0.03%; 1.0% \leq Mn \leq 2.0%; 0.8% \leq Si \leq 2.0%; preferably 1.0% \leq Si \leq 1.5%; traces \leq Al \leq 0.06%; traces \leq P \leq 0.045%; traces \leq S \leq 0.015%; 8.0% \leq Ni \leq 12.0%; 17.5% \leq Cr \leq 20.0%; 0.4% \leq Mo \leq 0.8%; traces \leq Sn \leq 0.05%; traces \leq Nb \leq 0.08%; traces \leq V \leq 0.15%; traces \leq Ti \leq 0.08%; traces \leq Zr \leq 0.08%; traces \leq Co \leq 1.0%; traces \leq B \leq 0.01%; traces \leq W + Mo \leq 0.8%; traces \leq Pb \leq 0.03%; traces \leq N \leq 0.1%; traces \leq O \leq 0.01%; the remainder being iron and impurities resulting from the preparation. Also disclosed are plates for heat exchangers, and chimney ducts, made with this steel.



WO 2022/129993 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
 - en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.
-

(57) Abrégé : Acier inoxydable austénitique, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux, consiste en : traces \leq C \leq 0,03%; $1,0\% \leq$ Mn \leq 2,0%; $0,8\% \leq$ Si \leq 2,0%; de préférence $1,0\% \leq$ Si \leq 1,5%; traces \leq Al \leq 0,06%; traces \leq P \leq 0,045%; traces \leq S \leq 0,015%; $8,0\% \leq$ Ni \leq 12,0%; $17,5\% \leq$ Cr \leq 20,0%; $0,4\% \leq$ Mo \leq 0,8%; traces \leq Sn \leq 0,05%; traces \leq Nb \leq 0,08%; traces \leq V \leq 0,15%; traces \leq Ti \leq 0,08%; traces \leq Zr \leq 0,08%; traces \leq Co \leq 1,0%; traces \leq B \leq 0,01%; traces \leq W + Mo \leq 0,8%; traces \leq Pb \leq 0,03%; traces \leq N \leq 0,1%; traces \leq O \leq 0,01%; le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Plaques pour échangeurs de chaleurs, et conduits de cheminée, réalisés avec cet acier.

Acier inoxydable austénitique, plaques pour échangeurs de chaleurs, et conduits de cheminée, réalisés avec cet acier

La présente invention concerne le domaine des aciers inoxydables austénitiques. Plus particulièrement, elle vise des aciers inoxydables austénitiques présentant un bon compromis entre une résistance élevée aux différents types de corrosion, une bonne aptitude à la mise en forme et un coût modéré obtenu en limitant autant que possible la présence d'éléments d'alliage onéreux comme Ni et Mo.

Des applications privilégiées, mais non exclusives, en seraient la fabrication de plaques pour échangeurs de chaleur, ou d'éléments de conduits de cheminée, qui nécessitent à la fois cette excellente résistance à la corrosion, en particulier à des températures supérieures à l'ambiante, et une bonne formabilité.

Parmi les nuances d'aciers inoxydables austénitiques les plus couramment utilisées figure celle dite X5CrNi189 (1.4301) selon la norme EN10088-2 dont la composition normalisée est donnée en pourcentages pondéraux comme le seront toutes les teneurs en éléments chimiques données dans ce texte : $C \leq 0,07\%$; $Si \leq 1,0\%$; $Mn \leq 2,0\%$; $P \leq 0,045\%$; $S \leq 0,015\%$; $N \leq 0,11\%$; $Cr = 17-19,5\%$; $Ni = 8-10,5\%$. Cette nuance est comparable à celle désignée par « 304 » selon la norme ASTM A240, à la différence près qu'elle limite le Si à 0,75% et le C à 0,08%.

Des additions de Nb ou de Ti, de l'ordre de 0,2% par exemple, peuvent contribuer à améliorer la résistance à la corrosion des soudures, en ce qu'elles conduisent à la formation de carbures de Nb ou de Ti au lieu de carbures de Cr, préservant ainsi la quantité de Cr en solution.

Une autre solution consiste à baisser le taux de carbone dans l'acier évitant ainsi au refroidissement la précipitation des carbures de chrome qui détériorent la résistance à la corrosion. La variante bas carbone de la nuance X5CrNi18-9 (1.4301) devient X2CrNi18-9 (1.4307) selon EN 10088-2, et le 304 devient « 304L » selon ASTM A240.

Ces nuances présentent de bonnes résistances à la corrosion, mais celles-ci peuvent s'avérer insuffisantes dans des milieux particulièrement agressifs, par exemple les milieux maritimes, et les milieux chlorés en général.

Dans de tels contextes où une résistance aux différents types de corrosion particulièrement élevée est recherchée, les nuances de type X5CrNiMo17-12-2 selon EN 10088-2 et « 316 » selon ASTM A240, et celles qui en dérivent, sont donc souvent préférées à la nuance X5CrNi189 (1.4301) et 304 selon les mêmes normes, respectivement.

La composition habituelle normalisée du X5CrNiMo17-12-2 est : $C \leq 0,07\%$; $Si \leq 1,0\%$; $Mn \leq 2,0\%$; $P \leq 0,045\%$; $S \leq 0,015\%$; $N \leq 0,1\%$; $Cr = 16,5-18,5\%$; $Mo = 2,0-$

2,5% ; Ni = 10-13%. Elle est comparable à celle de la nuance désignée par « 316 » dans la norme ASTM A240 à la différence près qu'elle limite le Si à 0,75%, le C à 0.08% et situe le chrome entre 16 et 18%. Par rapport à X5CrNi189 , on note un glissement de la gamme de teneurs en Cr vers des valeurs minimales et maximales un peu plus basses, une teneur en Ni qui, inversement, est le plus souvent supérieure, et surtout la présence notable de Mo.

Comme pour les nuances à 18% de chrome et 9% de nickel, des performances encore plus élevées en termes de résistance à la corrosion en milieu chloré sont obtenues avec la nuance X2CrNiMo17-12-2 de composition habituelle normalisée : C ≤ 0,03% ; Si ≤ 1,0% ; Mn ≤ 2,0% ; P ≤ 0,045% ; S ≤ 0,015% ; N ≤ 0.1% ; Cr = 16,5-18.5% ; Mo = 2-2.5% ; Ni = 10-13%. Elle se distingue donc de la nuance X5CrNiMo17-12-2 essentiellement par une teneur maximale en C plus basse qui contribue à lui procurer une résistance à la corrosion intergranulaire en milieu chloré encore meilleure que celle du X5CrNiMo17-12-2, du fait de la moindre possibilité de formation de carbures et carbonitrures de Cr. Elle est également plus aisément soudable. Cette nuance est comparable à celle désignée par « 316L » dans la norme ASTM A240.

Les nuances de type X5CrNiMo17-12-2 et leurs dérivés connus ont l'inconvénient d'être plus coûteux que les nuances X5CrNiMo17-12-2, du fait de leurs plus fortes teneurs en Ni et de la présence notable de Mo. Egalement, l'extraction de ces éléments à partir de leur minerai est dommageable à l'environnement. Il serait donc intéressant de leur trouver des substituts convenables présentant une moindre teneur en éléments d'alliage coûteux et au fort impact écologique. C'est le but de la présente invention.

A cet effet l'invention a pour objet, acier inoxydable austénitique, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux, consiste en :

- traces ≤ C ≤ 0,03% ;
- 1,0% ≤ Mn ≤ 2,0% ;
- 0,8% ≤ Si ≤ 2,0% ; de préférence 1,0% ≤ Si ≤ 1,5% ;
- traces ≤ Al ≤ 0,06% ; de préférence traces ≤ Al ≤ 0,01% ;
- traces ≤ P ≤ 0,045% ;
- traces ≤ S ≤ 0,015% ;
- 8,0% ≤ Ni ≤ 12,0% ; de préférence 9,45% ≤ Ni ≤ 10,0% ;
- 17,5% ≤ Cr ≤ 20,0% ;
- 0,4% ≤ Mo ≤ 0,8% ; de préférence 0,5% ≤ Mo ≤ 0,6% ;
- traces ≤ Sn ≤ 0,05% ;
- traces ≤ Nb ≤ 0,08% ;
- traces ≤ V ≤ 0,15% ;

- traces \leq Ti \leq 0,08% ;
- traces \leq Zr \leq 0,08% ;
- traces \leq Co \leq 1,0% ;
- traces \leq B \leq 0,01% ;
- 5 - traces \leq W + Mo \leq 0,8% ;
- traces \leq Pb \leq 0,03% ;
- traces \leq N \leq 0,1% ;
- traces \leq O \leq 0,01% ;

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

10 Sa taille de grain moyenne peut être comprise entre 11 et 6 ASTM.

L'invention a également pour objet une plaque pour échangeur de chaleur, caractérisé en ce qu'elle est réalisée en cet acier inoxydable austénitique.

L'invention a également pour objet un élément d'un conduit de cheminée, caractérisé en ce qu'il est réalisé en cet acier inoxydable austénitique.

15 Comme on l'aura compris, l'invention est fondée sur une modification de la composition de la nuance classique X2CrNi18-9 par des additions soigneusement équilibrées de Mo et de Si, la teneur en Mo restant relativement peu élevée. Ces additions tendent à rapprocher l'acier de la composition du X2CrNiMo17-12-2, du fait de la présence de Mo. Mais elles ne correspondent pas à une variante de cette nuance qui
20 aurait été connue jusqu'ici, ou qui aurait été évidente, notamment du fait que la présence de Mo reste relativement modérée. Cette modification n'est ainsi pas pénalisante économiquement, et est néanmoins suffisante pour, en combinaison avec la teneur en Si pouvant être plus élevée que dans les X2CrNi18-9 et X2CrNiMo17-12-2, conserver à la fois des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion au moins aussi bonnes que
25 celles des CrNiMo17-12-2. Ces propriétés sont bien adaptées aux utilisations réclamant à la fois une résistance élevée aux différents types de corrosion et une bonne formabilité permettant la réalisation de pièces de faible épaisseur et de pièces de formes complexes, comme par exemple les éléments d'échangeurs de chaleur ou les conduits de cheminée.

Les inventeurs ont conclu que la composition d'acier suivante, exprimée en %
30 pondéraux, était la mieux à même de résoudre les problèmes précités en termes de coût matières, de propriétés mécaniques et de performances en corrosion.

La teneur en C est comprise entre des traces et 0,030%. Cet élément est un élément fortement gammagène (austénitisant), et une teneur excessive en C conduirait à devoir la compenser par l'ajout d'éléments alphagènes (ferritisants) onéreux comme le Cr
35 ou Mo. De plus, C est grandement défavorable à la teneur à la corrosion intergranulaire et réduit fortement la soudabilité de la nuance.

La teneur en Mn est comprise entre 1,0% et 2,0%. Mn assure la stabilité de l'austénite en réduisant sa propension à se transformer en martensite, sous contrainte ou thermiquement, et accroît par conséquent sa capacité de déformation et réduit son écouvissabilité, ce qui est grandement apprécié lors de l'emboutissage de plaques d'échangeurs de chaleur. Cependant, à teneur élevée il a tendance à réduire la résistance à la corrosion de la nuance, et sa teneur doit être limitée ici à 2,0%.

La teneur en P est au plus de 0,045%.

La teneur en S est d'au plus 0,015%.

Le S et le P sont des éléments extrêmement néfastes pour la tenue à la corrosion des nuances inoxydables et réduisent également fortement leur résistance mécanique et leur capacité de déformation à chaud. Leurs teneurs doivent être préférentiellement aussi basses que possible, et en tout cas inférieures ou égales aux limites citées.

La teneur en Si est comprise entre 0,8% et 2,0%, et de préférence entre 1,0% et 1,5%. Cet élément permet, selon l'invention, lorsqu'il est associé avec une teneur modérée en Mo, d'augmenter significativement la résistance à la corrosion de la nuance. C'est aussi un élément alphasagène (ferritisant) important, et sa teneur doit être limitée à 2%, sinon on déséquilibrerait la nuance et on devrait compenser la teneur élevée en Si par la présence d'un élément gammagène, onéreux comme Ni ou néfaste comme C.

Egalement, le fait de diminuer la teneur en Mo par rapport aux nuances utilisées précédemment, en le remplaçant par du Si, permet de diminuer l'impact écologique de l'obtention des matières premières nécessaires.

La teneur en Al est comprise entre des traces résultant de l'élaboration et 0,06%. Cet élément peut être utilisé par les sidérurgistes comme désoxydant. Mais s'il est mal contrôlé, il peut affecter la propreté inclusionnaire de l'acier, et particulièrement l'aspect final de la surface du produit. C'est également un élément alphasagène dont la présence excessive nécessiterait d'être compensée par un élément gammagène onéreux comme le Ni ou néfaste aux propriétés de résistance à la corrosion comme C. Il est donc important d'en limiter la teneur à au plus 0,06%, et de préférence à au plus 0,01%.

Le Ni est un élément gammagène puissant et accroît la déformabilité et la résilience des nuances d'acier considérées. Cependant, il est aussi relativement cher et sa teneur doit amener à un équilibre entre la stabilité métallurgique de la nuance et son coût. Ainsi une teneur trop basse en Ni (inférieure à 8,0%) conduirait à une nuance instable avec la formation de martensite lors de la déformation amenant une augmentation importante de la résistance mécanique (écrouissage) et une baisse de l'allongement à la rupture. Cependant, une teneur trop élevée conduirait à une nuance

non compétitive économiquement. Selon l'invention, la teneur en Ni est comprise entre 8,0% et 12,0%, de préférence entre 9,45% et 10,0%.

5 Cr est l'élément fondamental pour la réalisation d'un acier inoxydable. Sa teneur confère à l'acier l'essentiel de sa résistance à la corrosion. Pour les applications visées par l'invention et pour attribuer à l'acier son état métallurgique austénitique, il est nécessaire que le Cr soit compris entre 17,5% et 20,0%.

10 La teneur en Mo est comprise entre 0,4% et 0,8% et de préférence entre 0,5% et 0,6%. Le Mo est un élément permettant l'augmentation de la résistance à la corrosion par le renforcement du film passif qui se forme spontanément à la surface d'un acier inoxydable. Selon l'invention, l'ajout de Mo, soigneusement ajusté et associé à une gamme précise de teneurs en Si, permet d'augmenter significativement les propriétés de résistance à la corrosion d'un acier austénitique sans devoir en accroître la teneur en Mo jusqu'à des niveaux tels que ceux présents dans la nuance X2CrNiMo17-12-2. La teneur en Mo requise par l'invention doit aussi tenir compte de la possible présence de W, 15 comme on le dira plus loin.

La teneur en Sn est limitée entre des traces résultant de l'élaboration et 0,05%, Sn réduisant fortement la forgeabilité à chaud.

20 Les teneurs en Nb, Zr et Ti sont comprises entre des traces résultant de l'élaboration et 0,08%. Ces éléments stabilisants vis-à-vis de la corrosion intergranulaire ne sont, ici, pas nécessaires du fait de la basse teneur en C qui est imposée selon l'invention.

La teneur en V est comprise entre des traces résultant de l'élaboration et 0,15%. V permet d'augmenter la solubilité de N dans l'austénite à haute température, et peut être ajouté modérément à la nuance afin d'éviter toute précipitation de nitrures de chrome.

25 La teneur en Co est comprise entre des traces résultant de l'élaboration et 1,0%. Bien que le Co soit un élément gammagène qui, de ce fait, pourrait avoir des avantages métallurgiques, il est excessivement cher et doit être limité à 1,0% afin de ne pas dégrader drastiquement le coût de la nuance.

30 B est reconnu pour augmenter la forgeabilité et le fluage des aciers. Sa teneur est comprise entre des traces résultant de l'élaboration et 0,01%.

35 W est décrit dans la littérature scientifique comme permettant d'accroître la résistance à la corrosion de la nuance dans des proportions équivalentes à celles du Mo. Cependant c'est un élément excessivement cher dont la présence significative augmenterait drastiquement le coût de la nuance. Il doit donc être restreint à une valeur maximale dépendant de la proportion de Mo et respectant la loi $Mo + W \leq 0.8\%$, et de préférence réduit à l'état de traces issues de l'élaboration.

La teneur en Pb est comprise entre des traces résultant de l'élaboration et 0,03%.

La teneur en N est comprise entre des traces et 0,1% (1000 ppm).

La teneur en O est comprise entre des traces et 0,01%, et de préférence limitée à une teneur aussi basse que possible, afin de respecter une propreté inclusionnaire en adéquation avec les principales applications visées.

Les éléments non cités ne sont présents qu'à l'état de traces résultant de l'élaboration. Ce terme de « traces » doit, de manière générale, être compris comme signifiant que ces éléments ne sont pas ajoutés volontairement au cours de l'élaboration, ou que (ce qui peut être le cas de l'Al et d'autres éléments désoxydants comme Zr), ils sont ensuite éliminés, par exemple par décantation des inclusions non-métalliques qu'ils ont formées, et ne se retrouvent que de façon très marginale dans l'acier final.

Il doit être entendu que les gammes préférentielles portant sur différents éléments, données dans la définition de l'acier selon l'invention, sont indépendantes les unes des autres. Autrement dit, il demeurerait conforme à l'invention que la composition de l'acier se situe, pour certains éléments, dans leur gamme la plus générale définie plus haut, et pour d'autres éléments dans leur gamme préférentielle.

La taille de grain moyenne peut être comprise entre 11 et 6 ASTM. La taille de 6 ASTM est préférée pour des applications dans lesquelles des géométries complexes, comme les plaques d'échangeur, doivent être réalisées par emboutissage, et la taille de 11 ASTM est préférée dans les cas où l'échangeur est brasé ou soudé par diffusion à de hautes températures. Cela permet d'assurer une tenue mécanique de l'échangeur, après l'opération d'assemblage, qui est en adéquation avec les pressions importantes supportées en service.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- La figure 1 qui montre la limite élastique conventionnelle $R_{p0,2}$ mesurée sur une première série de différents échantillons testés ;
- La figure 2 qui montre la résistance à la traction R_m mesurée sur une première série de différents échantillons testés ;
- La figure 3 qui montre l'allongement à la rupture $A\%$ mesuré sur une première série de différents échantillons testés ;
- La figure 4 qui montre le potentiel de corrosion par piqûration E_{pit} de différents aciers testés, mesurés dans un milieu NaCl 0,02M à 23°C ;
- La figure 5 qui montre les tailles de grains de divers aciers testés pour deux températures de recuit différentes ;

- La figure 6 qui montre les résultats de mesure de la limite élastique conventionnelle $R_{p0,2}$ pour ces mêmes aciers ;
- La figure 7 qui montre les résultats de mesure de la résistance à la traction R_m pour ces mêmes aciers ;
- 5 - La figure 8 qui montre les résultats de mesure de l'allongement à la rupture $A\%$ pour ces mêmes aciers ;
- La figure 9 qui montre la limite élastique conventionnelle $R_{p0,2}$ mesurée lors d'essais de traction dans trois directions sur deux de ces aciers ;
- La figure 10 qui montre les résultats de mesure de la résistance à la traction R_m dans trois directions sur deux de ces aciers ;
- 10 - La figure 11 qui montre les résultats de mesure de l'allongement à la rupture $A\%$ dans trois directions sur deux de ces aciers ;
- Les figures 12 et 13 qui montrent, respectivement pour un acier de référence et pour un acier selon l'invention, leur rapport d'emboutissage limite LDR ;
- 15 - La figure 14 qui montre, pour deux aciers selon l'invention et un acier de référence, l'influence de la salinité et la température d'une solution aqueuse de NaCl sur la résistance à la corrosion par piqûration ;
- La figure 15 qui montre, pour divers aciers testés, l'influence du PREN sur la résistance à la corrosion par piqûration ;
- 20 - La figure 16 qui montre, pour deux aciers selon l'invention et un acier de référence, les courbes intensité-tension permettant d'apprécier la sensibilité de ces aciers à la corrosion uniforme ;
- La figure 17 qui montre, pour deux aciers selon l'invention et trois aciers de référence, les résultats d'essais d'évaporation goutte à goutte permettant d'évaluer leur résistance à la corrosion sous contrainte ;
- 25 - La figure 18 qui montre les résultats de mesures du pH de dépassivation pour un acier selon l'invention et trois aciers de référence ;

On a d'abord réalisé des essais comparatifs sur des aciers de compositions variées, afin de trouver le juste équilibre entre les teneurs des différents éléments Si, Mo, W, Cu qui étaient a priori susceptibles d'intervenir favorablement sur la résistance à la corrosion de la nuance X2CrNi18-9 classique, par leur noblesse ou leur stœchiométrie, seuls ou en combinaison. Ils ont permis de discriminer les influences respectives de tous ces éléments chimiques sur diverses propriétés de cette nuance, comme sa forgeabilité à chaud, la stabilité de l'austénite, sa résistance à la corrosion etc... On a également incorporé aux essais un X2CrNiMo17-12-2 classique à titre de comparaison, et un X2CrNiMo17-12-2 enrichi en Si qui pouvait apparaître, à première vue, comme une

30

35

solution possible à une amélioration des propriétés de cette nuance de base, en conjonction avec la présence de 2,0% de Mo.

Les différentes compositions testées sont résumées dans le tableau 1, exprimées en % pondéraux. Il doit être compris que les éléments non cités dans le tableau (comme dans les autres tableaux de ce texte décrivant des compositions d'aciers) ne sont présents que sous forme de traces résultant de l'élaboration, sans influence métallurgique.

Les désignations données aux différentes nuances dans le tableau 1 ne sont pas normalisées ; elles ne s'appliquent que dans le cadre précis du présent texte et il faut les comprendre comme correspondant à un acier X5CrNi18-9, dans les cas de référence au 304 ou X2CrNiMo17-12-2 dans les cas de référence au 316L auquel on a ajouté de façon significative le ou les éléments cités dans la désignation et qui le mettent en dehors des normes régissant les compositions du X5CrNi18-9 ou du X2CrNiMo17-12-2.

Exemple	Désignation	C ppm	Mn %	P %	S ppm	Si %	Ni %	Cr %	Cu %	Mo %	W %	N ppm
1	Base 304	573	0.99	0.003	9	0.27	9.48	17.81	0.30	0.15	traces	389
2	304Mo	560	0.98	0.003	8	0.28	9.48	17.84	0.29	0.48	traces	412
3	304MoSi	566	0.97	0.003	7	1.34	9.49	17.80	0.30	0.50	traces	488
4	304MoSiCu	573	0.97	0.003	7	1.34	9.47	17.80	1.99	0.50	traces	621
5	Base 304	551	0.98	0.003	6	0.30	9.47	17.84	0.30	0.15	0,008	428
6	304W	539	0.97	0.003	6	0.29	9.48	17.57	0.30	0.15	0,35	421
7	304WSi	532	0.96	0.003	6	1.42	9.52	17.49	0.30	0.15	0,46	422
8	304WSiCu	508	0.96	0.003	5	1.42	9.51	17.53	2.00	0.15	0,45	428
9	Base 316L	211	1.27	0.003	9	0.37	10.79	16.42	0.29	1.98	traces	477
10	316LSi	229	1.26	0.003	7	1.35	10.82	16.39	0.29	1.98	traces	611

Tableau 1 – Compositions chimiques de nuances visant à mettre l'invention en évidence

Des coulées d'aciers présentant les compositions citées dans le tableau 1 ont été réalisées. Des petits lingots ont été obtenus, et on en a extrait des échantillons de 40 mm d'épaisseur, qui ont ensuite été laminés à chaud à 1150°C jusqu'à une épaisseur de 4 mm, puis recuits à 1140-1120°C et décapés. Ils ont été ensuite laminés à froid jusqu'à une épaisseur de 1,5 mm, recuits à 1140-1120°C, puis refroidis à l'air pulsé et décapés.

Ce mode de préparation est tout à fait classique pour des aciers inoxydables austénitiques des types auxquels l'invention vise à se substituer, notamment pour les applications privilégiées envisagées que l'on a citées.

Il en est ressorti les conclusions suivantes :

Les tailles de grains moyennes des nuances de 304 et de leurs dérivés sont de 9,3 à 11,2 ASTM, comme on le voit dans le tableau 2, les 304 ordinaires ayant les tailles de grains moyennes les plus faibles (on rappelle qu'une taille de grain faible correspond à une valeur ASTM élevée). Les additions de Si, et surtout de Mo ou de W, contribuent à augmenter la taille moyenne du grain. La nuance 316L présente une taille de grain moyenne de 9 ASTM ; la présence de 1.35% de Si au lieu de 0.37%, toutes choses étant sensiblement égales par ailleurs, augmente légèrement la taille de grain moyenne (8,7 ASTM).

Exemple	Désignation	Taille de grain ASTM
1	Base 304	11,2
2	304Mo	9,5
3	304MoSi	9,9
4	304MoSiCu	9,3
5	Base 304	10,8
6	304W	9,4
7	304WSi	10,2
8	304WSiCu	9,2
9	Base 316L	9,0
10	316LSi	8,7

Tableau 2 – Tailles de grain obtenues après laminage à froid et recuit pour une même épaisseur de 1,5 mm.

Concernant les propriétés mécaniques représentatives de la capacité de l'acier à être mis en forme, à savoir la limite élastique conventionnelle $R_{p0,2}$, la résistance à la traction R_m et l'allongement à la rupture A , les constatations suivantes ont été faites, comme on le voit sur les figures 1 à 3.

L'addition de Mo seul au 304 dans les proportions testées n'a pas d'influence significative. La limite élastique et la résistance à la traction demeurent plus élevées que celles du 316L. Celui-ci présente un allongement à la rupture légèrement supérieur à celui du 304 et de ses dérivés enrichis en Mo et Si étudiés.

Le W ajouté seul a plutôt tendance à réduire ces propriétés.

C'est surtout l'addition de Si, conjuguée à celle de Mo dans les proportions examinées, qui a l'influence la plus significative, en particulier sur l'allongement à la rupture.

Concernant la résistance à la corrosion par piqûres exprimée sur la figure 4 par le potentiel de piqûration $E_{pit_{0.1}}$ dans un milieu à 0.02M NaCl à 23°C, les 316L classiques présentent toujours une meilleure résistance que les 304. Toutefois, on remarque qu'à la fois pour le 304 et le 316L, l'addition de 1,3% à 1,4% environ de Si dans les 304 permet d'augmenter significativement le potentiel de piqûration. Les meilleurs résultats de ces essais sont ceux des 304 auxquels ont été ajoutés 0,5% de Mo et 1,3% de Si et qui contiennent 17,4 à 17,8% de Cr. Ils sont mêmes meilleurs que ceux obtenus sur un 316L à 1,98% de Mo et 16,4% de Cr, auquel on aurait ajouté 1,35% de Si.

W n'a, lui, pas d'effet sensible sur le potentiel de piqûration. Selon ces essais, son effet se distingue donc pleinement de celui du Mo.

L'addition de Cu est néfaste, puisqu'elle diminue le potentiel de piqûration, toutes choses étant égales par ailleurs.

Il semble alors que le taux de Cr plus élevé des nuances 304, et son association à une teneur en Mo modérée et une teneur en Si supérieure à 1%, permettent d'accroître de façon significative la tenue à la corrosion par piqûre des aciers inoxydables austénitiques.

Concernant la corrosion caverneuse, la corrosion uniforme et la corrosion sous contrainte, là encore l'addition de 0,5% de Mo, avec ou sans Si supplémentaire, s'avère bénéfique et permet d'obtenir des performances comparables à celles du 316L.

Ces essais préliminaires à ceux ayant abouti à la présente invention ont donc suggéré que la solution consistant à ajouter un peu de Mo ou un peu de Mo et du Si à un acier de type 304 classique pouvait constituer, en termes de résistance aux différents types de corrosion, de propriétés mécaniques et de coût, une bonne alternative à l'utilisation d'aciers de type 316 ou 316L, plus riches en Ni et en Mo que la présente invention et, donc, sensiblement plus coûteux, ayant une empreinte écologique plus marquée et dont l'aptitude à la mise en forme n'est pas toujours optimale pour les applications visées.

Toutefois, une addition de Si trop forte dans un tel 304 classique tendait à augmenter les propriétés mécaniques, dont la dureté à chaud, dans un sens défavorable à la formabilité du matériau. On a constaté que pour une teneur en Si de 1,35% associée à 0,5% de Mo, la température A4 qui marque la transformation de phase ferrite delta à l'austénite, était trop basse et conduisait, lors du laminage à chaud, à la formation de fissures sur les bords du produit. Une solution optimisée restait donc à trouver.

Un équilibrage de la composition qui permet d'obtenir une température A4 convenable, c'est-à-dire supérieure à la température de réchauffage avant laminage à chaud, est alors nécessaire afin d'assurer l'intégrité de l'acier lors du laminage à chaud, et

des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion sur produit fini compatibles avec les applications principalement envisagées pour cet acier : échangeurs de chaleur et conduits de cheminée.

A la lumière des essais précédents, il a été conclu qu'à cet effet, il était souhaitable, a priori, de réaliser les ajustements suivants par rapport à ces premières tentatives :

- se limiter à des teneurs en C significativement basses, pour limiter le risque de corrosion intergranulaire ;
- ne pas ajouter de Nb, au moins de façon significative, comme il s'agit d'un élément coûteux dont les avantages sur la résistance à la corrosion intergranulaire peuvent aussi être obtenus par l'abaissement de la teneur en C ;
- conserver des niveaux de Cr et Mo suffisants pour assurer la résistance à la corrosion recherchée ;
- minimiser l'ajout de Ni pour limiter le coût matières ;
- ajuster la teneur en N pour atteindre une bonne ductilité à chaud, nécessitant une température A4 adéquate; ajuster la teneur en Si pour augmenter la température A4 et diminuer la dureté, tout en conservant la synergie entre Mo et Si sur la résistance à la corrosion, qui a été observée lors des essais préliminaires que l'on a décrits.

A cet effet, on a coulé des lingots de 50 kg, dont les compositions figurent dans le tableau 3. Les exemples 11 à 14 sont selon l'invention, l'exemple 15 est le 316L de référence. Les exemples selon l'invention se distinguent les uns des autres très essentiellement sur leur teneur en Si, qui va de 1,3% à 1,0% environ. On notera que le Mo est uniformément fixé à 0,5% et que N a permis de compenser graduellement l'augmentation du Si.

Exemple	C %	Mn %	Si %	Ni %	Cr %	Cu %	Mo %	V %	Co %	N ppm	P %	S ppm	O ppm
11	0,022	0,97	1,32	9,57	17,93	0,30	0,50	0,084	0,2	991	0,027	8	63
12	0,022	0,97	1,22	9,58	17,98	0,31	0,50	0,085	0,2	815	0,027	8	47
13	0,024	0,96	1,12	9,53	17,99	0,30	0,50	0,085	0,2	692	0,027	8	51
14	0,023	0,96	1,02	9,59	17,95	0,30	0,50	0,085	0,2	662	0,027	7	62
15	0,020	1,24	0,39	10,06	16,56	0,31	2,04	0,085	0,2	558	0,025	8	69

Tableau 3 : Compositions d'exemples d'aciers ayant été coulés

On y a ensuite découpé des échantillons de 150 x 100 x 25 mm. Ils ont été laminés à chaud pour réduire leur épaisseur de 25 à 2,8 mm.

On a procédé ensuite à un premier recuit à 1100°C sans maintien, suivi d'un décapage, qui ont abouti à une recristallisation totale des échantillons et à une surface exempte d'oxyde.

Puis, un laminage à froid a été réalisé jusqu'à une épaisseur finale de 1 mm pour ces échantillons, qui est une épaisseur idéale pour s'assurer que les propriétés d'emboutissage requises pour les applications sont bien obtenues.

Des recuits finaux ont été effectués, à des températures de 1075°C et 1100°C pour atteindre diverses tailles de grain moyennes.

Comme on le voit sur la figure 5, les résultats obtenus en termes de taille de grain sont très peu différents d'un échantillon à l'autre pour une température de recuit donnée. Les aciers selon l'invention et le 316L se comportent de façon semblable. Un recuit à 1075°C conduit dans tous les cas à une taille de grain moyenne de l'ordre de 7,5 à 8 ASTM, et un recuit à 1100°C conduit dans tous les cas à une taille de grain moyenne de l'ordre de 8,5 à 9 ASTM sans que, dans le cas de l'invention, une influence de la teneur en Si soit clairement observée.

La taille de grain moyenne de l'acier influe beaucoup sur son comportement mécanique et notamment sur sa capacité d'emboutissage. Plus la taille de grain ASTM est faible, plus le matériau est déformable. Ainsi pour les applications visées, et notamment pour les plaques d'échangeurs où les géométries sont complexes, la flexibilité d'ajustement de la taille de grain entre 6 et 11 ASTM est un atout majeur pour établir un juste compromis entre la capacité de déformation nécessaire à l'emboutissage de la pièce et la résistance mécanique nécessaire à sa tenue en service.

On a aussi effectué des essais de traction dans la direction perpendiculaire à la direction de laminage DL (autrement dit, dans la direction transverse DT) sur les échantillons recuits aux deux températures précitées. Les résultats de ces essais sont reportés sur les figures 6 pour la limite élastique conventionnelle $R_{p0.2}$, 7 pour la résistance à la traction R_m et 8 pour l'allongement à la rupture $A\%$.

Il en ressort que :

- Concernant la limite élastique conventionnelle $R_{p0.2}$ et la résistance à la traction R_m , les aciers selon l'invention présentent des valeurs plus élevées, à taille de grain moyenne égale, que le 316L ; ces valeurs tendent à diminuer avec les teneurs en Si et N ; les aciers selon l'invention sont plus durs que le 316L, même si l'écart se réduit pour une teneur en Si de 1% environ ;

- L'allongement à la rupture est assez comparable pour tous les aciers selon l'invention et pour le 316L, à taille de grain moyenne identique, et elle varie assez peu lorsqu'on passe de 8 ASTM à 9 ASTM.

5 On a aussi réalisé des essais de traction dans trois directions sur ces deux mêmes exemples 14 et 15 : la direction de laminage DL, la direction transverse DT perpendiculaire à DL et la direction 45°, soit la bissectrice des deux autres directions. On rappelle que les essais des figures 6 à 8 ne concernaient que la direction DT.

10 Pour tous ces essais, on a conféré aux échantillons de 12,5 mm de long, 50 mm de large et d'épaisseur 1 mm testés, à l'aide d'un recuit final à 1080°C sans maintien, une taille de grain moyenne de 8,6 ASTM pour l'exemple 14 selon l'invention et 8,7 ASTM pour l'exemple 15 de référence en 316L. Les résultats de ces essais sur $R_{p0,2}$, R_m et $A\%$ sont respectivement visibles sur les figures 9, 10 et 11.

15 Concernant les $R_{p0,2}$ et R_m , les deux exemples se comportent sensiblement de la même façon, avec des écarts qui ne dépassent pas 10 MPa pour chaque direction de mesure. L'allongement à la rupture $A\%$ est légèrement plus élevé pour l'exemple 14 selon l'invention.

20 Si on calcule le coefficient d'isotropie planaire Δr des deux exemples à partir des courbes de traction selon les trois directions, on trouve qu'il est égal à -0,286 pour l'exemple 15 de 316L et à -0,229 pour l'exemple 14 selon l'invention. Les bonnes propriétés mécaniques de l'acier selon l'invention, en ce qu'elles présentent des résistances mécaniques importantes associées à de grandes déformations à rupture et une isotropie élevée, en font donc un bon substitut aux applications du 316L pour lesquelles ces propriétés sont importantes, comme l'est la résistance aux divers types de corrosion.

25 La formabilité d'une nuance peut utilement être caractérisée par la limite élastique, mais des essais complémentaires doivent être effectués pour en avoir une idée plus précise, notamment en vue d'un emboutissage. A cet effet, les exemples 14 et 15 ont été soumis à un test d'Erichsen et à un test d'emboutissage profond.

30 Le test d'Erichsen vise à obtenir l'indice d'Erichsen IE qui correspond à la profondeur de l'embouti avant l'apparition d'une fissure, selon une sollicitation équi-biaxiale.

On a utilisé un poinçon de diamètre constant 20 mm, une pression constante de maintien du flan de 1000 daN, du lubrifiant Molykote® étalé au pinceau, et une vitesse d'emboutissage constante de 5 mm/min. L'épaisseur de la tôle testée était de 1 mm.

35 L'exemple 14 selon l'invention se comporte légèrement mieux que l'exemple 15 de référence : l'IE de l'exemple 14 est de 12 mm, celui de l'exemple 15 est de 11,5 mm.

On a aussi examiné le rapport d'emboutissage limite (Limiting Drawing Ratio = LDR) et la sensibilité à la casse différée des exemples 14 et 15.

Le LDR correspond théoriquement au rapport β entre le diamètre maximal du flan avant la fissuration et le diamètre initial du poinçon

5 Les résultats sont visibles sur les figures 12 et 13. Les LDR sont très voisins pour les deux exemples : 2,22 pour l'exemple 14 selon l'invention (figure 13) et 2,17 pour l'exemple 15 de référence (figure 12). Le LDR de l'exemple d'acier selon l'invention est même légèrement meilleur que celui de l'acier 316L de référence.

10 Concernant la sensibilité à la casse différée, pour un rapport β de 2,12 aucune casse différée n'a été observée, sur les deux exemples 14 et 15, dans le cas d'un fini 2B (produit laminé à froid, recuit non brillant, décapé et skin-passé).

15 La déformation due au retour élastique après emboutissage a aussi été évaluée pour les deux exemples 14 et 15. On n'observe pas de différence notable sur leurs comportements respectifs, ce qui est cohérent avec la similitude de leurs limites élastiques.

On a aussi pratiqué des essais de résistance à la corrosion, sur les exemples 11 et 14 selon l'invention (respectivement à 1,3% et 1,0% de Si) et sur l'exemple de référence 15 en acier 316L.

20 Des essais électrochimiques ont été effectués sur des disques emboutis de 15 mm de diamètre, polis sous eau avec un papier SiC de grain 1200. Puis, ils ont été dégraissés dans un bain à ultrasons d'acétone/éthanol, rincés à l'eau distillée, et laissés à vieillir pendant 24 h à l'air ambiant.

25 Les essais de corrosion électrochimique ont été exécutés dans une solution d'eau distillée et de NaCl de qualité analytique, désaérée à l'azote et à l'hydrogène. Une électrode au calomel saturée (SCE) a été utilisée comme électrode de référence et une électrode de platine comme contre-électrode.

30 La résistance à la corrosion par piqûre est exprimée par le potentiel de corrosion par piqûration E_{pit} , mesuré en mV/SCE sur les échantillons 11, 14 et 15 du tableau 3 dans une solution désaérée de NaCl à pH de 6,6 en laissant l'échantillon à un potentiel libre pendant 15 min, puis en exécutant un balayage potentiodynamique à vitesse de balayage constante (100 mV/min) jusqu'à l'atteinte d'une intensité de 50 μA à laquelle le potentiel E_{pit} a été mesuré. Les expériences ont été menées dans des solutions de NaCl 0,02M et 0,5M, à 23°C et à 50°C. On a mesuré la probabilité de piqûration élémentaire P_i en cm^2 en fonction du potentiel de corrosion E_{pit} . Les résultats sont montrés sur la fig. 14.

35 Il s'avère que les trois échantillons présentent des résultats très proches les uns des autres, à conditions expérimentales identiques. En particulier, les passages d'une

solution de NaCl 0,02M à une solution de NaCl 0,5 M et d'une température de 23°C à une température de 50°C ont les mêmes influences quelle que soit la composition de l'échantillon considéré. La figure 14 traduit cette constatation, en montrant les potentiels moyens E_{pit} de corrosion par piqûration et leurs écart-types σ pour chaque échantillon, en fonction de la concentration de la solution en NaCl et de sa température.

Cela confirme l'effet positif d'une addition de Si sur la résistance à la corrosion par piqûration dans un acier inoxydable de type 304. Avec la présence de seulement 1,0% de Si, les résultats obtenus demeurent très comparables à ceux du 316L. Avec 1,3% de Si en conjonction avec 0,5% de Mo, la résistance à la corrosion par piqûration est même un peu améliorée pour les essais à 23°C, tout en restant équivalente à 50°C.

A titre de comparaison, des essais identiques ont été réalisés sur un acier inoxydable de type 304 classique issu de la production industrielle et de composition 18.1% Cr, 0.29% Cu, 1.12% Mn, 0.29% Mo, 8% Ni, 0.42% Si, 0.049% C, 0.052% N et le reste des éléments étant à l'état de traces, et sur un acier de type 316L de composition 17% Cr, 0.27% Cu, 1.44% Mn, 2.02% Mo, 10% Ni, 0.33% Si, 0.022% C, 0.035% N et le reste des éléments étant à l'état de traces. On a trouvé (figure 15) que pour ce 304 industriel et une solution 0,02M de NaCl, E_{pit} peut descendre jusqu'à 490 mV à 23°C et 390 mV à 50°C. Pour une solution 0,5M de NaCl, ces mêmes valeurs sont respectivement de 300 mV et 180 mV. Il y a donc une amélioration très significative de la résistance à la corrosion par piqûration dans le cas d'une addition de Mo et de Si selon l'invention, par rapport à un 304 habituel, et on parvient à des résultats compétitifs avec ceux obtenus sur le 316L, y compris à 50°C, avec, pourtant, un coût matières inférieur.

On a aussi pris en compte le PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) qui est une notion classique visant à prédire la sensibilité d'un acier inoxydable à la corrosion par piqûration. Le PREN peut être pris égal à $\%Cr + 3,3x\%Mo + 16x\%N$. On voit sur la figure 15 que, à PREN égal, on estime à environ 100 à 150 mV le gain sur $E_{pit0,1}$ procuré par l'addition de Mo et Si selon l'invention à un 304 classique, dans le cas d'une exposition au milieu NaCl 0,02M ou 0,5M à 23°C. Le gain est plus modéré pour les essais à 50°C (peu significatif à 23°C, 50 à 100 mV pour NaCl 0,5M) mais reste néanmoins intéressant pour les conditions les plus difficiles rencontrées lors des essais. Cela montre, au passage, que le PREN n'est pas, à lui seul, un critère suffisamment discriminant pour prédire très finement la sensibilité d'un acier inoxydable à la résistance à la corrosion.

Pour l'étude de la corrosion uniforme, on a d'abord enlevé la couche passive des trois échantillons 11, 14, 15 et de l'échantillon de 304 issu de la production industrielle dont la composition a été donnée plus tôt, par immersion dans une solution désaérée d'acide sulfurique 2M à un pH inférieur au pH de dépassivation (pH_d), pendant 15 min au

potentiel de repos V_{corr} . Des tests de polarisation potentiodynamique ont été effectués à une vitesse de balayage de 10 mV/min, de -750 mV/SCE à 1800 mV/SCE. Les courbes intensité/tension ont été déterminées. Elles sont présentées sur la figure 16.

Elles sont très similaires pour les trois échantillons. En particulier, il en ressort que le pic d'intensité I_{crit} , qui est d'autant plus élevé que la corrosion uniforme du métal est rapide, est sensiblement identique pour les trois échantillons testés : 0,25 mA/cm² pour l'échantillon à 1,3% de Si, 0,26 mA/cm² pour l'échantillon à 1,0% de Si et 0,20 mA/cm² pour l'échantillon de 316 et 0,23 mA/cm² pour l'échantillon de 304 issu de la production industrielle.

On en conclut que l'addition de 1,3% ou 1,0% de Si à un acier inoxydable AISI 304 comportant aussi 0,5% de Mo procure des résultats identiques en matière de résistance à la corrosion uniforme, et que celle-ci n'est pas sensiblement détériorée par rapport à celle d'un AISI 316L.

Concernant la résistance à la corrosion sous contrainte, celle-ci a été évaluée par un essai d'évaporation goutte à goutte selon la norme ISO 15324, à savoir :

- Utilisation d'une solution aqueuse de NaCl 0,1M à 23°C ;
- Projection sur la pièce de 10 gouttes/min avec une hauteur de chute de 1 cm ;
- Chauffage de l'échantillon de métal à 120°C pendant le goutte à goutte ;
- Cintrage en U de l'échantillon réalisé selon la norme ASTM G30 ;
- Imposition d'un fini miroir à la pièce.

On mesure lors de l'essai la durée au bout de laquelle une fissuration de l'échantillon est constatée. Trois essais sont réalisés pour chaque exemple de nuance. Leurs résultats sont visibles sur la figure 17.

Les échantillons 11 de 304 additivés de 0,5% de Mo et 1,3% de Si présentent une assez grande dispersion de leurs résultats d'essai : entre 46 et 172 h avant fissuration. Les échantillons 15 de 304 additivés de 0,5% de Mo et 1,0% de Si ont une dispersion plus réduite, entre 46 et 72 h. Les échantillons 16 de 316L présentent une fissuration au bout de 48 à 90 h.

On en conclut que, aux incertitudes expérimentales habituelles près, on ne constate pas de différence manifeste entre les aciers selon l'invention et le 316L, du point de vue de la résistance à la corrosion sous contrainte.

A titre de comparaison, des essais ont été réalisés sur des échantillons industriels d'acier AISI 304L industriel (se distinguant du 304 classique par une teneur en C maximale plus faible, donc a priori par une meilleure résistance à la corrosion due au moindre risque de formation de carbures de Cr) et de 316L industriel. Leurs résultats sont aussi visibles sur la figure 17. Le 304L industriel résiste relativement modestement à la

corrosion sous contrainte, avec une durée avant fissuration de 22 à 26 h. Le 316L industriel a une durée avant fissuration de 42 à 48 h, donc comparable à ce que l'on observe sur les meilleurs échantillons de laboratoire de cette même nuance et les 304 enrichis en Mo et Si selon l'invention. Une propreté inclusionnaire plus régulière des échantillons industriels par rapport à celle des échantillons de laboratoire peut expliquer la plus faible dispersion des résultats de mesure les concernant.

La résistance à la corrosion caverneuse des deux exemples 14 et 15 a aussi été évaluée. On a réalisé la simulation d'un environnement propice à ce type de corrosion (bas pH et haute concentration en ions chlorure) au moyen d'une solution de NaCl 2M à un pH inférieur à 3 ajusté par une addition d'acide chlorhydrique, maintenue à 23°C. Le but était, pour chaque échantillon, de déterminer le pH permettant de détruire sa couche de passivation.

A cet effet, les échantillons ont d'abord subi pendant 2 min une polarisation cathodique à -750 mV/SCE, puis ont été laissés à leur potentiel de repos. Puis des mesures potentiodynamiques ont débuté à une vitesse de balayage de 10 mV/min dans la direction anodique à partir de -750 mV/SCE. Les mesures ont été réalisées à différents pH de façon à déterminer l'intensité maximale dans le domaine actif des courbes de polarisation. Leurs résultats sont visibles sur la figure 18.

Il en ressort que les deux échantillons ont, là encore, des comportements très similaires. Le pH de dépassivation se situe, dans les deux cas, entre 1 et 1,2, ce qui est un intervalle de valeurs qui se compare favorablement à celui de l'AISI 304 ordinaire industriel (1,7-2,3), et aussi à celui du 316 ordinaire industriel (1,5-1,65).

Une bonne résistance à la corrosion caverneuse est particulièrement recherchée, par exemple, pour les conduits de cheminée qui sont au contact des condensats de fumées de combustion et dans des conditions d'assemblage propices à ce qu'une telle corrosion apparaisse. Au terme de tous ces résultats, la résistance aux différents types de corrosion des deux nuances selon l'invention à 0,5% de Mo et 1,3% ou 1,0% de Si qui ont été testées de façon approfondie n'est donc pas sensiblement inférieure à celle du 316L classique.

En conclusion, il se confirme donc que la présence conjointe de Si et de Mo, dans les proportions précises selon l'invention, dans un acier inoxydable dont la composition, sur les autres points, se rapproche de celle du X2CrNi189 (1.4307), comparable à l'AISI 304L, a des effets bénéfiques sur les propriétés de résistance aux divers types de corrosion et sur la capacité de l'acier à être mis en forme. Les propriétés recherchées ici sont très similaires, voire même supérieures, à celles du 316L, et cela permet à l'acier selon l'invention de se substituer de façon économique, et sans inconvénients

métallurgiques, à un X2CrNiMo17- 12-2, comparable à l'AISI 316L, pour les utilisations qui nécessitent ces qualités, telles que la fabrication de plaques d'échangeurs de chaleur et de conduits de cheminée.

REVENDICATIONS

1. Acier inoxydable austénitique, caractérisé en ce que sa composition, en pourcentages pondéraux, consiste en :

- 5
- traces $\leq C \leq 0,03\%$;
 - $1,0\% \leq Mn \leq 2,0\%$;
 - $0,8\% \leq Si \leq 2,0\%$; de préférence $1,0\% \leq Si \leq 1,5\%$;
 - traces $\leq Al \leq 0,06\%$; de préférence traces $\leq Al \leq 0,01\%$;
 - traces $\leq P \leq 0,045\%$;
- 10
- traces $\leq S \leq 0,015\%$;
 - $8,0\% \leq Ni \leq 12,0\%$; de préférence $9,45\% \leq Ni \leq 10,0\%$;
 - $17,5\% \leq Cr \leq 20,0\%$;
 - $0,4\% \leq Mo \leq 0,8\%$; de préférence $0,5\% \leq Mo \leq 0,6\%$;
 - traces $\leq Sn \leq 0,05\%$;
- 15
- traces $\leq Nb \leq 0,08\%$;
 - traces $\leq V \leq 0,15\%$;
 - traces $\leq Ti \leq 0,08\%$;
 - traces $\leq Zr \leq 0,08\%$;
 - traces $\leq Co \leq 1,0\%$;
- 20
- traces $\leq B \leq 0,01\%$;
 - traces $\leq W + Mo \leq 0,8\%$;
 - traces $\leq Pb \leq 0,03\%$;
 - traces $\leq N \leq 0,1\%$;
 - traces $\leq O \leq 0,01\%$; de préférence traces $\leq O \leq 0,005\%$;
- 25
- le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration.

2. Acier inoxydable austénitique selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa taille de grain moyenne est comprise entre 11 et 6 ASTM, et de préférence entre 10 et 7 ASTM.

30

3. Plaque pour échangeur de chaleur, caractérisé en ce qu'elle est réalisée en un acier inoxydable austénitique selon l'une des revendications 1 ou 2.

4. Élément d'un conduit de cheminée, caractérisé en ce qu'il est réalisé en un acier inoxydable austénitique selon l'une des revendications 1 ou 2.

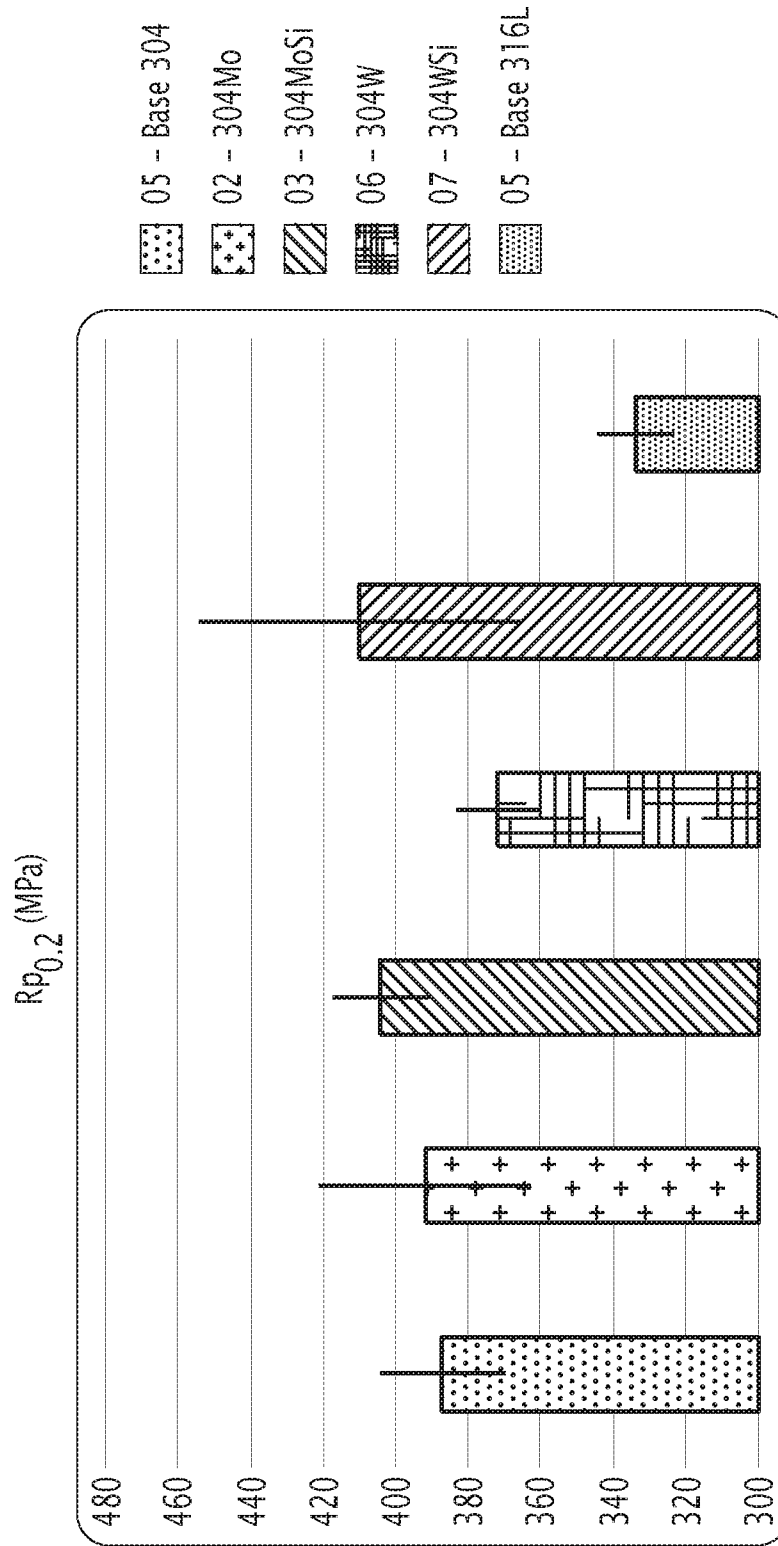


FIG.1

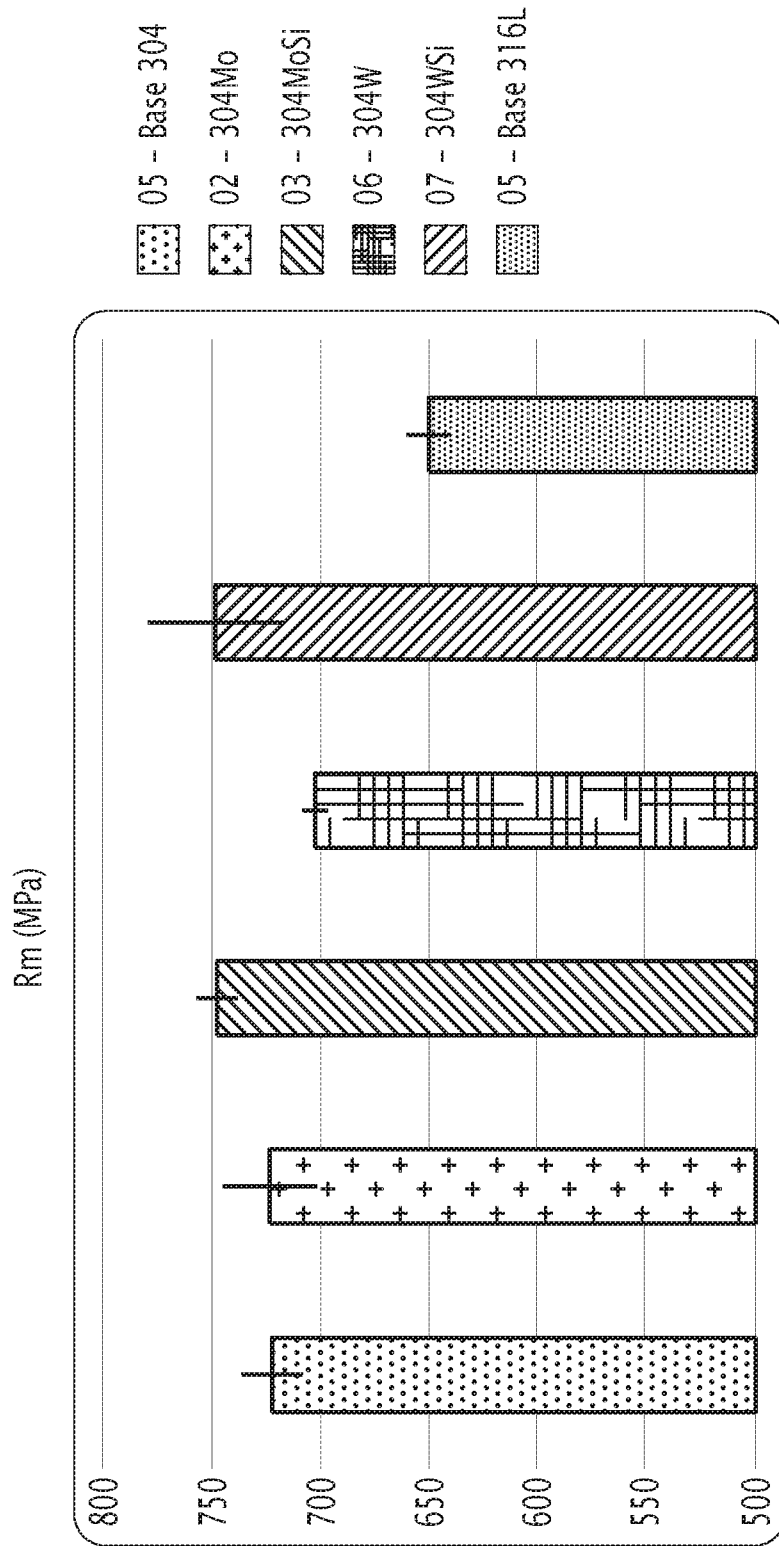


FIG.2

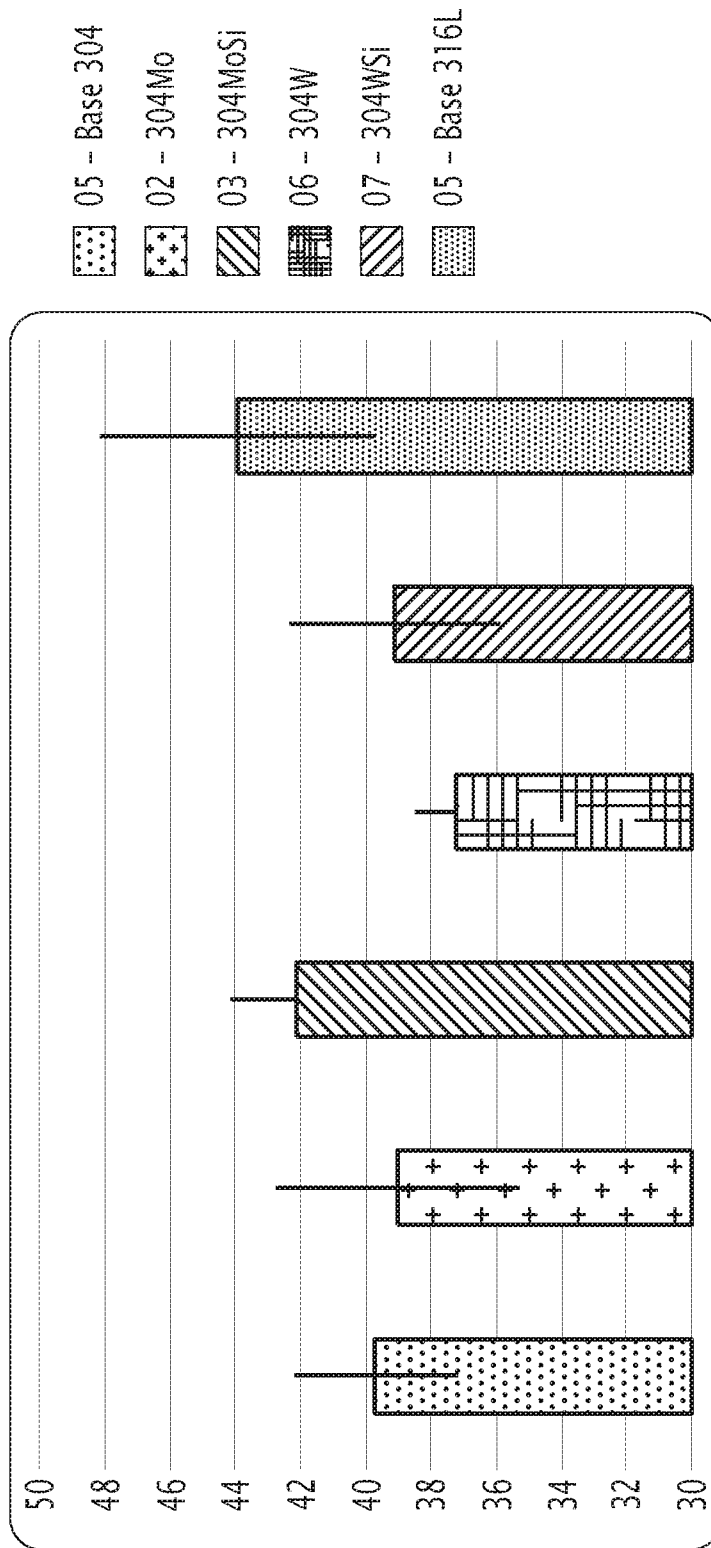


FIG.3

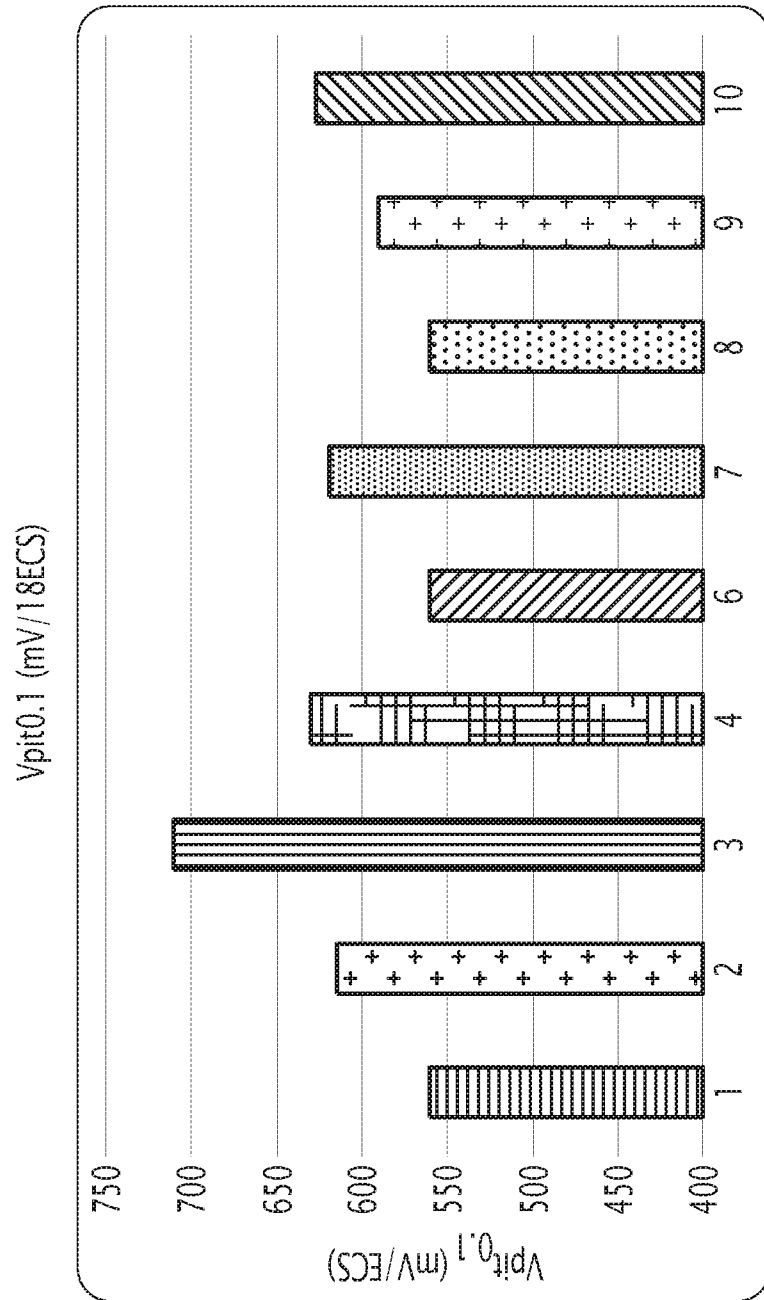


FIG.4

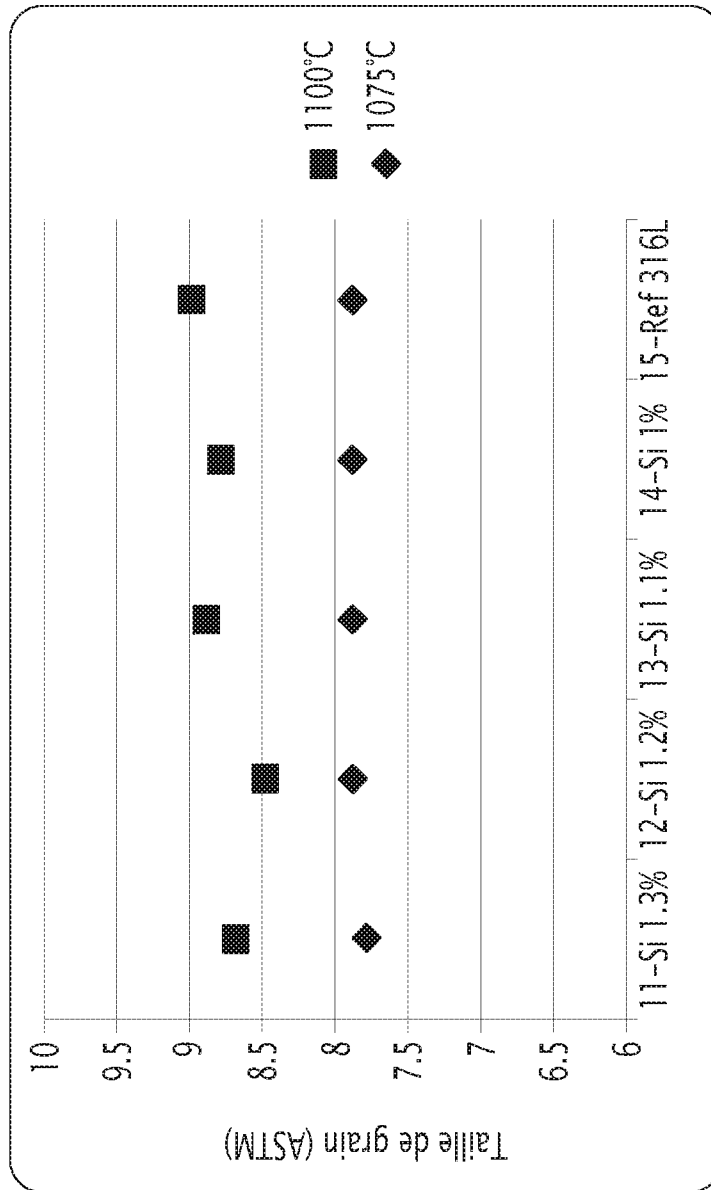


FIG.5

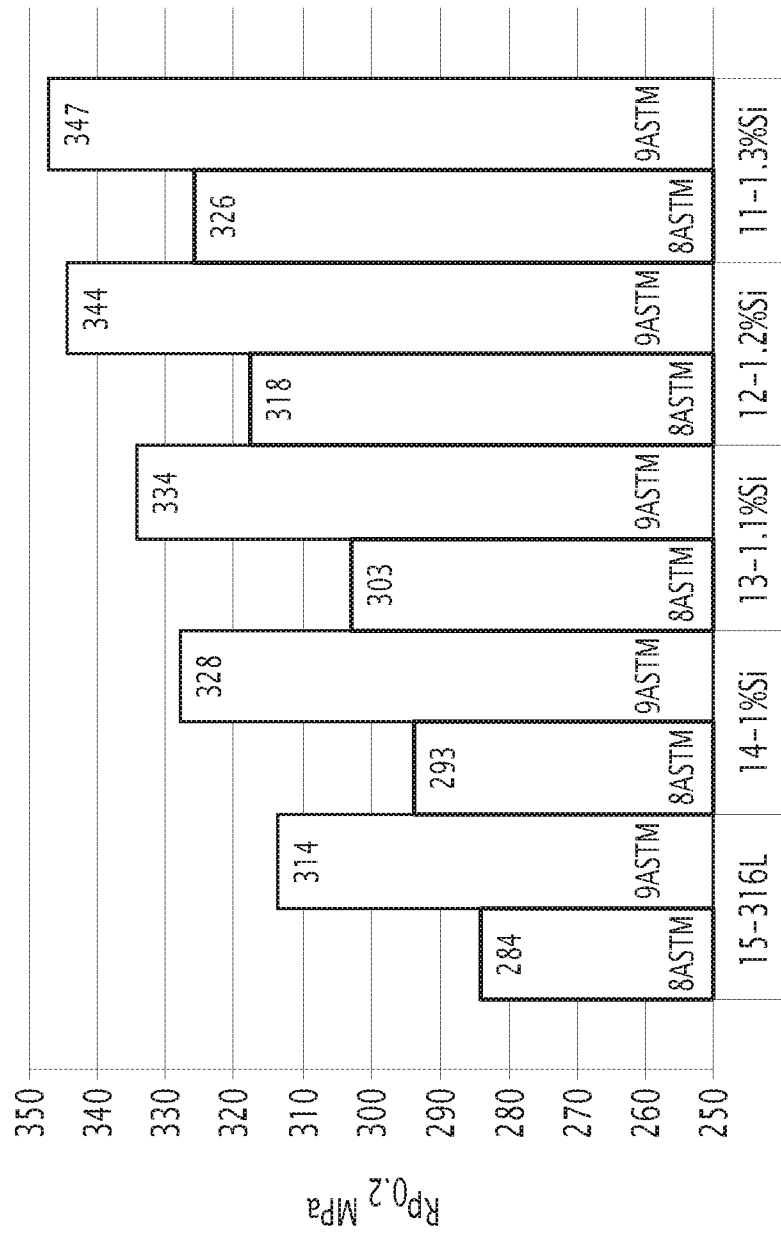


FIG.6

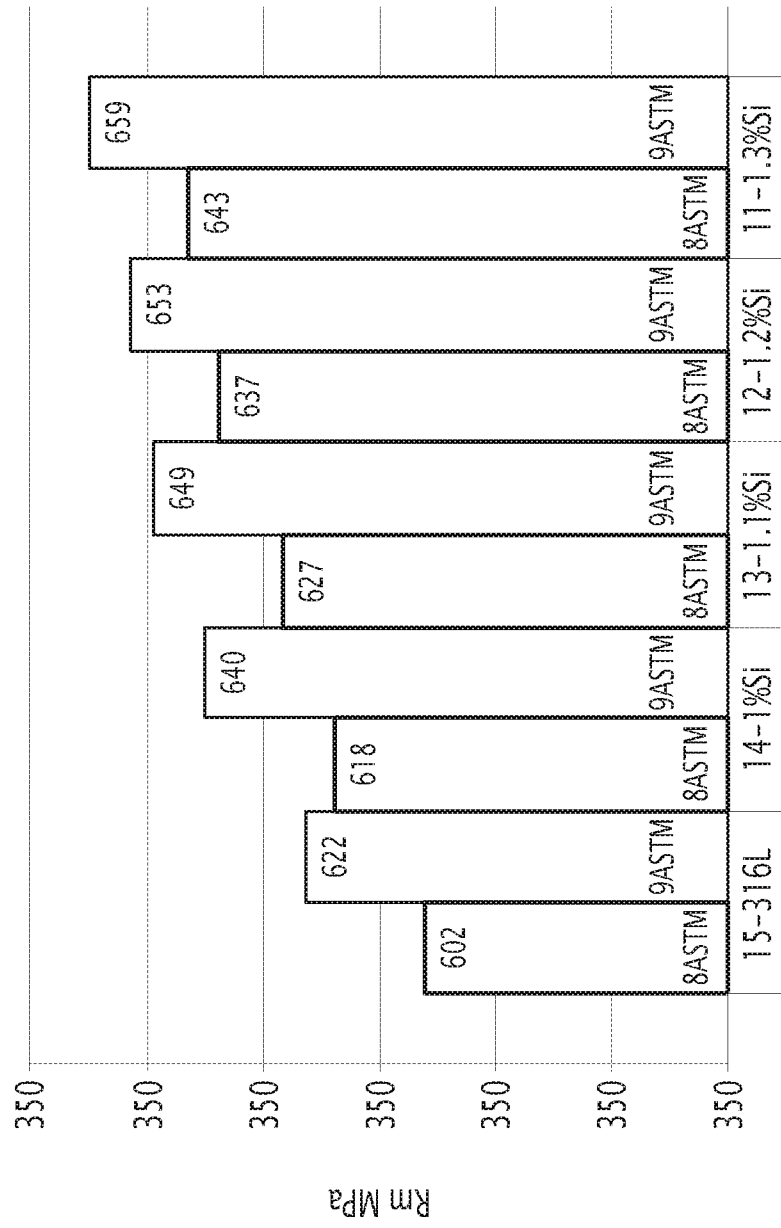


FIG.7

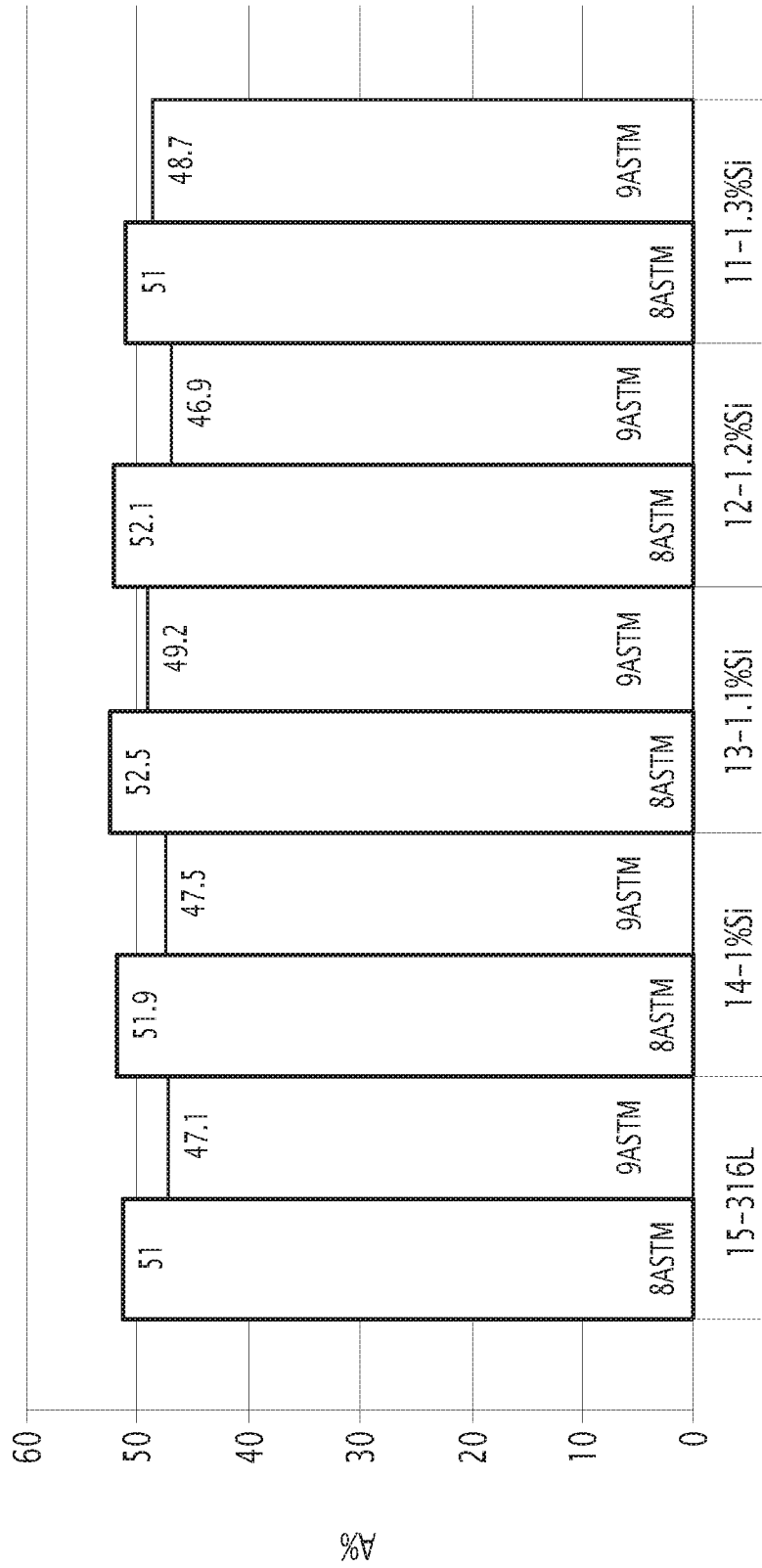


FIG.8

9/18

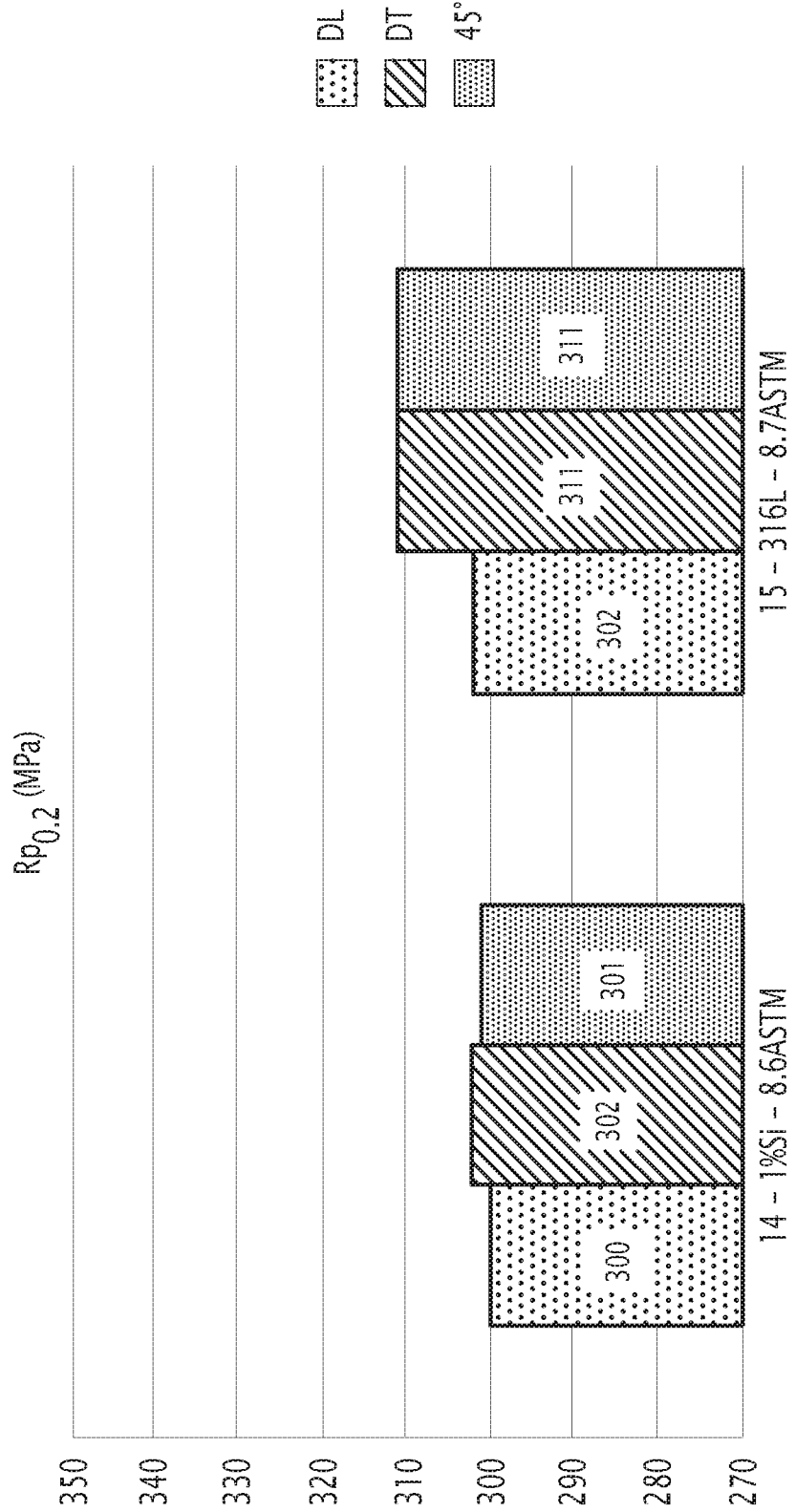


FIG.9

10/18

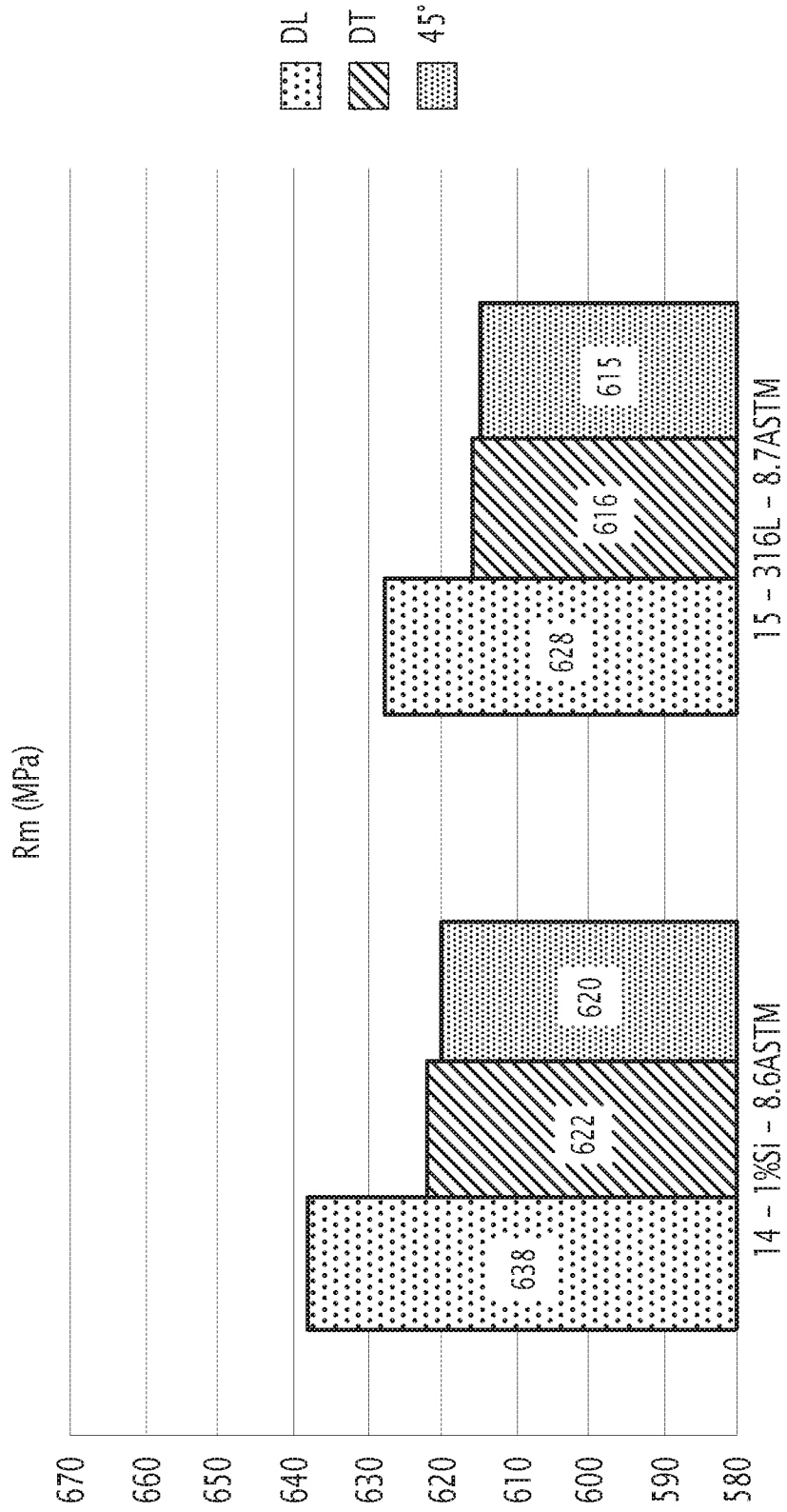


FIG.10

11/18

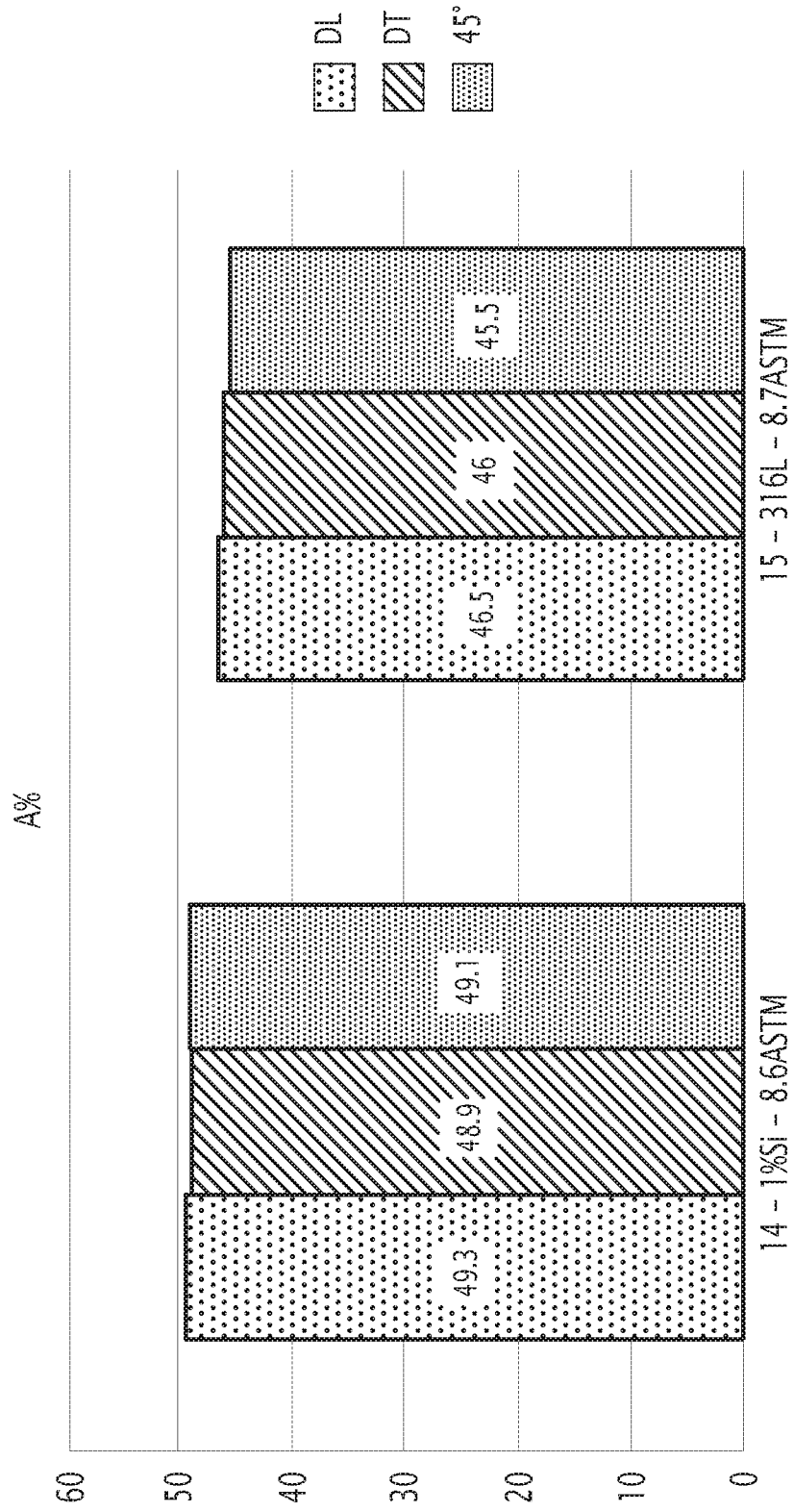


FIG.11

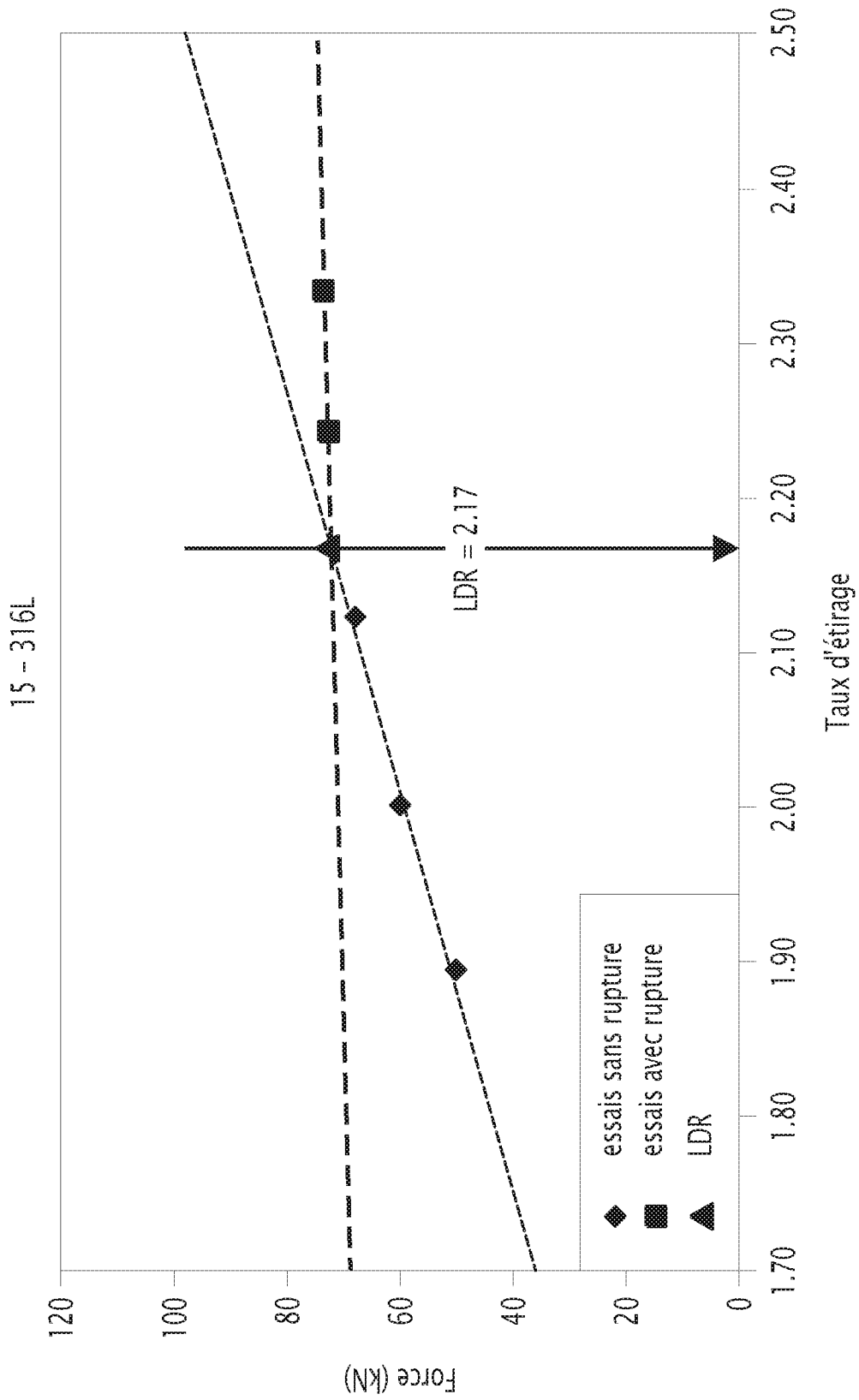


FIG.12

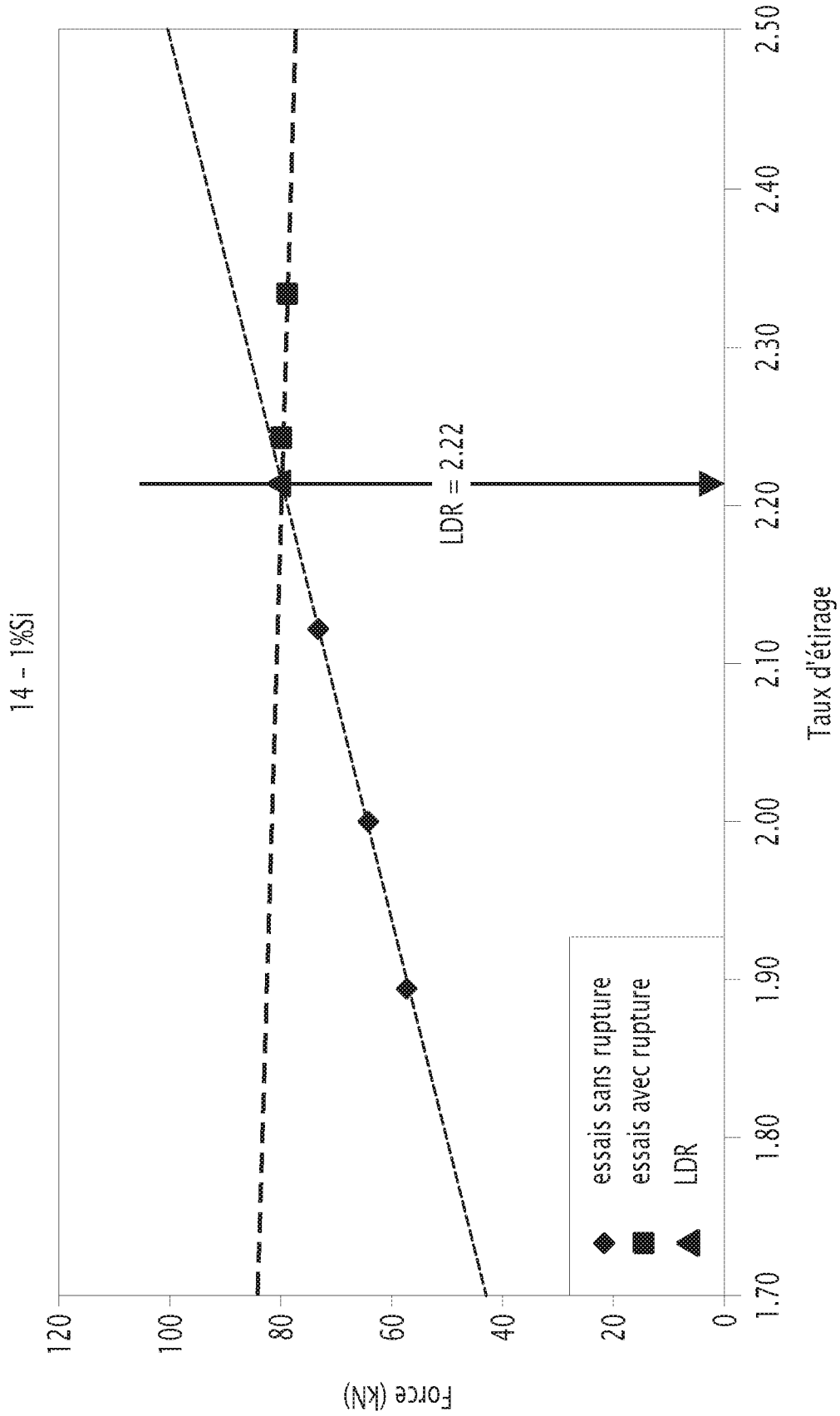


FIG.13

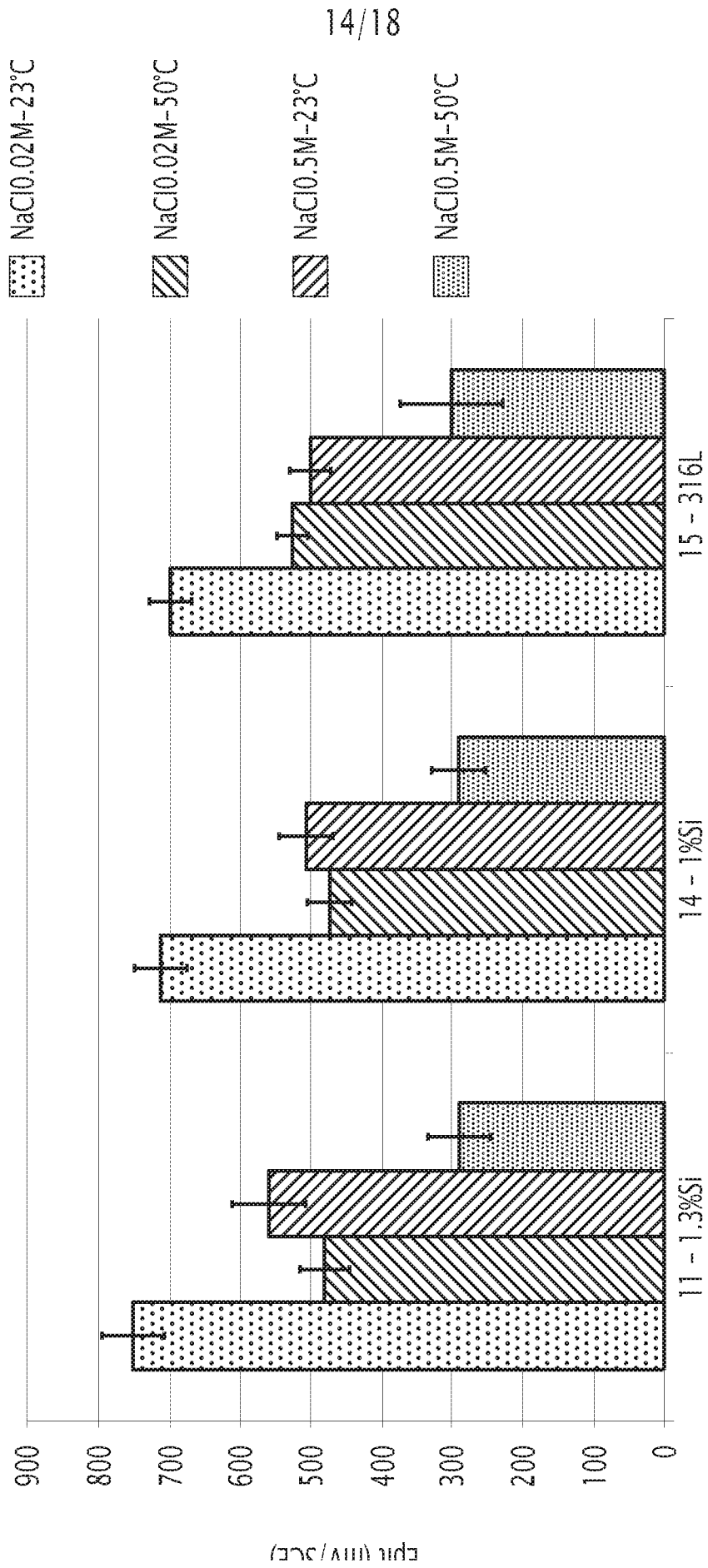


FIG.14

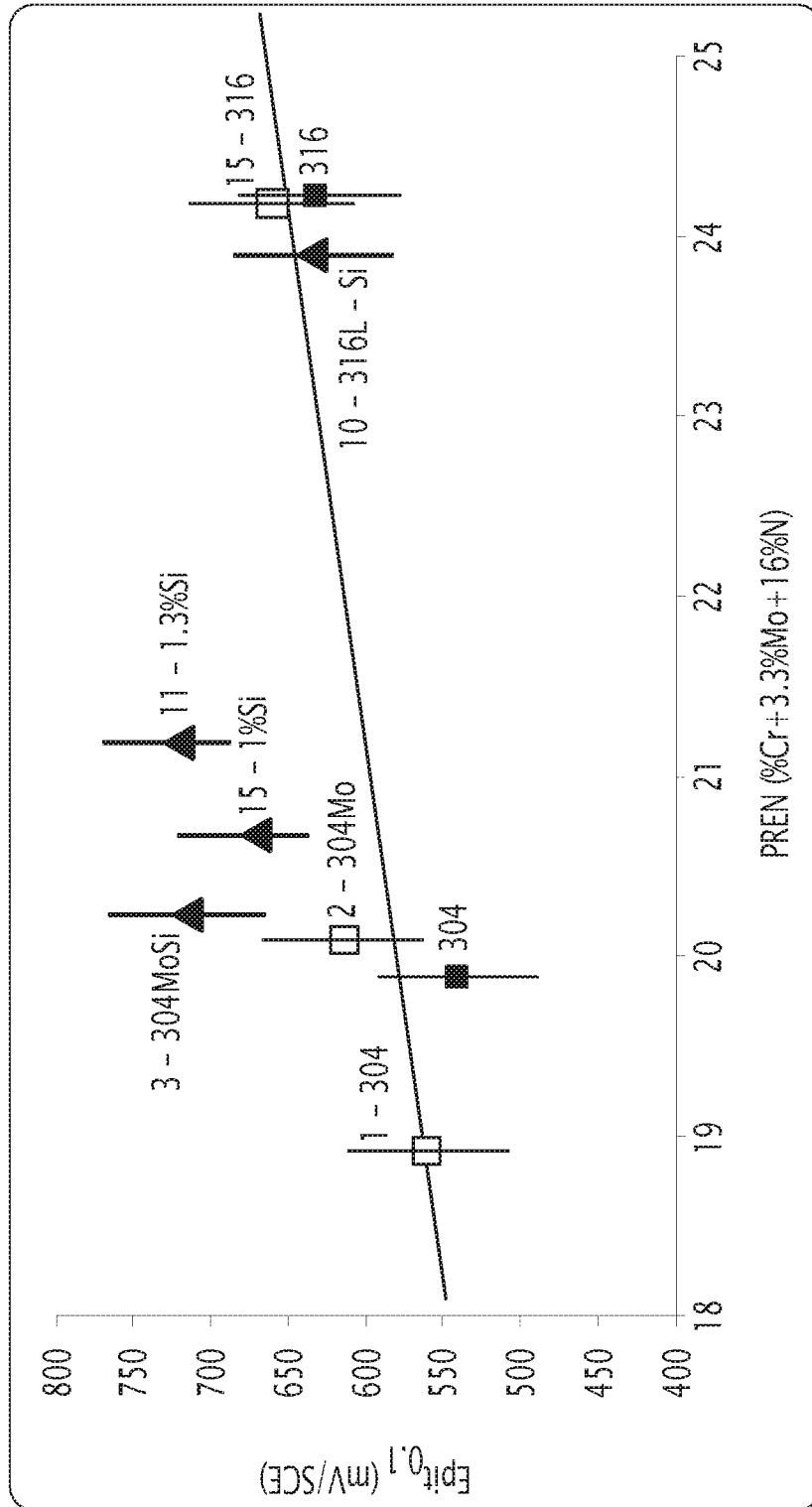


FIG.15

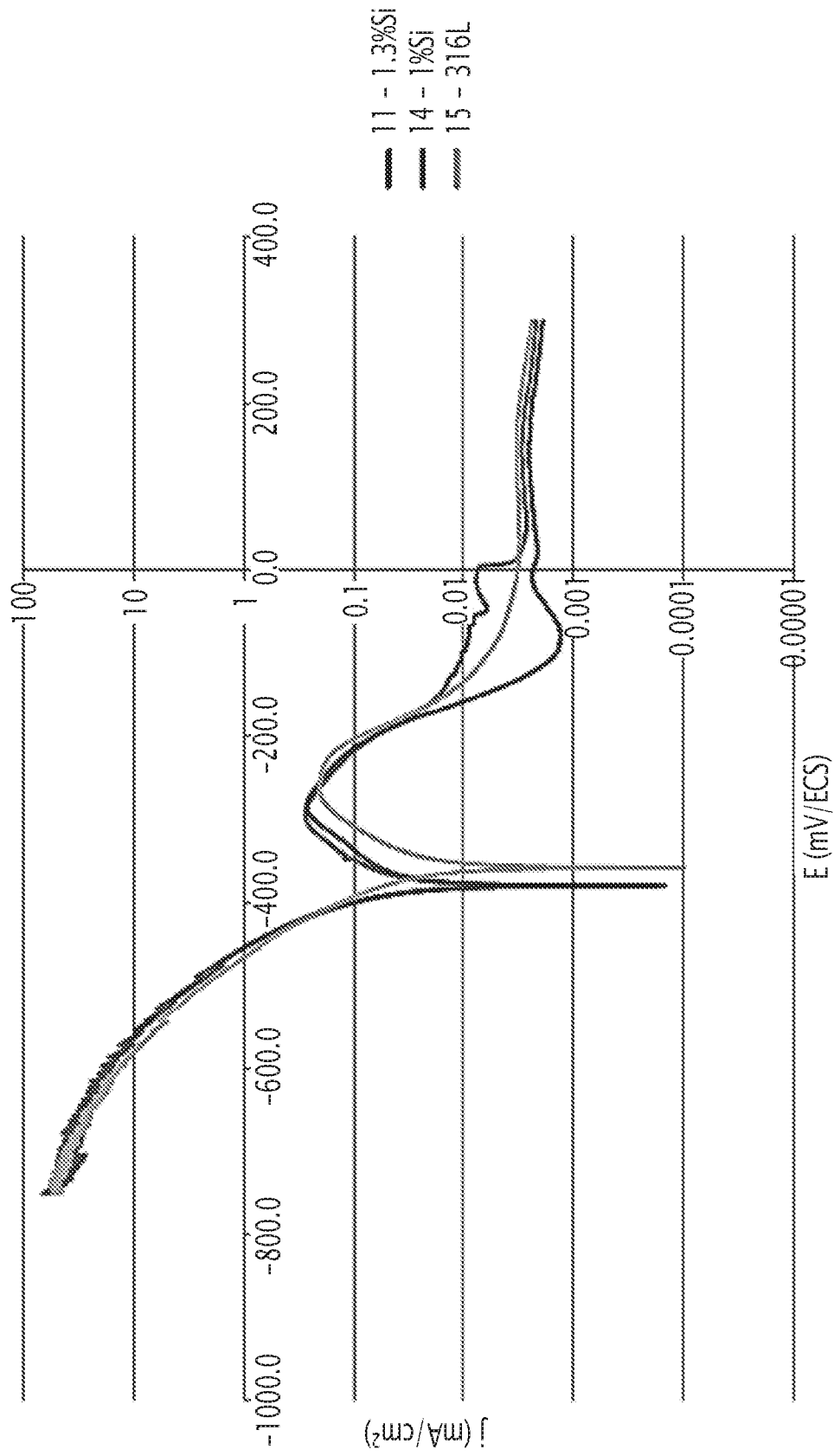


FIG.16

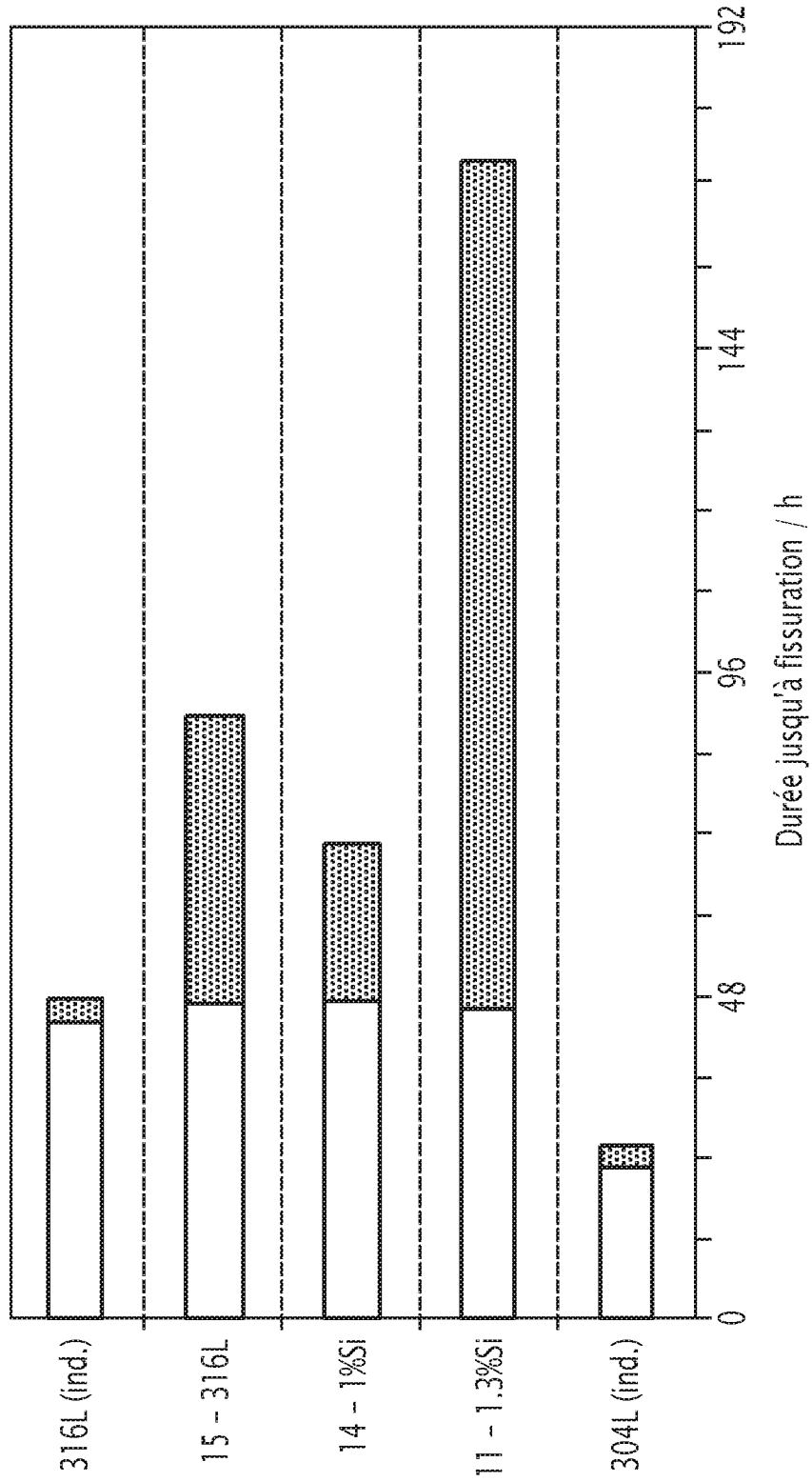


FIG.17

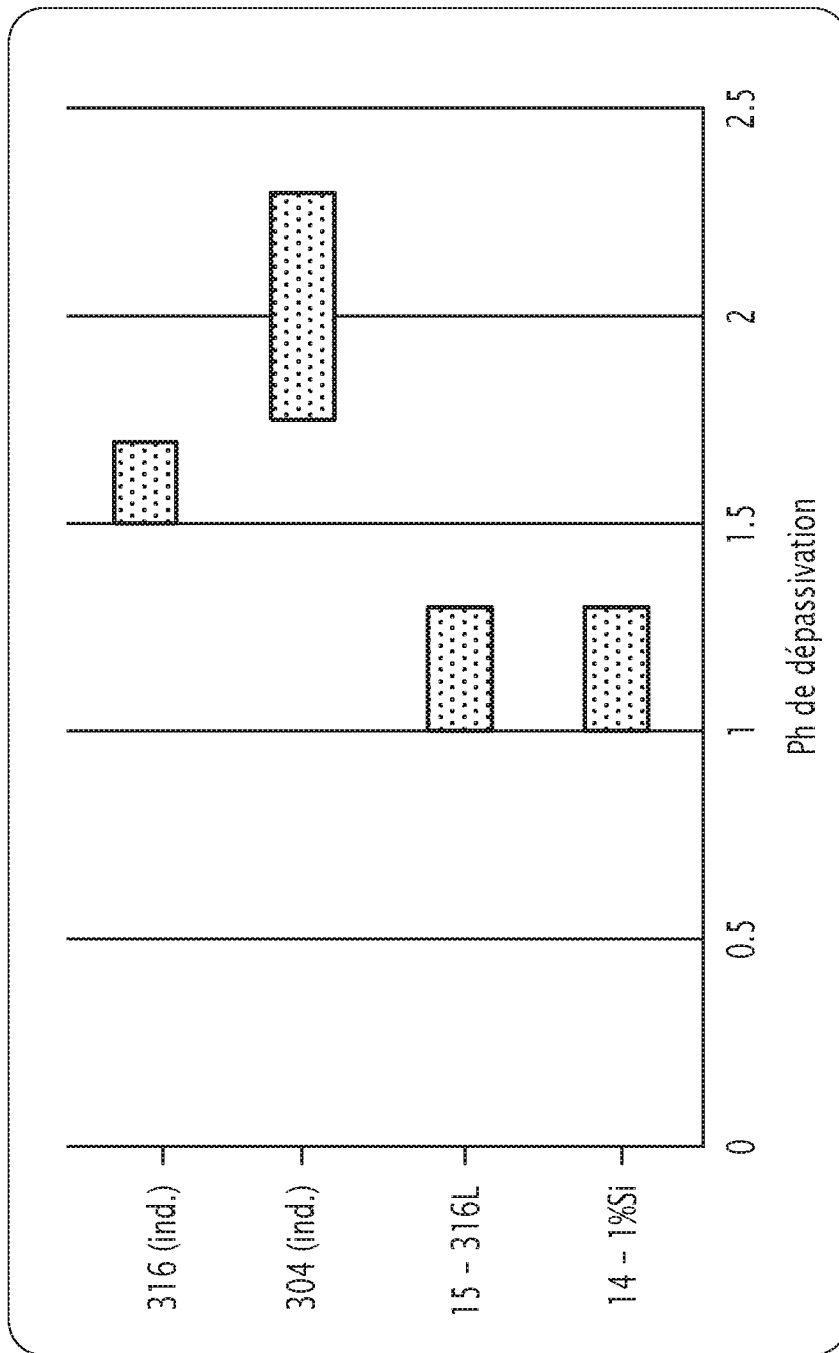


FIG.18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2020/062043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C22C 38/02</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/04</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/06</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/42</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/44</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/46</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/52</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP H09279313 A (SUMITOMO METAL IND) 28 October 1997 (1997-10-28) abstract; claims 1-4; tables 1-4 paragraphs [0001] - [0003], [0028], [0050]	1-4
X	EP 3683324 A1 (KOBELCO STEEL TUBE CO LTD [JP]) 22 July 2020 (2020-07-22) abstract; claims 1-10; tables 1-2	1-4
X	KR 20180074322 A (POSCO [KR]) 03 July 2018 (2018-07-03) abstract; claims 1-5; tables 1-3	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 May 2021		Date of mailing of the international search report 20 May 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Mikloweit, Alexander Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2020/062043

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	H09279313	A	28 October 1997	NONE	
EP	3683324	A1	22 July 2020	CA 3075882 A1	21 March 2019
				CN 111094611 A	01 May 2020
				EP 3683324 A1	22 July 2020
				JP 6777824 B2	28 October 2020
				JP WO2019054390 A1	16 July 2020
				KR 20200033903 A	30 March 2020
				US 2020277680 A1	03 September 2020
				WO 2019054390 A1	21 March 2019
KR	20180074322	A	03 July 2018	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2020/062043

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C38/02 C22C38/04 C22C38/06 C22C38/42 C22C38/44 C22C38/46 C22C38/52		
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP H09 279313 A (SUMITOMO METAL IND) 28 octobre 1997 (1997-10-28) abrégé; revendications 1-4; tableaux 1-4 alinéas [0001] - [0003], [0028], [0050] -----	1-4
X	EP 3 683 324 A1 (KOBELCO STEEL TUBE CO LTD [JP]) 22 juillet 2020 (2020-07-22) abrégé; revendications 1-10; tableaux 1-2 -----	1-4
X	KR 2018 0074322 A (POSCO [KR]) 3 juillet 2018 (2018-07-03) abrégé; revendications 1-5; tableaux 1-3 -----	1-4
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 mai 2021	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/05/2021	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Mikloweit, Alexander	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2020/062043

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H09279313	A	28-10-1997	AUCUN
EP 3683324	A1	22-07-2020	CA 3075882 A1 21-03-2019 CN 111094611 A 01-05-2020 EP 3683324 A1 22-07-2020 JP 6777824 B2 28-10-2020 JP W02019054390 A1 16-07-2020 KR 20200033903 A 30-03-2020 US 2020277680 A1 03-09-2020 WO 2019054390 A1 21-03-2019
KR 20180074322	A	03-07-2018	AUCUN