



(11) **EP 3 757 238 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
16.10.2024 Bulletin 2024/42

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22C 19/05 ^(2006.01) **C22C 30/00** ^(2006.01)
C22C 27/06 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20181592.5**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22C 19/05; C22C 30/00; C22C 19/058;
C22C 27/06

(22) Date de dépôt: **23.06.2020**

(54) **ALLIAGE REFRACTAIRE A BASE DE NICKEL ET A HAUTE TENEUR EN CHROME ET PROCEDE DE CONCEPTION ASSOCIE**

FEUERFESTE LEGIERUNG AUF NICKELBASIS UND MIT HOHEM CHROMGEHALT, UND
ENTSPRECHENDES ENTWICKLUNGSVERFAHREN

REFRACTORY ALLOY MADE OF NICKEL AND WITH HIGH CHROMIUM CONTENT AND
ASSOCIATED DESIGN METHOD

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **28.06.2019 FR 1907175**

(43) Date de publication de la demande:
30.12.2020 Bulletin 2020/53

(73) Titulaire: **Manoir Industries**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **ROUSSEL, Manuel**
76100 Rouen (FR)

- **FACCO, Antoine**
76000 Rouen (FR)
- **ABIKCHI, Meriem**
76100 Rouen (FR)
- **COUV RAT, Mathieu**
27590 Pitres (FR)

(74) Mandataire: **IP Trust**
2, rue de Clichy
75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A2- 0 765 948 EP-B1- 0 765 948
FR-A1- 2 939 808

EP 3 757 238 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**DOMAINE DE L'INVENTION**

5 **[0001]** 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 chrome, qui présente une excellente résistance à la corrosion et au fluage à des températures supérieures à 900°C.

10 ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

[0002] 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). Leur résistance à la corrosion, à la carburation et au cokage est assurée par le développement d'un oxyde de chrome protecteur à leur surface dans les conditions d'utilisation. Cependant, leur durée de vie est limitée par leur appauvrissement progressif en chrome.

[0003] Il est donc souhaitable d'augmenter la robustesse de l'oxyde de chrome protecteur à leur surface afin de retarder et d'atténuer cet appauvrissement en chrome progressif de l'alliage en service.

15 **[0004]** Le document EP0765948 propose un alliage à haute teneur en chrome, présentant une bonne résistance à la corrosion à hautes températures. Cet alliage comprend les composés suivants, en pourcentage massique : 0,1 à 0,5% de Carbone, 0 à 4% de Silicium, 0 à 3% de Manganèse, 40 à 50% de Chrome, 0 à 10% de Fer, 0,01 à 0,6% de Titane, 0,01 à 0,2% de Zirconium, au moins un des éléments Tungstène, Niobium et Molybdène respectivement de 0,5 à 5%, de 0,3 à 2% et de 0,5 à 3%, et la balance en Nickel et impuretés.

20 **[0005]** Il a été néanmoins observé que l'augmentation de la quantité de chrome, très favorable à la résistance à la corrosion, s'accompagne souvent d'une diminution de la tenue au fluage.

[0006] Il reste donc important d'améliorer encore les propriétés de ces alliages à haute teneur en chrome, pour atteindre des performances élevées, tant en termes de résistance à l'environnement et à l'oxydation cyclique, qu'en termes de tenue au fluage et ductilité après vieillissement.

25 **[0007]** Le document EP2939808 propose un alliage présentant une bonne résistance à la rupture, au fluage à haute température (> 800°C) ou à la corrosion, avec une teneur moyenne en chrome (entre 20% et 35%) .

OBJET DE L'INVENTION

30 **[0008]** La présente invention propose une solution pour atteindre les objectifs précités. L'invention concerne un alliage austénitique à haute teneur en chrome, qui présente une excellente résistance à l'environnement et au fluage et une haute ductilité après vieillissement, 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

40 **[0009]** L'invention concerne un alliage austénitique comme décrit dans la revendication 1.
[0010] Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou selon toutes combinaisons techniquement réalisables :

- 45 - les carbo-nitrides secondaires sont de type MX, le métal M étant du niobium et/ou du titane, à plus de 80%, voire à plus de 90%, X étant composé de carbone et d'azote ;
- les pourcentages massiques du chrome, du fer, du carbone, du titane, du niobium, du silicium et du manganèse respectent la relation (R2) suivante :

50

55

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
\end{aligned}$$

[0011] L'invention concerne également un procédé de conception d'un alliage austénitique à base de nickel et à forte teneur en chrome, comme décrit dans la revendication 4.

[0012] Le procédé comprend une étape de choix des pourcentages massiques du chrome (x_{Cr}), du fer (x_{Fe}), du carbone (x_C), du titane (x_{Ti}), du niobium (x_{Nb}), du silicium (x_{Si}) et du manganèse (x_{Mn}) de sorte que l'alliage présente une fraction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane supérieure à 0,1%, après que la température de service lui ait été appliquée.

[0013] Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou selon toutes combinaisons techniquement réalisables :

- la fraction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane est mesurée par microscopie électronique à balayage ou en transmission, sur un échantillon formé dans ledit alliage après que la température de service lui ait été appliquée ;
- les pourcentages massiques du chrome (x_{Cr}), du fer (x_{Fe}), du carbone (x_C), du titane (x_{Ti}), du niobium (x_{Nb}), du silicium (x_{Si}) et du manganèse (x_{Mn}) respectent la relation (R2) suivante :

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
\end{aligned}$$

[0014] L'invention concerne enfin un procédé de validation d'un alliage austénitique à base de nickel et à forte teneur en chrome comme décrit dans la revendication 7.

[0015] Le procédé de validation comprend une étape de vérification que la fraction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane dans l'alliage est supérieure à 0,1%, après que la température de service ait été appliquée audit alliage.

5 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0016] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée de l'invention qui va suivre en référence aux tableaux et figures annexés, sur lesquelles :

10 [Tab. 1] Le tableau 1 présente la composition d'alliages testés, parmi lesquels un alliage est conforme à la présente invention;

[Tab. 2] Le tableau 2 présente le temps à la rupture t_R obtenu lors d'essais de fluage effectués sur les alliages testés et la fraction molaire de carbo-nitrures secondaires de type MX calculée pour chacun desdits alliages ;

15 [Tab. 3] Le tableau 3 présente le temps à la rupture t_R obtenu pour certains des alliages testés, lors d'essais de fluage sous différentes contraintes et températures ;

20 [Tab. 4] Le tableau 4 présente l'allongement avant et après vieillissement de certains alliages testés, mesuré par essai de traction à différentes températures ;

[0017] [Fig. 1] La figure 1 présente la perte de masse observée au cours de l'oxydation cyclique de certains alliages testés.

25 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0018] L'invention concerne un alliage austénitique à base de nickel, de chrome et de fer destiné à être utilisé à une température de service entre 900°C et 1150°C.

30 **[0019]** 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 moins de 40% de chrome.

[0020] L'alliage comprend les composés suivants, leur quantité dans l'alliage étant exprimée en pourcentage massique :

- 35 • du chrome entre 40% et 45%,
- du fer entre 10% et 14%,
- du carbone entre 0,4% et 0,6%,
- du titane entre 0,05% et 0,2%,
- du niobium entre 0,5% et 1,5%,
- 40 • au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares et l'hafnium, entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 1%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du nickel pour faire la balance des composés de l'alliage ;

45 **[0021]** 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.

[0022] L'alliage selon l'invention, à base de nickel, comprend une forte teneur en chrome afin d'assurer une bonne résistance à la corrosion, à la carburation et au cokage, grâce au développement d'un oxyde de chrome protecteur à la surface dudit alliage, dans les conditions d'utilisation.

50 **[0023]** La teneur en chrome selon l'invention est en outre définie dans une plage relativement restreinte. Un minimum de 40% de chrome est requis, comme précité, pour une bonne résistance à l'environnement.

[0024] Ce haut pourcentage de chrome induit un changement de nature de l'alliage comparé à des alliages réfractaires de référence qui en contiennent 25%. Dans les alliages de référence, des carbures primaires riches en chrome M7C3 sont formés à la solidification de l'alliage. A haute température, ces carbures sont instables et se transforment en carbures M23C6, transformation qui s'accompagne d'une précipitation de carbures secondaires M23C6 qui améliorent considérablement la résistance en fluage de l'alliage. On pourra se référer à l'article de M. Roussel et al, « Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels », Materialia 4 (2018) 331-339. Dans un alliage contenant plus de 40% de chrome, ce phénomène n'existe pas car les carbures primaires

formés à la coulée de l'alliage sont directement de nature M23C6. Il est donc crucial de remplacer ce phénomène par un autre mécanisme qui assure la tenue en fluage de l'alliage.

[0025] Le pourcentage massique maximum de chrome est contraint à 45% pour limiter l'intégration d'élément alpha-gène tendant à déstabiliser la structure austénitique de l'alliage et limiter la formation de phase α' riche en Cr dont une conséquence est la perte de ductilité après vieillissement.

[0026] La teneur en fer est également choisie dans une plage restreinte. Le pourcentage massique minimum en fer est défini à une valeur strictement supérieure à 10% de manière à promouvoir la formation de carbo-nitrides secondaires de type MX riches en Nb et/ou en Ti à la température de service : M est donc majoritairement du niobium et/ou du titane, et X est composé de carbone et d'azote. Le niobium, le titane et la carbone sont des composés compris dans l'alliage et décrits plus loin. L'azote est introduit dans l'alliage lors de l'élaboration, du fait de sa présence dans les matières premières et/ou dans l'atmosphère ambiante.

[0027] Par carbo-nitrides secondaire, on entend les carbo-nitrides qui précipitent en service, par opposition aux carbures primaires qui sont présents dans la structure de l'alliage, brut de coulée.

[0028] La présence de ces carbo-nitrides secondaires assurent à l'alliage une bonne résistance au fluage.

[0029] Avantagusement, la teneur minimale en fer est même 10,5%, voire 10,8%. Par ailleurs, la quantité de fer est inférieure ou égale à 14% pour limiter l'intégration d'élément alpha-gène tendant à déstabiliser la structure austénitique de l'alliage et la formation de phase α' riche en Cr. La quantité de fer peut avantagusement être inférieure ou égale à 12%.

[0030] Le pourcentage massique de carbone est défini à un minimum de 0,4% pour permettre la formation dans l'alliage d'une fraction molaire de carbo-nitrides secondaires de type MX importante, lesdits carbo-nitrides renforçant la résistance au fluage de l'alliage. Le pourcentage maximum est fixé à 0,6% afin de conserver une ductilité suffisante à l'utilisation du matériau, ledit renforcement par les carbo-nitrides ayant aussi pour effet une diminution de la ductilité.

[0031] Le titane a un fort impact sur la formation de carbo-nitrides secondaires plus fins et uniformément distribués dans l'alliage : il est particulièrement efficace à de faibles teneurs, dites micro additions. Il est inclus dans l'alliage dans un pourcentage massique allant de 0,05% à 0,2%.

[0032] Du niobium, dans des proportions allant de 0,5% à 1,5%, est ajouté dans l'alliage. Ce composé est indispensable à la formation de carbo-nitrides secondaires de type MX. La limite basse de la gamme est particulièrement importante puisqu'elle assure l'enclenchement d'une précipitation de carbo-nitrides secondaires de type MX en service : en effet, la demanderesse a observé qu'à une teneur inférieure à 0,5%, la précipitation n'était pas enclenchée. La limite haute est essentiellement dictée par des raisons économiques, le niobium étant un composé relativement cher.

[0033] L'ajout d'au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares (comme par exemple l'yttrium, le cérium, etc) ou l'hafnium, est bénéfique à la croissance et l'adhérence de la couche d'oxyde de chrome à la surface de l'alliage. La quantité totale d'éléments réactifs est fixée à un minimum de 0,002%. Une quantité totale supérieure à 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. Avantagusement, la teneur totale en élément(s) réactif(s) est limitée à 0,05%.

[0034] 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 1% pour éviter d'impacter négativement la résistance au fluage de l'alliage et l'adhérence de la couche d'oxyde de chrome. Cette limite permet également de préserver une bonne ductilité après vieillissement.

[0035] 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.

[0036] Enfin, l'alliage comprend du Ni, dans un pourcentage complétant la composition de l'alliage, pour que la somme des pourcentages massiques des composés atteigne 100%. Le rôle du nickel dans l'alliage est de conserver un alliage réfractaire de structure austénitique. Dans l'alliage selon l'invention, la quantité de nickel ne dépasse pas 50%, en cohérence avec des raisons économiques, le nickel étant un fort contributeur de coûts.

[0037] Bien-sûr, l'alliage peut également comprendre à très faible teneur d'autres éléments classiques des aciers que l'on retrouve notamment dans les matières premières ou dans les étapes de fabrication. A très faible teneur, ces éléments ont peu d'impact ou de nécessité particulière. On retrouve ainsi à des teneurs strictement 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 dont la teneur est de l'ordre de la particule par million (ppm), et strictement inférieure à la centaine de particules par million, telles que le phosphore, le soufre, le plomb, l'étain, le zirconium, le tungstène, etc.

[0038] Comme évoqué en introduction, il est habituel qu'un alliage austénitique à forte teneur en chrome (au-dessus de 40%), corrélativement à une excellente résistance à la corrosion, montre une dégradation de la résistance au fluage.

[0039] 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 900°C et 1150°C.

[0040] Ces études, notamment basées sur des caractérisations par microscopie électronique à balayage ou en trans-

mission 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 chrome (supérieure ou égale à 40%) sont directement impactées par la précipitation de carbo-nitrides secondaires de type MX à la température de service, M étant majoritairement du niobium ou du titane, « majoritairement » signifiant ici « à plus de 80%, voire 90% », et X étant du carbone et de l'azote.

[0041] Ainsi, la demanderesse a pu déterminer que, dans un alliage austénitique à forte teneur en chrome, la résistance au fluage, à la température de service, croît avec l'augmentation de la fraction molaire des carbo-nitrides secondaires de type MX riches en Nb et/ou Ti dans l'alliage porté à ladite température.

[0042] Sur la base de ces observations, une caractéristique de l'alliage austénitique selon l'invention est qu'il présente au moins 0,1% (en pourcentage molaire) de ces carbo-nitrides secondaires de type MX, après que la température de service lui ait été appliquée pendant quelques heures, typiquement pendant 10h ou plus. Le fait que l'alliage austénitique comprenne une fraction molaire minimum de carbo-nitrides secondaires de type MX riches en Nb et/ou Ti permet d'assurer à l'alliage austénitique à forte teneur en chrome une excellente résistance au fluage, en plus d'une excellente résistance à l'environnement (corrosion) liée au fort pourcentage de chrome.

[0043] La présence d'une fraction molaire minimum de carbo-nitrides secondaires de type MX dans l'alliage après que la température de service lui ait été appliquée pourra être vérifiée expérimentalement sur un échantillon (par exemple par analyse en microscopie électronique à balayage ou en transmission) ou alternativement, comme proposé plus loin, anticipée lors de la conception de l'alliage ou vérifiée à partir de la composition dudit alliage mesurée par spectrométrie à étincelle.

[0044] 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), une relation R1 a été établie entre les pourcentages massiques de certains composés de l'alliage et la fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides secondaires de type MX, pour une température typique de la température de service (ici 1100°C) :

(R1)

$$\begin{aligned}
 f^{MX} = & 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 & - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} \\
 & - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 \\
 & - 1,1578 \times x_{Ti}^3 + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 & + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 & + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 \\
 & - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C \\
 & - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn}
 \end{aligned}$$

[0045] Où f^{MX} est la fraction molaire de carbo-nitrides secondaires de type MX, et x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} sont les pourcentages massiques respectivement du Si, du Cr, du Fe, du Ti, du Nb, du C et du Mn dans l'alliage.

[0046] La fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides MX ne variant que très peu entre 900°C et 1150°C dans la gamme d'alliages étudiée, l'évaluation de f^{MX} pour une seule température (ici 1100°C) suffit à discriminer les compositions offrant une bonne résistance au fluage de celles offrant une faible résistance au fluage.

[0047] Les pourcentages massiques x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} , respectivement du Si, du Cr, du Fe, du Ti, du Nb, du C et du Mn dans l'alliage, peuvent ainsi être choisis de sorte que l'alliage présente au moins 0,1% (en pourcentage molaire) de carbo-nitrides secondaires de type MX, après que la température de service T_s lui ait été appliquée pendant quelques heures.

[0048] En particulier, les pourcentages massiques susmentionnés peuvent être choisis de manière à respecter la relation R2 ci-dessous :

(R2)

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
\end{aligned}$$

[0049] Le respect de la relation R2 permet d'assurer que la fraction molaire de carbo-nitrides secondaires de type MX sera formée à la température de service, garantissant ainsi une bonne tenue au fluage de l'alliage, en plus de ses qualités en ductilité et résistance à la corrosion.

[0050] Le tableau 1 ci-dessous présente différents alliages qui ont été étudiés par la demanderesse.

[Tab. 1]

Alliage n°	C	Si	Mn	Cr	Fe	Nb	Ti	Ni	Element(s) réactif(s)
1	0,39	1,39	1,45	41,52	9,37	0,65	0,15	Bal. 45,08	
2	0,47	2,15	1,33	40,28	5,66	0,73	0,04	Bal. 49,34	
3	0,37	1,3	0,11	41,95	10,38	0,93	0,08	Bal. 44,88	0,005
4	0,37	0,28	1,42	41,71	10,5	0,94	0,04	Bal. 44,74	
5	0,42	0,64	0,17	41,14	10,81	0,93	0,08	Bal. 45,81	0,005
Ref	0,45	1,3	1,3	35	Bal. 16,17	0,7	0,08	45	

[0051] L'alliage référencé « Ref » est un alliage commercial (Manaurite® XTM) habituellement utilisé pour des fours de vapocraquage dans l'industrie pétrochimique. Sa teneur en chrome (35%) limite sa résistance à l'environnement et en particulier ses performances à l'oxydation cyclique. En revanche, il présente de très bonnes propriétés en fluage et en ductilité. L'alliage selon la présente invention vise donc à obtenir un niveau équivalent voire supérieur en termes de résistance au fluage et ductilité, et à améliorer la résistance à l'oxydation cyclique, par rapport à cet alliage de référence.

[0052] Les alliages 1 à 4 sont des alliages testés ne respectant pas la composition de l'alliage selon l'invention et/ou ne respectant pas la fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides secondaires de type MX visée selon l'invention. L'alliage 5 est un exemple d'alliage conforme à la présente invention.

[0053] Les exemples d'alliages 1 à 5 présentent une forte teneur en chrome (supérieure à 40%). Leur forte résistance à l'environnement (corrosion, carburation, cokage) a été vérifiée et confère un niveau de performance plus élevé auxdits alliages comparativement à l'alliage Ref de référence.

[0054] Les tests de performance présentés ci-après portent principalement sur la résistance des alliages à l'oxydation cyclique, leur résistance au fluage et leur caractère ductile après vieillissement.

[0055] La figure 1 montre la perte de masse liée à l'écaillage de la couche d'oxyde de chrome lors de l'oxydation cyclique des alliages 2, 3, 4 et 5 et les compare à la perte de masse observée lors de l'oxydation cyclique de l'alliage Ref de référence. Le graphe présente le nombre de cycles en abscisse, un cycle correspondant à 45 min à 1150°C et 15 min à température ambiante. On peut constater que la forte teneur en chrome dans un alliage réfractaire n'est pas une condition suffisante quant à sa résistance à l'oxydation cyclique. En effet, l'alliage 2, malgré sa haute teneur en chrome, présente un écaillage plus prononcé lors de l'oxydation cyclique que l'alliage Ref de référence. Cette mauvaise tenue face à l'oxydation cyclique s'explique par sa teneur en silicium relativement élevée, diminuant l'adhérence de la

EP 3 757 238 B1

couche d'oxyde de chrome à la surface de l'alliage et favorisant son écaillage.

[0056] L'alliage 4 présente une résistance à l'écaillage sensiblement supérieure à l'alliage Ref de référence. La faible teneur en silicium de l'alliage 4 participe à cette amélioration.

[0057] Enfin, l'alliage 5 ainsi que l'alliage 3 montre une très bonne résistance face à l'oxydation cyclique. Les pourcentages massiques de silicium et de manganèse dans des gammes limitées participent à cette bonne performance. La présence d'un ou plusieurs élément(s) réactif(s) (également dans une gamme de teneur limitée) améliore encore la performance.

[0058] La résistance au fluage des alliages présentés dans le tableau 1 a été évaluée à partir de tests de fluage à 1100°C, sous une contrainte de 12,87MPa, les tests étant réalisés sur des échantillons prélevés sur des pièces élaborées dans les différents alliages.

[0059] On extrait de ces tests un temps à la rupture t_R , exprimé en heures, pour arriver à la rupture de l'échantillon, comme noté dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tab. 2]

Contrainte ->	12,87 MPa	
Température ->	1100°C	
Alliage	t_R (h)	f_{MX} (1100°C) %
1	229	0,47
	100	
2	36	0
3	274	0,44
4	111	0,16
5	281	0,32
Ref	299	0,31

[0060] Les valeurs de fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides secondaires de type MX, calculées à partir des pourcentages massiques des composés de chaque alliage d'après la relation R1 précitée, sont également reportées dans le tableau 2. Pour l'alliage Ref, un temps à la rupture t_R de 299 heures a été obtenu.

[0061] On peut noter que les alliages 1, 3, 4 et 5, présentant une fraction molaire f^{MX} supérieure au critère fixé dans la présente invention de 0,1% (relation R2), montrent un meilleur comportement en fluage que l'alliage 2 (temps à la rupture t_R de 36 heures), pour lequel la fraction molaire f^{MX} est inférieure à 0,1%. L'alliage 4 présente néanmoins une tenue au fluage moindre (temps à la rupture t_R de 111 heures), qui s'explique par le fait que la valeur de f^{MX} est faible même si elle est supérieure à 0,1.

[0062] En outre, l'alliage 5 conforme à l'invention présente une résistance au fluage (temps à la rupture t_R de 281 heures) supérieure à celle des alliages 1 à 4 et très proche de la résistance au fluage visée de l'alliage Ref.

[0063] Le tableau 3 (ci-dessous) montre d'autres tests de fluage opérés à 1100°C ou à 950°C, pour différentes contraintes appliquées, qui confirment que l'alliage 5 présente une bonne résistance au fluage globalement équivalente à celle visée de l'alliage Ref de référence, et que l'alliage 2 présente une faible tenue au fluage.

[Tab. 3]

Contrainte ->	8,93 MPa	12,87 MPa	13,5 MPa	27,42 MPa
Température ->	1100°C	1100°C	1100°C	950°C
Alliage n°	t_R (h)			
2	166	36	22	205
5	731	281	266	1647
Ref	1801	299	232	991

[0064] Les valeurs de ductilité, dans l'état brut de coulée et après vieillissement à 900°C et 1100°C pendant différentes durées, des alliages 3, 4, 5 et Ref ont été déterminées par essai de traction et sont reportées dans le tableau 4 (ci-dessous).

[Tab. 4]

	Allongement (%)			
Vieillessement	Alliage 3	Alliage 4	Alliage 5	Alliage Ref
Brut de coulée	11,2	9,6	11,4	10,2
250h à 900°C	1,6	4,8	5,2	3,8
500h à 900°C	0,28	1,14	1,2	1,5
100h à 1100°C	5,6	11,6	11,9	9,2
250h à 1100°C	6	14,8	13,5	12

[0065] La grande perte de ductilité après vieillissement observée dans l'alliage 3 est liée à sa teneur trop élevée en silicium. Cette teneur en silicium conduit, après recuit, à l'augmentation de la fraction molaire de phase G riche en silicium et niobium dans l'alliage. L'alliage 4 présente une bonne performance en termes de ductilité après vieillissement, mais n'a pas le niveau de performance requis en résistance à l'oxydation cyclique (pas mieux que l'alliage Ref) et au fluage, comme indiqué précédemment.

[0066] L'alliage 5, conforme à la présente invention, conserve un bon niveau de ductilité après vieillissement, comparable au niveau visé obtenu sur l'alliage de référence.

[0067] Pour présenter une excellente résistance à l'environnement (corrosion, carburation, cokage) tout en démontrant de bonnes propriétés en termes d'oxydation cyclique, de fluage et de ductilité après vieillissement, à une température de service comprise entre 900°C et 1150°C, l'alliage austénitique à haute teneur en chrome selon l'invention comprend donc les composés Ni, Cr, Fe, C, Si, Ti, Nb, Mn et élément(s) réactif(s), selon des pourcentages massiques compris dans les plages énoncées, et comprend en outre une fraction molaire de carbo-nitrides secondaires de type MX riches en Nb et/ou Ti supérieure à 0,1%, après que la température de service lui ait été appliquée.

[0068] L'invention concerne également un procédé de conception d'un alliage austénitique à forte teneur en chrome (donc résistant à l'environnement) destiné à être utilisé à une température de service entre 900°C et 1150°C, et présentant une excellente résistance au fluage, à l'oxydation cyclique et un bon niveau de ductilité après vieillissement.

[0069] Le procédé de conception s'applique à un alliage qui comprend les composés suivants, leur quantité dans l'alliage étant exprimée en pourcentage massique :

- du chrome entre 40% et 45%,
- du fer entre 10% et 14%,
- du carbone entre 0,4% et 0,6%,
- du titane entre 0,05% et 0,2%,
- du niobium entre 0,5% et 1,5%,
- au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares ou l'hafnium, entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 1%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- du nickel pour faire la balance des composés de l'alliage ;

[0070] Le procédé de conception comprend le choix des pourcentages massiques x_{Si} , x_{Cr} , x_{Fe} , x_{Ti} , x_{Nb} , x_C , x_{Mn} , respectivement du Si, du Cr, du Fe, du Ti, du Nb, du C et du Mn dans l'alliage, de sorte que l'alliage présente au moins 0,1% (en pourcentage molaire) de carbo-nitrides secondaires de type MX riches en Nb et/ou Ti, après que la température de service T_s lui ait été appliquée pendant quelques heures.

[0071] En particulier, les pourcentages massiques susmentionnés sont choisis de manière à respecter la relation (R2) ci-dessous :

(R2)

$$\begin{aligned}
& 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} \\
& - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 \\
& - 1,1578 \times x_{Ti}^3 + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 \\
& - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C \\
& - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \\
& \geq 0,1\%
\end{aligned}$$

[0072] Le respect de la relation (R2) permet d'assurer que la fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides secondaires de type MX sera formée à la température de service, garantissant ainsi une bonne résistance au fluage de l'alliage, en plus de ses qualités en ductilité et résistance à la corrosion.

[0073] L'invention concerne en outre un procédé de validation de la compatibilité d'un alliage austénitique à forte teneur en chrome, avec une température de service T_s entre 900°C et 1150°C. Par alliage compatible, on entend un alliage présentant une excellente résistance tant à la corrosion, à l'oxydation cyclique qu'au fluage, en conservant un bon niveau de ductilité.

[0074] Le procédé de validation comprend une étape de vérification que la fraction molaire f^{MX} de carbo-nitrides secondaires riches en niobium et/ou en titane dans l'alliage est supérieure à 0,1%, après que la température de service ait été appliquée audit alliage.

[0075] Cette fraction molaire peut être mesurée sur des échantillons formés de l'alliage à vérifier, par exemple par analyse en microscopie électronique à balayage ou en transmission ; ou alternativement, la fraction molaire f^{MX} peut être vérifiée grâce à la relation R2, à partir de la composition dudit alliage mesurée par spectrométrie à étincelle. Si l'inégalité est respectée pour la relation R2, l'alliage est compatible avec le domaine de température de service de 900°C à 1150°C. Si l'inégalité n'est pas respectée, l'alliage est identifié comme non compatible avec ce domaine de température de service.

[0076] Les alliages austénitiques selon l'invention peuvent trouver des applications dans le domaine de la pétrochimie (fours de vapocraquage) ou dans tout autre application à haute température, typiquement supérieure ou égale à 900°C, combinant des problématiques de résistance à l'environnement et au fluage.

[0077] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre et exemples décrits, et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

Revendications

1. Alliage austénitique à base de nickel et à forte teneur en chrome, destiné à être utilisé à une température de service donnée entre 900°C et 1150°C, l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentage massique :

- du chrome entre 40% et 45%,
- du fer entre 10% et 14%,
- du carbone entre 0,4% et 0,6%,
- du titane entre 0,05 et 0,2%,
- du niobium entre 0,5% et 1,5%,
- au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares ou l'hafnium, entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 1%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- des teneurs du molybdène ou cuivre inférieur à 0,5%
- impuretés à l'état de trace telles que le phosphore, le soufre, le plomb, l'étain, le zirconium ou le tungstène; leur teneur est inférieure à la centaine de particules par million (ppm),

- du nickel pour faire la balance des composés de l'alliage, et l'alliage présentant une fraction molaire de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane supérieure à 0,1%, après que la température de service lui ait été appliquée mesurées à l'aide d'un microscope électronique à balayage ou en transmission.

2. Alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel les carbo-nitrures secondaires sont de type MX, le métal M étant du niobium et/ou du titane, à plus de 80%, voire à plus de 90%, l'élément X étant composé de carbone et d'azote.
3. Alliage austénitique selon la revendication précédente, dans lequel les pourcentages massiques du chrome, du fer, du carbone, du titane, du niobium, du silicium et du manganèse respectent la relation (R2) suivante :

$$\begin{aligned}
 &1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &- 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 &- 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 &+ 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
 &+ 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &+ 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &+ 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 &+ 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
 &- 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 &+ 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
 \end{aligned}$$

4. Procédé de conception d'un alliage austénitique à base de nickel et à forte teneur en chrome, destiné à être utilisé à une température de service donnée entre 900°C et 1150°C, l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentage massique :

- du chrome entre 40% et 45%,
- du fer entre 10% et 14%,
- du carbone entre 0,4% et 0,6%,
- du titane entre 0,05 et 0,2%,
- du niobium entre 0,5% et 1,5%,
- au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares ou l'hafnium, entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 1%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- des teneurs du molybdène ou cuivre inférieur à 0,5%- impuretés à l'état de trace telles que le phosphore, le soufre, le plomb, l'étain, le zirconium ou le tungstène; leur teneur est inférieure à la centaine de particules par million (ppm),
- du nickel pour faire la balance des composés de l'alliage, le procédé comprenant une étape de choix des pourcentages massiques du chrome (x_{Cr}), du fer (x_{Fe}), du carbone (x_C), du titane (x_{Ti}), du niobium (x_{Nb}), du silicium (x_{Si}) et du manganèse (x_{Mn}) de sorte que l'alliage présente une fraction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane supérieure à 0,1%, après que la température de service lui ait été appliquée, mesurées à l'aide d'un microscope électronique à balayage ou en transmission.

5. Procédé de conception d'un alliage auténitique selon la revendication précédente, dans lequel la faction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane est mesurée par microscopie électronique à balayage ou en transmission, sur un échantillon formé dans ledit alliage après que la température de service lui ait été appliquée.
6. Procédé de conception d'un alliage austénitique selon l'une des deux revendications précédentes, dans lequel les pourcentages massiques du chrome (x_{Cr}), du fer (x_{Fe}), du carbone (x_C), du titane (x_{Ti}), du niobium (x_{Nb}), du silicium

(x_{Si}) et du manganèse (x_{Mn}) respectent la relation (R2) suivante :

$$\begin{aligned}
 & 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 & - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 & - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 & + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
 & + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 & + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 & + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 & + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
 & - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 & + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
 \end{aligned}$$

7. Procédé de validation d'un alliage austénitique à base de nickel et à forte teneur en chrome pour son utilisation à une température de service donnée entre 900°C et 1150°C, l'alliage comprenant les composés suivants en pourcentage massique :

- du chrome entre 40% et 45%,
- du fer entre 10% et 14%,
- du carbone entre 0,4% et 0,6%,
- du titane entre 0,05 et 0,2%,
- du niobium entre 0,5% et 1,5%,
- au moins un élément réactif, choisi parmi les terres rares ou l'hafnium, entre 0,002% et 0,1%,
- du silicium entre 0 et 1%,
- du manganèse entre 0 et 0,5%,
- des teneurs du molybdène ou cuivre inférieur à 0,5%- impuretés à l'état de trace telles que le phosphore, le soufre, le plomb, l'étain, le zirconium ou le tungstène; leur teneur est inférieure à la centaine de particules par million (ppm),
- du nickel pour faire la balance des composés de l'alliage, le procédé de validation comprenant une étape de vérification que la fraction molaire (f^{MX}) de carbo-nitrures secondaires riches en niobium et/ou en titane dans l'alliage est supérieure à 0,1%, après que la température de service ait été appliquée audit alliage, mesurées à l'aide d'un microscope électronique à balayage ou en transmission.

Patentansprüche

1. Austenitische Legierung auf Basis von Nickel und mit hohem Chromgehalt, die dazu bestimmt ist, bei einer gegebenen Betriebstemperatur zwischen 900 °C und 1150 °C verwendet zu werden, die Legierung umfassend die folgenden Verbindungen in Massenprozent:

- Chrom zwischen 40 % und 45 %,
- Eisen zwischen 10 % und 14 %,
- Kohlenstoff zwischen 0,4 % und 0,6 %,
- Titan zwischen 0,05 und 0,2 %,
- Niob zwischen 0,5 % und 1,5 %,
- mindestens ein reaktives Element, das aus seltenen Erden oder Hafnium ausgewählt ist, zwischen 0,002 % und 0,1 %,
- Silizium zwischen 0 und 1 %,
- Mangan zwischen 0 und 0,5 %,
- Molybdän- oder Kupfergehalte unter 0,5 %

- Spurenverunreinigungen wie Phosphor, Schwefel, Blei, Zinn, Zirkonium oder Wolfram; wobei ihr Gehalt weniger als hundert Partikel pro Million (ppm) beträgt,
 - Nickel zum Ausgleichen der Verbindungen der Legierung, und wobei die Legierung einen Molanteil an sekundären Carbonitriden, die reich an Niob und/oder Titan sind, von mehr als 0,1 % aufweist, nachdem die Betriebstemperatur darauf angewendet wurde, die mittels eines Raster- oder Transmissionselektronenmikroskops gemessen werden.

2. Austenitische Legierung nach dem vorstehenden Anspruch, wobei die sekundären Carbonitride von Typ MX sind, wobei das Metall M zu mehr als 80 % oder sogar zu mehr als 90 % Niob und/oder Titan ist, wobei das Element X aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht.

3. Austenitische Legierung nach dem vorstehenden Anspruch, wobei die Massenanteile von Chrom, Eisen, Kohlenstoff, Titan, Niob, Silizium und Mangan der folgenden Beziehung (R2) entsprechen:

$$\begin{aligned}
 1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
 + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
 - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
 \end{aligned}$$

4. Verfahren zum Entwerfen einer austenitischen Legierung auf Basis von Nickel und mit hohem Chromgehalt, die dazu bestimmt ist, bei einer gegebenen Betriebstemperatur zwischen 900 °C und 1150 °C verwendet zu werden, die Legierung umfassend die folgenden Verbindungen in Massenprozent:

- Chrom zwischen 40 % und 45 %,
- Eisen zwischen 10 % und 14 %,
- Kohlenstoff zwischen 0,4 % und 0,6 %,
- Titan zwischen 0,05 und 0,2 %,
- Niob zwischen 0,5 % und 1,5 %,
- mindestens ein reaktives Element, das aus seltenen Erden oder Hafnium ausgewählt ist, zwischen 0,002 % und 0,1 %,
- Silizium zwischen 0 und 1 %,
- Mangan zwischen 0 und 0,5 %,
- Molybdän- oder Kupfergehalte unter 0,5 % - Spurenverunreinigungen wie Phosphor, Schwefel, Blei, Zinn, Zirkonium oder Wolfram; wobei ihr Gehalt weniger als hundert Partikel pro Million (ppm) beträgt,
- Nickel zum Ausgleichen der Verbindungen der Legierung, das Verfahren umfassend einen Schritt zum Auswählen der Massenprozentsätze von Chrom (x_{Cr}), Eisen (x_{Fe}), Kohlenstoff (x_C), Titan (x_{Ti}), Niob (x_{Nb}), Silizium (x_{Si}) und Mangan (x_{Mn}), sodass die Legierung einen Molanteil (f^{MX}) von sekundären Carbonitriden, die reich an Niob und/oder Titan sind, von mehr als 0,1 % aufweist, nachdem die Betriebstemperatur darauf angewendet wurde, die mittels eines Raster- oder Transmissionselektronenmikroskops gemessen werden.

5. Verfahren zum Entwerfen einer austenitischen Legierung nach dem vorstehenden Anspruch, wobei der Molanteil (f^{MX}) von sekundären Carbonitriden, die reich an Niob und/oder Titan sind, durch Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie an einer Probe gemessen wird, die in der Legierung ausgebildet wird, nachdem die Betriebstemperatur darauf angewendet wurde.

6. Verfahren zum Entwerfen einer austenitischen Legierung nach einem der zwei vorstehenden Ansprüche, wobei die

Massenanteile an Chrom (x_{Cr}), Eisen (x_{Fe}), Kohlenstoff (x_C), Titan (x_{Ti}), Niob (x_{Nb}), Silizium (x_{Si}) und Mangan (x_{Mn}) der folgenden Beziehung (R2) entsprechen:

$$\begin{aligned}
 &1,4022 - 1,2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1,8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5,5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &\quad - 8,8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5,3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 &\quad - 1,42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4,5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 &\quad + 4,5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1,5347 \times x_{Ti}^4 - 1,1578 \times x_{Ti}^3 \\
 &\quad + 2,6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1,3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &\quad + 7,9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2,06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &\quad + 1,9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6,6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 &\quad + 3,0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5,1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3,1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
 &\quad - 8,5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3,3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 &\quad + 1,5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2,2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0,1
 \end{aligned}$$

7. Verfahren zum Validieren einer austenitischen Legierung auf Basis von Nickel und mit hohem Chromgehalt für ihre Verwendung bei einer gegebenen Betriebstemperatur zwischen 900 °C und 1150 °C, die Legierung umfassend die folgenden Verbindungen in Massenprozent:

- Chrom zwischen 40 % und 45 %,
- Eisen zwischen 10 % und 14 %,
- Kohlenstoff zwischen 0,4 % und 0,6 %,
- Titan zwischen 0,05 und 0,2 %,
- Niob zwischen 0,5 % und 1,5 %,
- mindestens ein reaktives Element, das aus seltenen Erden oder Hafnium ausgewählt ist, zwischen 0,002 % und 0,1 %,
- Silizium zwischen 0 und 1 %,
- Mangan zwischen 0 und 0,5 %,
- Molybdän- oder Kupfergehalte unter 0,5 % - Spurenverunreinigungen wie Phosphor, Schwefel, Blei, Zinn, Zirkonium oder Wolfram; wobei ihr Gehalt weniger als hundert Partikel pro Million (ppm) beträgt,
- Nickel zum Ausgleichen der Verbindungen der Legierung, das Validierungsverfahren umfassend einen Schritt zum Überprüfen, ob der Molanteil (f^{MX}) an sekundären Carbonitriden, die reich an Niob und/oder Titan sind, in der Legierung größer als 0,1 % ist, nachdem die Betriebstemperatur auf die Legierung angewendet wurde, die mittels eines Raster- oder Transmissionselektronenmikroskops gemessen werden.

Claims

1. Austenitic alloy based on nickel and with a high chromium content, intended to be used at a given operating temperature between 900°C and 1150°C, the alloy comprising the following compounds by mass percentage:

- chromium between 40% and 45%,
- iron between 10% and 14%,
- carbon between 0.4% and 0.6%,
- titanium between 0.05 and 0.2%,
- niobium between 0.5% and 1.5%,
- at least one reactive element, selected from rare earths or hafnium, between 0.002% and 0.1%,
- silicon between 0 and 1%,
- manganese between 0 and 0.5%,
- molybdenum or copper content of less than 0.5%
- trace impurities such as phosphorus, sulfur, lead, tin, zirconium or tungsten; the content of which is less than one hundred particles per million (ppm),
- nickel to make up the balance of the alloy compounds, and the alloy having a molar fraction of niobium- and/or

titanium-rich secondary carbo-nitrides greater than 0.1%, after the operating temperature has been applied thereto, measured using a scanning or transmission electron microscope.

2. Austenitic alloy according to the preceding claim, wherein the secondary carbo-nitrides are of the MX type, with the metal M being niobium and/or titanium, at more than 80%, or at more than 90%, with the element X being composed of carbon and nitrogen.
3. Austenitic alloy according to the preceding claim, wherein the mass percentages of chromium, iron, carbon, titanium, niobium, silicon and manganese are in accordance with the following relation (R2):

$$\begin{aligned}
 &1.4022 - 1.2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1.8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5.5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
 &\quad - 8.8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5.3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
 &\quad - 1.42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4.5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
 &\quad + 4.5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1.5347 \times x_{Ti}^4 - 1.1578 \times x_{Ti}^3 \\
 &\quad + 2.6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1.3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
 &\quad + 7.9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2.06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
 &\quad + 1.9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6.6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
 &\quad + 3.0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5.1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3.1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
 &\quad - 8.5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3.3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
 &\quad + 1.5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2.2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0.1
 \end{aligned}$$

4. Method for designing an austenitic alloy based on nickel and with a high chromium content, intended to be used at a given operating temperature between 900°C and 1150°C, the alloy comprising the following compounds by mass percentage:

- chromium between 40% and 45%,
- iron between 10% and 14%,
- carbon between 0.4% and 0.6%,
- titanium between 0.05 and 0.2%,
- niobium between 0.5% and 1.5%,
- at least one reactive element, selected from rare earths or hafnium, between 0.002% and 0.1%,
- silicon between 0 and 1%,
- manganese between 0 and 0.5%,
- molybdenum or copper content of less than 0.5%
- trace impurities such as phosphorus, sulfur, lead, tin, zirconium or tungsten; the content of which is less than one hundred particles per million (ppm),
- nickel to make up the balance of the alloy compounds, the method comprising a step of selecting the mass percentages of chromium (x_{Cr}), iron (x_{Fe}), carbon (x_C), titanium (x_{Ti}), niobium (x_{Nb}), silicon (x_{Si}) and manganese (x_{Mn}) so that the alloy has a molar fraction (f^{MX}) of niobium- and/or titanium-rich secondary carbo-nitrides greater than 0.1%, after the operating temperature has been applied thereto, measured using a scanning or transmission electron microscope.

5. Method for designing an austenitic alloy according to the preceding claim, wherein the molar fraction (f^{MX}) of niobium- and/or titanium-rich secondary carbo-nitrides is measured by scanning or transmission electron microscopy, on a sample formed in said alloy after the operating temperature has been applied thereto.

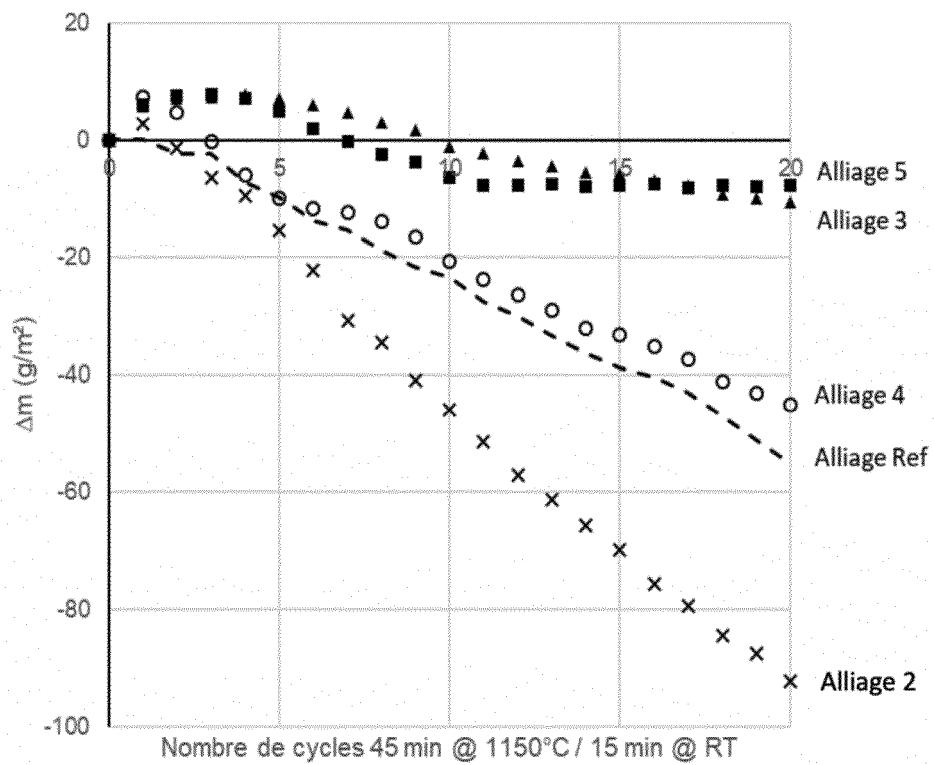
6. Method for designing an austenitic alloy according to one of the two preceding claims, wherein the mass percentages of chromium (x_{Cr}), iron (x_{Fe}), carbon (x_C), titanium (x_{Ti}), niobium (x_{Nb}), silicon (x_{Si}) and manganese (x_{Mn}) are in accordance with the following relation (R2):

$$\begin{aligned}
& 1.4022 - 1.2994 \times 10^{-4} \times x_{Si}^2 + 1.8791 \times 10^{-3} \times x_{Si} + 5.5337 \times 10^{-7} \times x_{Cr}^4 \\
& - 8.8976 \times 10^{-5} \times x_{Cr}^3 + 5.3453 \times 10^{-3} \times x_{Cr}^2 \\
& - 1.42 \times 10^{-1} \times x_{Cr} - 4.5781 \times 10^{-6} \times x_{Fe}^2 \\
& + 4.5556 \times 10^{-4} \times x_{Fe} + 1.5347 \times x_{Ti}^4 - 1.1578 \times x_{Ti}^3 \\
& + 2.6301 \times 10^{-1} \times x_{Ti}^2 + 1.3352 \times 10^{-2} \times x_{Ti} \\
& + 7.9375 \times 10^{-4} \times x_{Nb}^4 - 2.06378 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^3 \\
& + 1.9558 \times 10^{-3} \times x_{Nb}^2 + 6.6442 \times 10^{-3} \times x_{Nb} \\
& + 3.0959 \times 10^{-1} \times x_C^4 - 5.1282 \times 10^{-1} \times x_C^3 + 3.1538 \times 10^{-1} \times x_C^2 \\
& - 8.5003 \times 10^{-2} \times x_C - 3.3333 \times 10^{-6} \times x_{Mn}^3 \\
& + 1.5 \times 10^{-5} \times x_{Mn}^2 + 2.2833 \times 10^{-4} \times x_{Mn} \geq 0.1
\end{aligned}$$

7. Method for validating an austenitic alloy based on nickel and with a high chromium content for its use at a given operating temperature between 900°C and 1150°C, the alloy comprising the following compounds by mass percentage:

- chromium between 40% and 45%,
- iron between 10% and 14%,
- carbon between 0.4% and 0.6%,
- titanium between 0.05 and 0.2%,
- niobium between 0.5% and 1.5%,
- at least one reactive element, selected from rare earths or hafnium, between 0.002% and 0.1%,
- silicon between 0 and 1%,
- manganese between 0 and 0.5%,
- molybdenum or copper content of less than 0.5%
- trace impurities such as phosphorus, sulfur, lead, tin, zirconium or tungsten; the content of which is less than one hundred particles per million (ppm),
- nickel to make up the balance of the alloy compounds, the validation method comprising a step of verifying that the molar fraction (f^{MX}) of niobium- and/or titanium-rich secondary carbo-nitrides in the alloy is greater than 0.1%, after the operating temperature has been applied to said alloy, measured using a scanning or transmission electron microscope.

[Fig. 1]



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2333870 [0002]
- EP 0765948 A [0004]
- EP 2939808 A [0007]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **M.ROUSSEL et al.** Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels. *Materialia*, 2018, vol. 4, 331-339 [0024]