

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 902 111**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 05133**

⑤1 Int Cl⁸ : C 22 C 38/18 (2006.01), C 22 C 38/44, 38/52

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.06.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.12.07 Bulletin 07/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *V & M FRANCE Société par actions simplifiée* — FR.

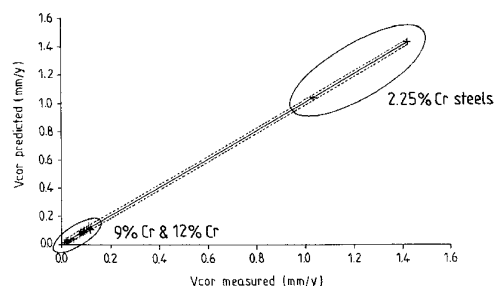
⑦2 Inventeur(s) : PETELOT DANIEL, LEYER JEAN et VANDENBERGHE BRUNO.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NETTER.

⑤4 COMPOSITIONS D'ACIERS POUR USAGES SPECIAUX.

⑤7 On recherche des aciers présentant une excellente tenue dans le temps, sous ambiance de corrosion par des milieux oxydants tels que, par exemple, des fumées ou la vapeur d'eau, sous pression et/ou température élevées. Il est proposé une composition d'acier pour applications spéciales, qui se situe dans la zone comprenant, en teneur en poids, environ 1,8 à 11 % de Chrome (et préférentiellement entre environ 2,3 et 10 % de Chrome), moins de 1 % de Silicium, et entre 0,20 et 0,45 % de Manganèse. Il s'est avéré possible d'ajuster les teneurs de la composition selon un modèle prédéterminé, choisi pour obtenir des caractéristiques de corrosion sensiblement optimales dans des conditions données de performances à haute température. Ce modèle peut faire intervenir comme addition ou comme résiduel au moins un élément choisi parmi le molybdène, le tungstène, le cobalt, et le nickel.



FR 2 902 111 - A1



Compositions d'aciers pour usages spéciaux

L'invention concerne une nouvelle composition d'acier pour usages spéciaux,
5 en particulier à hautes performances en présence de corrosion par des milieux oxydants
tels que, par exemple, des fumées ou la vapeur d'eau, sous pression et/ou température
élevées.

Des ambiances de pression et température élevées en présence de vapeur d'eau
10 existent notamment en production industrielle de l'électricité. La génération, le
conditionnement (notamment la surchauffe et la resurchauffe) et le transport de la
vapeur d'eau se font à l'aide d'éléments en acier, en particulier des tubes sans soudure.
Malgré une longue histoire de solutions envisagées ou mises en œuvre, sur laquelle on
reviendra, de sérieux problèmes demeurent en termes de tenue dans l'ambiance
15 concernée, de même que dans le temps.

Ces problèmes sont particulièrement difficiles à résoudre, du fait notamment de
la variabilité significative des propriétés des aciers en fonction de leurs constituants, et
de la lourdeur des essais de corrosion à chaud sur une longue période.

20

Dans la suite du présent document on emploiera le terme « corrosion » ou
« corrosion à chaud » pour désigner les phénomènes de perte de métal par oxydation à
chaud.

25 La présente invention vient améliorer la situation.

L'invention propose une composition d'acier pour applications spéciales, qui
se situe dans la zone comprenant, en teneur en poids, environ 1,8 à 11 % de Chrome (et
préférentiellement entre environ 2,3 et 10 % de Chrome), moins de 1 % de Silicium, et
30 entre 0,20 et 0,45 % de Manganèse. Il s'est avéré possible d'ajuster les teneurs de la
composition selon un modèle prédéterminé, choisi pour obtenir des caractéristiques de
corrosion sensiblement optimales dans des conditions données de performances à haute

température. Ce modèle peut faire intervenir comme addition ou comme résiduel au moins un élément choisi parmi le molybdène, le tungstène, le cobalt, et le nickel.

Plus particulièrement, la composition comporte une teneur de silicium en poids
5 comprise entre environ 0,20 et 0,50 %, de préférence entre environ 0,30 et 0,50%. Elle peut comporter aussi une teneur de manganèse en poids comprise entre 0,25 et 0,45 % environ, et plus préférentiellement entre 0,25 et 0,40% environ.

Selon un autre aspect de l'invention, ledit modèle comporte au moins un terme
10 de contribution du chrome, et un terme de contribution du manganèse seul. Le terme de contribution du manganèse seul peut comprendre une fonction polynomiale du second degré de la teneur en manganèse. Le terme de contribution du chrome peut comprendre un terme quadratique en inverse de la teneur en chrome, et un terme en inverse d'une quantité contenant la teneur en chrome.

15

Selon des modes de réalisation préférentiels, que l'on décrira plus en détail :

- la composition d'acier comporte entre 2,3 et 2,6 % en poids de Chrome, environ.
- la composition d'acier comporte entre 8,9 et 9,5 % à 10 %, en poids de Chrome, environ.

20

L'invention couvre également un tube sans soudure ou son accessoire, essentiellement constitué d'une composition d'acier proposée, l'application de la composition d'acier à des tubes sans soudure et accessoires, destinés à générer, à véhiculer ou à conditionner de la vapeur d'eau sous pression et température élevées,
25 ainsi que la technique décrite pour optimiser les propriétés des compositions d'aciers spéciaux, en particulier pour leur application à des tubes sans soudure et accessoires, destinés à générer, à véhiculer ou à conditionner de la vapeur d'eau sous pression et température élevées.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée ci-après, faite en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- La figure 1 illustre schématiquement le déroulement dans le temps d'un premier mécanisme d'oxydation, dit ici de <type 1> ;
- La figure 2 illustre schématiquement le déroulement dans le temps d'un second mécanisme d'oxydation, dit ici de <type 2> ;
- 5 - La figure 3 est un graphe illustratif de propriétés de compositions d'acier ;
- La figure 4 est un tableau de compositions d'acier, ayant fait l'objet de mesures de corrosion à long terme à 650°C, lesquelles figurent dans la dernière colonne du tableau ;
- La figure 5 est un graphe représentant une correspondance entre des données
10 mesurées et des données calculées ; et
- La figure 6 est un graphe formant détail partiel de la figure 5.

Les dessins, la description ci-après et ses annexes contiennent, pour l'essentiel, des éléments de caractère certain. Ils pourront donc non seulement servir à mieux faire
15 comprendre la présente invention, mais aussi contribuer à sa définition, le cas échéant.

On examine maintenant les conditions dans lesquelles l'invention peut s'appliquer.

20 On considère par exemple le cas d'une centrale thermique à combustible fossile, qui comprend une chaudière de puissance délivrant de la vapeur d'eau surchauffée à une turbine à vapeur accouplée à un alternateur. On connaît le bon rendement thermique de ce genre de centrales thermiques, que l'on cherche par ailleurs à rendre de moins en moins polluantes, en limitant les rejets tant de fumées que de gaz
25 nocifs tels que le SO₂, les NO_x et le CO₂, ce dernier étant plus particulièrement responsable de l'effet de serre. Or la réduction de la quantité relative de CO₂ produite lors de la combustion passe par l'augmentation du rendement de la chaudière, laquelle est liée à la température et à la pression de la vapeur délivrée à la turbine.

30 La vapeur d'eau étant essentiellement confinée dans des tubes sans soudure en acier, on a cherché depuis de nombreuses années à améliorer les caractéristiques de résistance à long terme des tubes à la pression intérieure de fluide à haute température

en améliorant leur résistance au fluage et notamment leur résistance à la rupture par fluage en 100 000 heures.

Le groupe dit American Society for Testing and Materials ("ASTM") a établi
5 des normes ou spécifications dans lesquelles puisent les hommes du métier pour le
choix de leurs aciers. S'agissant d'aciers spéciaux pour usage à haute température, ce
sont :

- la spécification A213, intitulée "Standard Specification for Seamless Ferritic and
10 Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater and Heat-Exchanger Tubes", et
- la spécification A335 : "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel
Pipe for High-Temperature Service".

Les chaudières des années 1960 mettaient en œuvre des aciers non alliés pour
15 les panneaux d'écran de la chaudière et des nuances à 2,25 % Cr et 1 % Mo (nuances
T22 de l'ASTM A213 et P22 de l'ASTM A335) pour les parties chaudes des tubes de
surchauffeurs et les conduites de vapeur surchauffée (160 bars - 560° C).

Les aciers inoxydables austénitiques à 18 % Cr et 10 % Ni possèdent
20 intrinsèquement de meilleures caractéristiques de résistance au fluage que les nuances
plus faiblement alliées à structure ferritique mais possèdent de graves inconvénients du
fait qu'une même chaudière doit alors comprendre des parties en acier à structure
austénitique et d'autres à structure ferritique : il en découle d'une part des différences de
coefficients de dilatation thermique, et d'autre part la nécessité de réaliser des jonctions
25 soudées entre tubes de structure métallurgique différente.

La tendance a donc été à l'amélioration des matériaux à structure ferritique.

L'acier X 20 Cr Mo V 12 - 1 à 12 % Cr selon la norme allemande DIN 17.175
30 n'est plus très en vogue car sa mise en œuvre est très délicate et ses caractéristiques de
fluage sont dépassées.

Les années 1980 ont vu l'apparition dans les normes de nuances à 9 % Cr microalliées (T91 et P91, T92 et P92 selon ASTM A213 et A335) possédant à la fois une bonne résistance au fluage et d'excellentes propriétés de mise en œuvre.

5 En parallèle, sont apparues dans les années 1990, des nuances à 2,25 % Cr microalliées (T23, P23, T24, P24) pour améliorer les performances des panneaux d'écrans et/ou de certaines parties des surchauffeurs.

10 Se sont alors posés des problèmes de tenue à l'oxydation à chaud, notamment dans le cas des aciers à 9 % Cr en comparaison à l'acier X 20 Cr Mo V 12 - 1 contenant 12 % Cr. On sait en effet que le Cr et également Si et Al sont des éléments qui réduisent l'oxydation à chaud.

Le terme <oxydation à chaud> regroupe 2 types de phénomènes :

15

- l'oxydation par les fumées oxydantes, et
- l'oxydation par la vapeur d'eau.

Oxydation sur la surface extérieure des tubes

20

Les phénomènes d'oxydation par les fumées oxydantes se produisent à l'extérieur des tubes et plus particulièrement à l'extérieur des tubes de surchauffeurs compte-tenu des flux de fumées que voient passer ces tubes.

25

Ils se traduisent par une perte d'épaisseur de métal et de ce fait par une augmentation de la contrainte tangentielle σ dans le tube que l'on peut écrire par la relation [11] annexée, où D est le diamètre extérieur, e est l'épaisseur et P la pression intérieure de vapeur à l'intérieur des tubes.

30

La cinétique d'oxydation est d'autant plus rapide que la couche d'oxyde (ou calamine) est mince. On pourrait donc croire qu'elle s'autolimité avec la croissance de la couche de calamine. Malheureusement, lorsque la couche de calamine est épaisse,

elle perd de l'adhérence et se détache en feuilles (exfoliation). Il en découle que l'oxydation reprend à grande vitesse là où le métal est à nu.

Un métal ayant une cinétique d'oxydation lente et apte à former des calamines
5 fines et adhérentes est donc hautement souhaitable.

Oxydation sur la surface intérieure des tubes

Il en est de même pour d'autres raisons pour les phénomènes d'oxydation par
10 la vapeur d'eau qui se manifestent à l'intérieur des tubes et qui ont été plus récemment étudiés. En effet, la calamine formée à l'intérieur des tubes de surchauffeurs constitue un isolant thermique entre les fumées (source de chaleur) et la vapeur d'eau à surchauffer. Et une calamine épaisse côté vapeur (intérieur du tube) se traduit par une température plus élevée du métal que lorsque la calamine est mince. Or l'influence
15 négative de la température sur la résistance au fluage est exponentielle.

A caractéristique de résistance au fluage identique, un tube en acier résistant à l'oxydation par la vapeur pourra donc surchauffer la vapeur à une plus haute température qu'un tube en acier moins résistant à l'oxydation par la vapeur.
20

En outre, en cas de calamine épaisse et/ou peu adhérente, une exfoliation de celle-ci peut avoir pour conséquence :

- dans le cas des tubes de surchauffeurs une accumulation de la calamine exfoliée
25 dans les épingles des serpentins de surchauffeurs, entravant la circulation de vapeur et pouvant causer des éclatements de tubes surchauffeurs par surchauffe catastrophique,
- un entraînement de la calamine exfoliée, issue tant des tubes surchauffeurs que des collecteurs de vapeur ou des conduites de vapeur, dans les aubes de la turbine avec
30 un risque d'érosion et/ou abrasion et de destruction de celles-ci.

Etat de la technique

Pour le moment, les codes de calcul de chaudière ne prennent pas en compte de manière fine les caractéristiques de résistance à l'oxydation à chaud (on utilise des règles empiriques définissant de manière trop pessimiste une surépaisseur pour l'oxydation à chaud tant par les fumées que par la vapeur d'eau).

Approche de la Demanderesse

10 Dans WO 02/081766, la Demanderesse a proposé une composition d'acier pour tubes sans soudure ayant de très bonnes propriétés en termes tant de résistance à la rupture par fluage que de résistance à l'oxydation à chaud.

15 Cette composition est désignée commercialement VM12. Elle a surpris les inventeurs en ce qui concerne la résistance à l'oxydation à chaud par la vapeur à 600°C et 650°C, qui est très supérieure à celle des aciers à 9 % Cr, égale voire supérieure à celle de l'acier X 20 Cr Mo V12-1 contenant également 12 % Cr et presque aussi bonne que celle de la nuance austénitique TP 347 FG contenant 18 % Cr.

20 Des résultats expérimentaux obtenus à l'Ecole des Mines de Douai ont été présentés à la conférence "High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, les Embiez 2004, et ont été publiés dans Materials Science Forum, Vol 461-464 (2004) p. 1039-1046, sous le titre "Steam Corrosion Resistance of New 12 % Ferrite Boiler Steels".

25

Les auteurs (V. Lepingle et al.) ont observé qu'il est difficile de prévoir de manière quantitative la cinétique d'oxydation à chaud, les éléments de la composition chimique de l'acier pouvant avoir une influence non linéaire, voire fonctionner en synergie.

30

Ils ont notamment fait apparaître l'existence de deux types distincts de mécanismes de croissance intervenant dans l'oxydation à chaud, illustrés sur les Figures 1 et 2.

5 La figure 1 illustre le mécanisme régissant classiquement l'oxydation à chaud des aciers à 9-12 % Cr. Comme on le voit, l'oxyde germe de manière homogène sur l'ensemble de la surface.

Le mécanisme de la figure 2 est relatif à la nuance VM 12, à certaines
10 compositions d'acier X20 Cr Mo V 12-1 et à la nuance austénitique TP 347 FG à grains fins: ici, l'oxyde naît sous forme de germes isolés qui doivent se développer en surface avant de constituer une couche et se développer en profondeur. Ce mécanisme conduit à des cinétiques lentes d'oxydation et à des calamines adhérentes.

15 D'autres travaux se sont également intéressés à prédire la cinétique d'oxydation à chaud par la vapeur d'eau.

Une communication de Zurek et al. a été également présentée à la conférence Les Embiez et publiée dans "Materials Sciences Forum", Vol 461-464 (2004) pp
20 791-798. Elle montre qualitativement l'influence de divers éléments chimiques sur la variation de la constante K_p de la loi d'oxydation empirique

$$\Delta m = K_p t^z$$

25 dans laquelle Δm est l'accroissement de masse par oxydation et t le temps, tandis que z est généralement pris égal à 1/2. La constante K_p présentant une décroissance brutale au-delà d'une certaine teneur en chrome.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de Zurek et al. sont les
30 suivantes (voir figure 3) :

- L'ajout de manganèse déplace vers la droite la zone de forte décroissance de Kp en fonction de la teneur en chrome ; Selon ce travail, l'addition de Mn tend à contrarier l'effet bénéfique du Cr ;
- L'ajout de silicium ou de cobalt déplace au contraire vers la gauche la zone de forte décroissance de Kp en fonction de la teneur en chrome. Selon ce travail, Si et Co ont une influence bénéfique qui étend le domaine d'action du Cr.

On comprend qu'il est difficile d'en tirer des indications précises sur les propriétés de tel ou tel alliage.

10

Osgerby et al. (S. Osgerby, A. Fry "Assessment of steam oxidation behaviour of high temperature plant materials" Proceedings from the 4th international EPRI conference , October 25-28, 2004 - Hilton Head Island, South Carolina – pp 388-401) ont également étudié l'oxydation de divers aciers et alliages de Ni par la vapeur d'eau. Ils ont effectué sur les résultats un traitement à l'aide de réseaux de neurones. Ils ont abouti à des équations qui dans le cas des aciers ferritiques à 9 - 12 % Cr montrent quantitativement une influence positive de Cr, Si, Mn et Mo et une influence négative de W.

20 Globalement, les conclusions de ces travaux sont diverses, et même opposées en ce qui concerne le cas du manganèse dans les aciers ferritiques.

La Demanderesse a cherché à mieux faire, et en particulier à obtenir des éléments quantitatifs permettant d'améliorer les aciers existants, notamment ceux à 9 % Cr dont la résistance à l'oxydation est considérée jusqu'à présent insuffisante et ceux à 2,25 % Cr.

Expérimentations de la Demanderesse

30 L'Ecole des Mines de Douai a tout d'abord mis au point à l'occasion d'un contrat d'étude avec la Demanderesse une formule de prévision de la perte d'épaisseur de métal (déterminée après décapage de l'oxyde formé sans attaque du métal) sur un an

à partir d'une modélisation de l'influence de l'ensemble des éléments de la composition chimique.

5 Cette formule dite LPL (Lowerest Protective Layer of Scale) n'est pas publique et les termes n'en sont pas connus de la Demanderesse.

La Demanderesse a simplement pu constater des écarts notables entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par application de la formule LPL, qui lui ont été communiqués.

10

La Demanderesse a donc repris les mesures de la cinétique d'oxydation à chaud par la vapeur d'eau à 650°C présentées à la conférence Les Embiez 2004 (voir ci-dessus) sur 16 échantillons d'aciers à structure ferritique (ferrite + perlite, bainite revenue, martensite revenue) dont la teneur en Cr va de 2,25 % (T22 - T23) à 13 %. La figure 4 est un tableau de composition des aciers testés avec, en dernière colonne, les valeurs des mesures de corrosion correspondant à la perte d'épaisseur de métal sur un an (vitesse de corrosion V_{cor}) pour ces aciers.

20

Le terme « ND » dans le tableau de la figure 4 signifie « non disponible ».

La Demanderesse a réalisé sur ces résultats expérimentaux une analyse statistique multidimensionnelle. Elle s'est fondée sur une pluralité de termes traduisant une approche empirique raisonnée de certains mécanismes ou influences, qui déterminent la vitesse de corrosion V_{cor} .

25

Après plusieurs essais, la Demanderesse a obtenu la formule [21] annexée, qui exprime la vitesse de corrosion V_{cor} à 650°C, sur le long terme, c'est-à-dire sur une période de l'ordre d'une année.

30

La formule [21] donne la perte d'épaisseur moyenne de métal (en mm) sur un an d'exposition à la vapeur d'eau à 650°C. Cette perte d'épaisseur moyenne est elle

même déduite d'une perte de poids du métal après décapage sélectif de l'oxyde, en conditions standard. La formule [21] comporte différents termes précisés comme suit :

<i>Terme</i>	<i>Influence représentée</i>
1/Cr ²	représente principalement l'influence de la teneur en chrome, ici une dépendance inverse au carré de la teneur en chrome
1/A	représente principalement l'influence des teneurs en molybdène, tungstène, nickel et cobalt, compte-tenu d'une interaction avec la teneur en chrome
B	représente principalement l'influence de la teneur en silicium, là aussi compte-tenu d'une interaction avec la teneur en chrome
C	représente principalement l'influence de la teneur en manganèse, compte-tenu d'interactions avec les teneurs en tungstène et le nickel

5 Les teneurs de la formule [21] sont exprimées en % en poids (ou en masse).

Les coefficients α (alpha), β (béta) et δ (delta) et ceux qui interviennent dans les expressions B et C ont sensiblement les valeurs indiquées en annexe 1, Section 3, expressions [31] à [36].

10

A côté de cela, si l'on examine la formule [21] globalement, il apparaît qu'elle comporte notamment :

- une fonction de la teneur en chrome qui comprend un terme en $1/Cr^2$ avec un terme d'allure en $1/Cr$ (terme 1/A), et un terme correctif en Cr (terme B),
- une fonction polynomiale (ici du second degré) de la teneur en Manganèse (terme C),
- une contribution conjointe (notée q) de W + Ni (tungstène + nickel) qui est d'une part en $1/-q$ dans le terme A, et d'autre part en q dans le terme C.
- 20 - les autres teneurs n'interviennent qu'une seule fois, d'une manière qui se lit directement sur la formule.

Les figures 5 et 6 illustrent comment cette nouvelle formule V_{cor} en ordonnées (V_{cor} predicted) se compare aux résultats expérimentaux connus de la Demanderesse en abscisses (V_{cor} measured). Il en découle :

- 5 - en figure 5 (partie de droite), que la correspondance est excellente pour des teneurs en Chrome voisines de 2,25 %,
- en figure 5 (partie de gauche), ainsi qu'en figure 6, qui est un détail de la partie de gauche de la figure 5, que la correspondance est également excellente pour des teneurs en Chrome voisines de 9 % et 12 %.

10

En bref, la modélisation et l'expérience donnent des résultats remarquablement concordants. Bien évidemment, l'invention n'est pas limitée à l'expression de la formule [21], dont on sait écrire des équivalents d'allure différente. On peut également en écrire des équivalents simplifiés, d'usage plus local (en termes de fourchettes de teneurs), compte-tenu des propriétés de variation de chacun des termes, ou de leurs éléments. Enfin, si la formule [21] a été établie à 650°C, elle est naturellement valable pour d'autres températures, inférieures ou supérieures. Par exemple, une nuance d'acier ayant une vitesse de corrosion plutôt élevée à 650 °C pourra être acceptable à des températures inférieures, si elle a des propriétés intéressantes d'un point de vue
15
20 quelconque, y compris un coût de fabrication moindre.

Plus finement, la Demanderesse a constaté une forte influence néfaste de la teneur en Mn au-dessus d'environ 0,25 %, conformément aux indications de la formule [21] (fourchette de teneurs étudiée : 0,2 – 0,53%). Elle a également constaté que la
25 teneur en Si joue peu lorsque Si est supérieur ou égal à 0,20 % (fourchette de teneurs étudiée : 0,09 – 0,47%). Elle a également noté l'absence d'influence significative de la teneur en carbone dans les limites étudiées (0,1 – 0,2%).

La Demanderesse s'est alors intéressée à rechercher parmi les nuances
30 performantes ferritiques des spécifications ASTM, A213 et A335 pour usage en chaudières (T91, P91, T92, P92, T23, P23, T24, P24) des domaines particuliers de composition chimique qui conduisent à des calamines minces et très adhérentes

permettant de faire mieux travailler les tubes à des températures de vapeur de l'ordre de 600°, voire 650° C et des pressions de vapeur de l'ordre de 300 bars.

En général, les fabricants de tubes commandent jusqu'à présent leur acier dans le bas des fourchettes de teneur en chrome, compte tenu du coût de cet élément et de son caractère alphasène de cet élément. Par exemple, pour une fourchette théorique de 8,00 à 9,50 % pour le grade T91 de l'ASTM A213, les fabricants de tubes commandent un acier contenant autour de 8,5% Cr, ce qui minimise le risque de présence de ferrite delta sur produit.

10

Quant au manganèse, on sait qu'il permet de fixer le soufre de l'acier, et que cette fixation évite des problèmes de forgeabilité (brûlure de l'acier). Ainsi, alors que la fourchette de l'ASTM A213 est de 0,30 - 0,60% pour le grade T91, il est habituel d'élaborer les aciers pour usage à haute température avec des teneurs en manganèse voisines de 0,50 %, donc dans le haut de cette fourchette.

15

En général, les nuances d'acier proposées ici pour des tubes sans soudure destinés à véhiculer de la vapeur d'eau sous pression et température élevées comprennent (en poids) 1,8 à 13 % de chrome (Cr), moins de 1 % de silicium (Si) et entre 0,10 et 0,45 % de manganèse (Mn). En option, l'acier comprend une addition d'au moins 1 élément choisi parmi le molybdène (Mo), le tungstène (W), le cobalt (Co), le vanadium (V), le niobium (Nb), le titane (Ti), le bore (B) et l'azote (N).

20

Au vu de l'expérience acquise, la Demanderesse s'est focalisée sur deux groupes de nuances performantes en fluage car alliées au Mo ou au W et microalliées (Nb, V, N et éventuellement B et Ti) et améliorables du point de vue oxydation à chaud. Ce sont :

25

- premier groupe les aciers à 2,25 % Cr : grades T/P22, T/P23, T/P24
- 30 - second groupe les aciers à 9 % Cr : grades T/P91, T/P92

Il en a découlé l'identification de nuances d'aciers spéciaux particulièrement avantageuses en termes de vitesse de corrosion, comme on va le voir maintenant.

Mode de réalisation E10 : aciers T22 et P22

5

Les normes ASTM A213 et A335 définissent respectivement les grades T22 et P22 comme contenant :

- 0,30 à 0,60 % Mn
- 10 - au plus 0,50 % Si
- 1,90 à 2,60 % Cr
- 0,87 à 1,13 % Mo

15 S'agissant de grades anciens, ils ne contiennent pas de microadditions de Ti, Nb, V et B.

20 Dans le tableau T10 ci-après, les colonnes 2 à 7 précisent les compositions pour un acier de référence du domaine, et pour trois autres aciers proposés (désignés en colonne 1). Dans la colonne Vcor mesurée, « ND » signifie non disponible. On comprendra que les essais requis pour déterminer une vitesse de corrosion fiable et précise à haute température sur un an sont particulièrement longs, délicats et dispendieux.

25 Pour l'acier de référence (R10), on voit que la valeur mesurée et la valeur prédite par la formule [21] se correspondent presque exactement. La formule [21] étant ainsi vérifiée, on en tire des indications sur d'autres nuances d'acier de ce mode de réalisation E10. Ces autres nuances sont représentées par trois exemples, notés E10-max, E10-med, et E10-min, d'après la vitesse de corrosion obtenue.

Tableau T10

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor mesurée	Vcor Calculée
<i>Référence (R10)</i>	0,46	0,23	2,06	1	0,014	0,15	-	1,035	1,04
E10 – max	0,45	0,20	2,30	1,0	-	0,2	-	ND	0,86
E10 – min	0,30	0,45	2,60	0,9	-	0,1	-	ND	0,61
E10 – med1	0,40	0,20	2,30	1,0	-	0,2	-	ND	0,83
E10 – med2	0,35	0,30	2,45	0,95	-	0,15	-	ND	0,70

La sélection des nuances E10 permet un gain compris entre 18 % (pour E10-ax) et 42 % (pour E10-min), par rapport à la vitesse de corrosion de la composition
5 « référence » R10.

Dans ce mode E10, l'acier comporte entre 2,3 et 2,6 % Cr.

Préférentiellement, l'acier du mode E10 comporte une teneur en Si comprise
10 entre 0,20 et 0,50 % et très préférentiellement entre 0,30 et 0,50 %. Préférentiellement, l'acier comprend une teneur en Mn comprise entre 0,30 et 0,45 %.

L'acier selon ce mode E10 comporte préférentiellement entre 0,87 et 1% Mo. Il ne comporte pas d'addition volontaire de W, le tungstène étant un résiduel de l'acier et
15 sa teneur de l'ordre de 0,01%.

Très préférentiellement, l'acier selon le mode E10 possède des teneurs en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co dont la valeur Vcor calculée selon l'équation [21] est au plus égale à environ 0,9 mm/an, de préférence 0,85 mm/an. De meilleurs résultats sont
20 obtenus pour Vcor au plus égale à environ 0,7 mm/an.

Mode de réalisation E11 : aciers T23 et P23

Les normes ASTM A213 et A335 définissent respectivement les grades T23 et
25 P23 comme contenant :

- 0,10 à 0,60 % Mn
- au plus 0,50 % Si
- 1,90 à 2,60 % Cr
- 0,05 à 0,30 % Mo
- 5 - 1,45 à 1,75 % W

et des microadditions de Nb, V et B.

Le remplacement d'une grosse partie du molybdène par le tungstène et les
 10 microadditions donnent à ces grades des caractéristiques de résistance au fluage très
 améliorées par rapport aux grades T/P22. Une telle amélioration ne permet par contre
 pas d'augmenter la limite supérieure de tenue en température vis à vis de l'oxydation à
 chaud.

15 Dans le tableau T11 ci-après, les colonnes 2 à 7 précisent les compositions
 pour un acier de référence du domaine, et pour trois autres aciers proposés (désignés en
 colonne 1). Pour l'acier de référence, on voit que la valeur mesurée et la valeur prédite
 par la formule [21] se correspondent exactement. La formule [21] étant ainsi vérifiée,
 on en tire des indications sur les trois autres nuances d'acier de ce mode de réalisation
 20 E11, notées E11-max, E11-med, et E11-min, d'après la vitesse de corrosion obtenue.

Tableau T11

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor mesurée	Vcor Calculée
<i>Référence (R11)</i>	0,48	0,24	2,07	0,10	1,54	0,05	-	1,43	1,43
E11 – max	0,45	0,20	2,30	0,20	1,60	0,10	-	ND	1,26
E11 – min	0,25	0,50	2,60	0,05	1,45	0,02	-	ND	0,70
E11 – med1	0,40	0,20	2,30	0,10	1,60	0,10	-	ND	1,12
E11 – med2	0,30	0,30	2,45	0,10	1,50	0,05	-	ND	0,84

La sélection des nuances E11 permet un gain compris entre 12 % (pour E11-max) et 51 % (pour E11-min), par rapport à la vitesse de corrosion de la composition « référence ».

5 Dans ce mode E11, l'acier comporte entre 2,3 et 2,6 % Cr.

Préférentiellement, l'acier du mode E11 comporte une teneur en Si comprise entre 0,20 et 0,50 % et très préférentiellement entre 0,30 et 0,50 %. Préférentiellement, l'acier comprend une teneur en Mn comprise entre 0,25 et 0,45 %.

10

L'acier selon ce mode E11 comporte préférentiellement entre 1,45 % et 1,60 % W et entre 0,05 et 0,20 % Mo.

Très préférentiellement, l'acier selon le mode E11 possède des teneurs en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co dont la valeur V_{cor} calculée selon l'équation [21] est inférieure à environ 1,4 mm/an, de préférence au plus égale à environ 1,25 mm/an. De meilleurs résultats sont obtenus pour V_{cor} au plus égale à environ 0,9 mm/an.

Mode de réalisation E12 : aciers T24/P24

20

Ces aciers contiennent selon la norme ASTM A213

- 0,30 à 0,70 % Mn
- 0,15 à 0,45 % Si
- 2,20 à 2,60 % Cr
- 25 - 0,70 à 1,10 % Mo

et des microadditions de Ti, V et B.

Le tableau T12 ci-après est construit de manière semblables aux tableaux T10 et T11.

30

Tableau T12

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor mesurée	Vcor Calculée
<i>Référence (R12)</i>	0,50	0,25	2,30	0,85	-	0,05	-	ND	0,83
E12 – max	0,45	0,25	2,40	0,90	-	0,10	-	ND	0,76
E12 – min	0,30	0,45	2,60	0,70	-	0,02	-	ND	0,58
E12 – med	0,40	0,30	2,50	0,80	-	0,05	-	ND	0,67

Le gain est plus limité sur la sélection selon l'invention : de 9 % (E12-max) à 30 % (E12-min). Il est estimé que cela tient essentiellement au fait que la marge sur la teneur en Cr est plus faible que pour les modes de réalisation E10 ou E11.

Selon ce mode E12, l'acier comporte entre 2,4 et 2,6 % Cr. Préférentiellement, l'acier comporte une teneur en Si comprise entre 0,20 et 0,45 % et très préférentiellement entre 0,30 et 0,45 %. Préférentiellement, l'acier comprend une teneur en Mn comprise entre 0,30 et 0,45 %.

L'acier selon ce mode E12 ne comporte pas d'addition de W (teneur en tungstène résiduelle de l'ordre de 0,01%) ; sa teneur en Mo est de préférence comprise entre 0,70 et 0,9 %.

Très préférentiellement, l'acier selon ce mode E12 possède des teneurs en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co dont la valeur Vcor calculée selon l'équation [21] est au plus égale à environ 0,8 mm/an et de préférence au plus égale à environ 0,75 mm/an. De meilleurs résultats sont obtenus pour Vcor au plus égale à environ 0,7 mm/an.

On observera que les modes E10, E11 et E12 (globalement notés E1) sont assez proches, en termes de teneur en Chrome, Manganèse et Silicium. Ainsi, d'autres teneurs en Cr, Mn et/ou Si de l'un de ces modes E1 peuvent être appliquées au moins partiellement à un autre mode E1.

Mode de réalisation E21 : aciers T91/P91

Ces aciers contiennent selon les normes ASTM A213 et A335 :

- 0,30 à 0,60 % Mn
- 5 - 0,20 à 0,50 % Si
- 8,00 à 9,50 % Cr
- 0,85 à 1,05 % Mo
- moins de 0,40 % Ni

et des microadditions de V, Nb et N.

10

Le tableau T21 ci-après est construit de manière semblable au tableau T10.

Tableau T21

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	Vcor mesurée	Vcor calculée
<i>Référence (R21)</i>	0,46	0,31	8,73	0,99	0,01	0,26	-	0,094	0,106
E21 – max	0,45	0,3	8,90	0,95	-	0,20	-	ND	0,095
E21 – min	0,30	0,50	9,50	0,85	-	0,02	-	ND	0,021
E21 – med	0,40	0,35	9,00	0,90	-	0,05	-	ND	0,066

- 15 Le gain sur la sélection de ces modes de réalisations E21 va de 10 % (E21-max) à 80 % (E21-min). Il est remarquable que, pour E21-min, la valeur obtenue est cinq fois plus faible que la valeur de référence.

Selon ce mode E21, l'acier comporte entre 8,9 et 9,5 % Cr.

20

Préférentiellement, l'acier comporte une teneur en Si comprise entre 0,20 et 0,50 % et très préférentiellement entre 0,30 et 0,50 %.

- 25 Préférentiellement, l'acier comprend une teneur en Mn comprise entre 0,30 et 0,45 %. Il comporte préférentiellement entre 0,85 % et 0,95 % Mo.

Préférentiellement, l'acier selon le mode de réalisation E21 comprend au plus 0,2 % Ni (et très préférentiellement au plus 0,1%), et pratiquement pas de tungstène (résiduel de l'ordre de 0,01%).

- 5 Très préférentiellement l'acier selon le mode E21 possède des teneurs en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co dont la valeur V_{cor} calculée selon l'équation [21] est inférieure à environ 0,1 mm/an. De meilleurs résultats sont obtenus pour V_{cor} au plus égale à environ 0,07 mm/an.

10 Mode de réalisation E22 : aciers T92/P92

Ces aciers contiennent selon les normes ASTM A213 et A335 :

- au plus 0,30 à 0,60 % Mn
- au plus 0,50 % Si
- 15 - 8,50 à 9,50 % Cr
- 0,30 à 0,60 % Mo
- 1,50 à 2,00 % W
- au plus 0,40 % Ni

et des microadditions de V, Nb, N et B.

20

Le tableau T22 ci-après est construit de manière semblable au tableau T10.

Tableau T22

	Mn	Si	Cr	Mo	W	Ni	Co	V_{cor} mesurée	V_{cor} calculée
<i>Référence (R21)</i>	0,41	0,22	8,51	0,44	1,69	0,13	-	0,113	0,113
E22 – max	0,40	0,25	8,90	0,45	1,70	0,20	-	ND	0,11
E22 – min	0,30	0,50	9,50	0,30	1,50	0,02	-	ND	0,055
E22 – med	0,35	0,30	9,20	0,40	1,70	0,1	-	ND	0,082

25

Ici, le gain sur la sélection de ces modes de réalisations E22 va de 2 % (E22-max) à 52 % (E22-min).

Selon ce mode de réalisation E22, l'acier comporte entre 8,9 et 9,5 % Cr.

5

Préférentiellement, l'acier du mode E22 comporte une teneur en Si comprise entre 0,20 et 0,50 % et très préférentiellement entre 0,30 et 0,50 %.

Préférentiellement, l'acier du mode E22 comprend une teneur en Mn comprise
10 entre 0,30 et 0,45 % et plus préférentiellement entre 0,30 et 0,40%.

L'acier selon le mode E22 comporte préférentiellement entre 0,30 % et 0,45 % Mo. Il comporte entre 1,50 et 1,75 % W.

15 Préférentiellement, l'acier selon le mode E22 comprend au plus 0,2 % Ni et très préférentiellement au plus 0,1%.

Très préférentiellement l'acier selon le mode E22 possède des teneurs en Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co qui, selon l'équation [21], donnent une valeur Vcor au plus
20 égale à environ 0,11 mm/an. De meilleurs résultats sont obtenus pour Vcor au plus égale à environ 0,08 mm/an.

On observera que les modes E21 et E22 (globalement notés E2) sont assez proches, en termes de teneur en Chrome, Manganèse et Silicium. Ainsi, les autres
25 teneurs en Cr, Mn et/ou Si de l'un de ces modes E2 peuvent être appliquées au moins partiellement à l'autre.

Le modèle utilisé conduit à augmenter la teneur en certains éléments alphas tels que Cr, Si et à réduire la teneur en certains éléments gammagènes tels
30 que Mn et Ni, ce qui peut favoriser l'apparition de ferrite delta.

Si la réduction de teneur en Mo et/ou W (éléments alphagènes) est insuffisante pour compenser l'augmentation de teneur en Cr, Si et la réduction de celle en Mn et Ni du point de vue de l'apparition de ferrite delta, il y aura lieu d'ajuster la teneur en éléments gammagènes comme N et C qui n'interviennent pas dans le présent modèle.

- 5 On utilisera à cet égard des formules connues de prévision de ferrite delta en fonction des teneurs en chrome équivalent et nickel équivalent.

La technique proposée pour optimiser des aciers spéciaux comprend les éléments suivants. On part d'une nuance ou grade d'acier connu ayant des propriétés
10 connues autres que la corrosion à chaud, que l'on cherche à optimiser du point de vue corrosion à chaud. On calcule une propriété de corrosion à long terme selon un modèle tel que celui de la formule [21] sur une composition de référence. On cherche au voisinage de l'acier connu une fourchette particulière de composition de la nuance d'acier conduisant à une meilleure valeur de la propriété de corrosion selon le même
15 modèle.

Dès lors que le modèle est de grande fiabilité, cette technique a de nombreux avantages, dont :

- 20 - éviter de fabriquer des aciers inhabituels seulement pour des tests de corrosion,
- éviter les délicats et coûteux tests de corrosion à long terme et haute température.

Cette technique permet surtout d'utiliser des données ciblées et non outrageusement pessimistes pour la conception de chaudières ou de tuyauteries de
25 vapeur et par là de minimiser la surépaisseur de corrosion prise en compte dans les calculs de conception.

Elle permet en outre d'augmenter la température de vapeur à température de métal donné et d'éviter des exfoliations de calamine en favorisant la germination
30 hétérogène et discontinue de l'oxyde en surface de l'acier du côté vapeur.

L'acier selon l'invention peut également être utilisé sans que la liste soit exhaustive comme tôle pour fabriquer des tubes soudés, des raccords, des réacteurs, des pièces de chaudronnerie, comme pièce moulée pour fabriquer des corps de turbine ou des corps de vannes de sécurité, comme pièce forgée pour fabriquer des arbres et des rotors de turbine, des raccords, comme poudre métalliques pour réaliser des composants divers en métallurgie des poudres, comme métal d'apport de soudure et d'autres applications similaires.

Annexe 1

Section 1

$$\sigma = P \frac{(D - e)}{2 e} \quad (11)$$

Section 2

$$V_{COR}^{650^{\circ}C} = \alpha \frac{1}{Cr^2} + \beta \frac{1}{A} + \delta B + C \quad (21)$$

Section 3

$$Alpha = 2.828 \quad (31)$$

$$Beta = 0.237 \quad (32)$$

$$A = Cr - (Mo + W + Ni + Co) \quad (33)$$

$$Delta = 0.091 \quad (34)$$

$$B = 1.40 - 0.12 * Cr + 0.007 / Si \quad (35)$$

$$C = 1.2 * Mn * Mn - 0.53 * Mn + 0.02 * (W + Ni) - 0.012 \quad (36)$$

Revendications

1. Composition d'acier pour applications spéciales, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids, environ 1,8 à 11 % de Chrome, moins de 1 % de Silicium, et entre
5 0,20 et 0,45 % de Manganèse, les teneurs de la composition d'acier étant ajustées selon un modèle prédéterminé, choisi pour obtenir des caractéristiques de tenue à l'oxydation à chaud sensiblement optimales dans des conditions données de performances à haute température.
- 10 2. Composition d'acier selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend comme addition ou comme résiduel au moins un élément choisi parmi le molybdène, le tungstène, le cobalt, et le nickel.
- 15 3. Composition d'acier selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle comporte une teneur de silicium en poids comprise entre environ 0,20 et 0,50 %, de préférence entre environ 0,30 et 0,50%.
- 20 4. Composition d'acier selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comporte une teneur de manganèse en poids comprise entre 0,25 et 0,45 % environ.
- 25 5. Composition d'acier selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit modèle comporte au moins un terme de contribution du chrome, et un terme de contribution du manganèse seul.
- 30 6. Composition d'acier selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit terme de contribution du manganèse seul comprend une fonction polynomiale du second degré de la teneur en manganèse.
7. Composition d'acier selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisée en ce que ledit terme de contribution du chrome comprend un terme quadratique en inverse de

la teneur en chrome, et un terme en inverse d'une quantité contenant la teneur en chrome.

8. Composition d'acier selon l'une des revendications précédentes,
5 caractérisée en ce qu'elle comporte entre 2,3 et 2,6 % en poids de Chrome, environ.

9. Composition d'acier selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle
comporte, en poids, entre 1,45 % et 1,60 % de tungstène et entre 0,05 et 0,20 % de
molybdène (E11).

10

10. Composition d'acier selon la revendication 9, caractérisée par des teneurs
en poids de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co telles que la valeur de corrosion V_{cor} selon la
relation [21] est inférieure à environ 1,4, de préférence au plus égale à environ 1,25
(E11).

15

11. Composition d'acier selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle
comporte, en poids, entre 0,87 et 1 % de molybdène et très peu de tungstène (E10).

12. Composition d'acier selon la revendication 11, caractérisée par des
20 teneurs en poids de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co telles que la valeur de corrosion V_{cor}
selon la relation [21] est au plus égale à environ 0,9, de préférence est au plus égale à
environ 0,85 (E10).

13. Composition d'acier selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle
25 comporte, en poids, entre 2,4 et 2,6 % de chrome, entre 0,70 et 0,90 % de molybdène et
pratiquement pas de tungstène (E12).

14. Composition d'acier selon la revendication 11, caractérisée par des
teneurs en poids de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co telles que la valeur de corrosion V_{cor}
30 selon la relation [21] au plus égale à environ 0,8, de préférence au plus égale à environ
0,75 (E12).

15. Composition d'acier selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte entre 8,9 et 9,5 % en poids de Chrome, environ.

16. Composition d'acier selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle
5 comporte entre 0,85 % et 0,95 % de molybdène (E21).

17. Composition d'acier selon la revendication 16, caractérisée par une teneur en Mo comprise entre 0,85 et 0,95 % Mo et sensiblement une absence de W, et dont la valeur de corrosion Vcor selon la relation [21] est inférieure à environ 0,1, de
10 préférence au plus égale à environ 0,07 (E21).

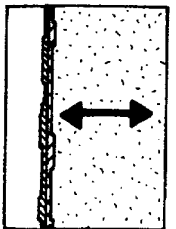
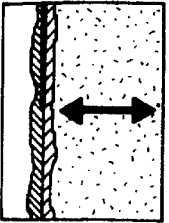
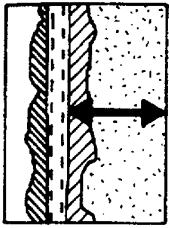
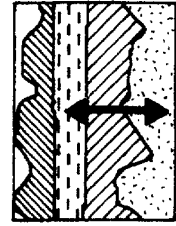
18. Composition d'acier selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comporte entre 1,50 et 1,75 % de tungstène et entre 0,30 et 0,45% de molybdène (E22).

15 19. Composition d'acier selon la revendication 18, caractérisée par des teneurs en poids de Cr, Mn, Si, Mo, W, Ni, Co, dont la valeur de corrosion Vcor selon la relation [21] est au plus égale à environ 0,11, de préférence 0,08 (E22).

20 20. Composition d'acier selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisée en ce qu'elle comporte moins de 0,2 % de nickel.

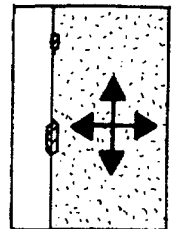
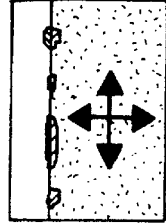
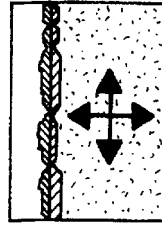
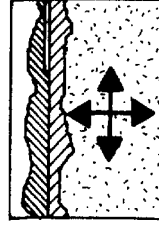
21. Tube sans soudure ou accessoire, essentiellement constitué d'une composition d'acier selon l'une des revendications précédentes.

25 22. Application de la composition d'acier à des tubes sans soudure et accessoires, destinés à générer, à véhiculer ou à conditionner de la vapeur d'eau sous pression et température élevées.



Type I

Figures 1



Type II

Figures 2

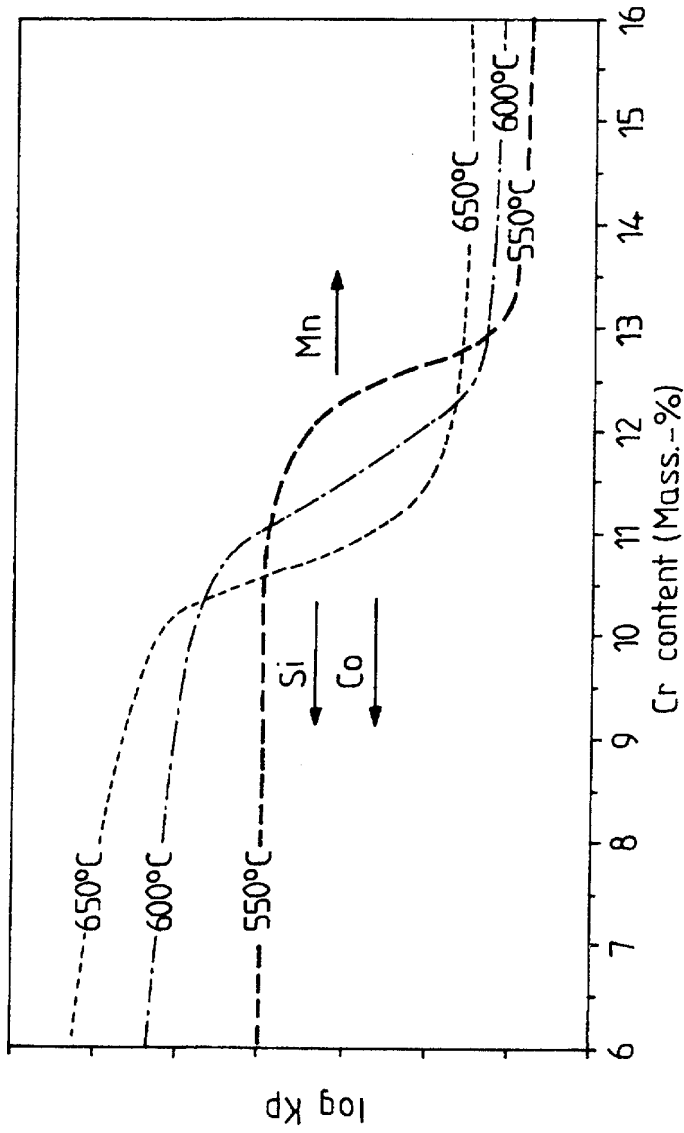


Figure 3

3/5

Rep	éléments %																Vcor mes.
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	W	V	Nb	Ni	Al	N	B	Co	Cu	
T23	0,1	0,48	0,01	ND	0,24	2,07	0,1	1,54	0,26	0,05	0,05	0,02	ND	ND	ND	ND	1,427
T22	0,15	0,46	0,014	ND	0,23	2,06	1	0,014	0,008	0,004	0,15	0,019	ND	ND	ND	ND	1,035
T91	0,1	0,46	0,016	0,002	0,31	8,73	0,99	0,01	0,22	0,08	0,26	0,02	ND	ND	ND	ND	0,094
X20T	0,18	0,52	0,02	0,003	0,25	10,98	0,93	0,02	0,26	0,007	0,37	0,015	ND	ND	ND	ND	0,116
C	0,16	0,53	0,006	0,001	0,09	11,25	1,46	ND	0,25	0,047	0,26	0,012	0,063	ND	0,9	ND	0,104
T92	0,13	0,41	0,017	ND	0,22	8,91	0,44	1,69	0,21	0,09	0,13	0,003	ND	ND	ND	ND	0,113
T122	0,14	0,52	0,02	ND	0,19	11,44	0,6	1,54	0,3	0,07	0,36	0,008	ND	ND	ND	ND	0,114
B	0,18	0,51	0,012	0,001	0,1	11,54	1,48	ND	0,26	0,058	0,25	0,01	0,047	ND	ND	ND	0,081
E	0,12	0,49	0,009	0,001	0,1	11,14	1,48	ND	0,25	0,057	0,26	0,011	0,045	0,006	3,02	ND	0,078
Glab	0,16	0,5	0,009	0,001	0,1	11,44	1,46	ND	0,25	0,044	0,27	0,006	0,05	0,0081	1,49	ND	0,087
Gindus	0,14	0,48	0,017	0,001	0,31	11,45	1,38	0,054	0,26	0,046	0,19	0,004	0,068	0,0051	1,42	ND	0,075
13Cr	0,21	0,47	0,02	ND	0,25	12,7	0,064	ND	0,054	0,002	0,13	0,009	ND	ND	ND	ND	0,020
X20U	0,2	0,41	0,019	0,002	0,34	11,68	1,17	0,05	0,35	0,007	0,42	0,009	ND	ND	ND	ND	0,026
Findus	0,11	0,36	0,017	0,001	0,47	11,49	0,28	1,43	0,28	0,049	0,29	0,008	0,061	0,0046	1,48	ND	0,039
VM12	0,11	0,336	0,014	0,003	0,456	11,39	0,257	1,666	0,26	0,045	0,271	0,01	0,051	0,0042	1,587	0,05	0,052
F lab	0,11	0,2	0,013	0,002	0,45	11,5	0,28	1,4	0,24	0,065	0,23	0,015	0,056	0,003	1,3	ND	0,013

Figure 4

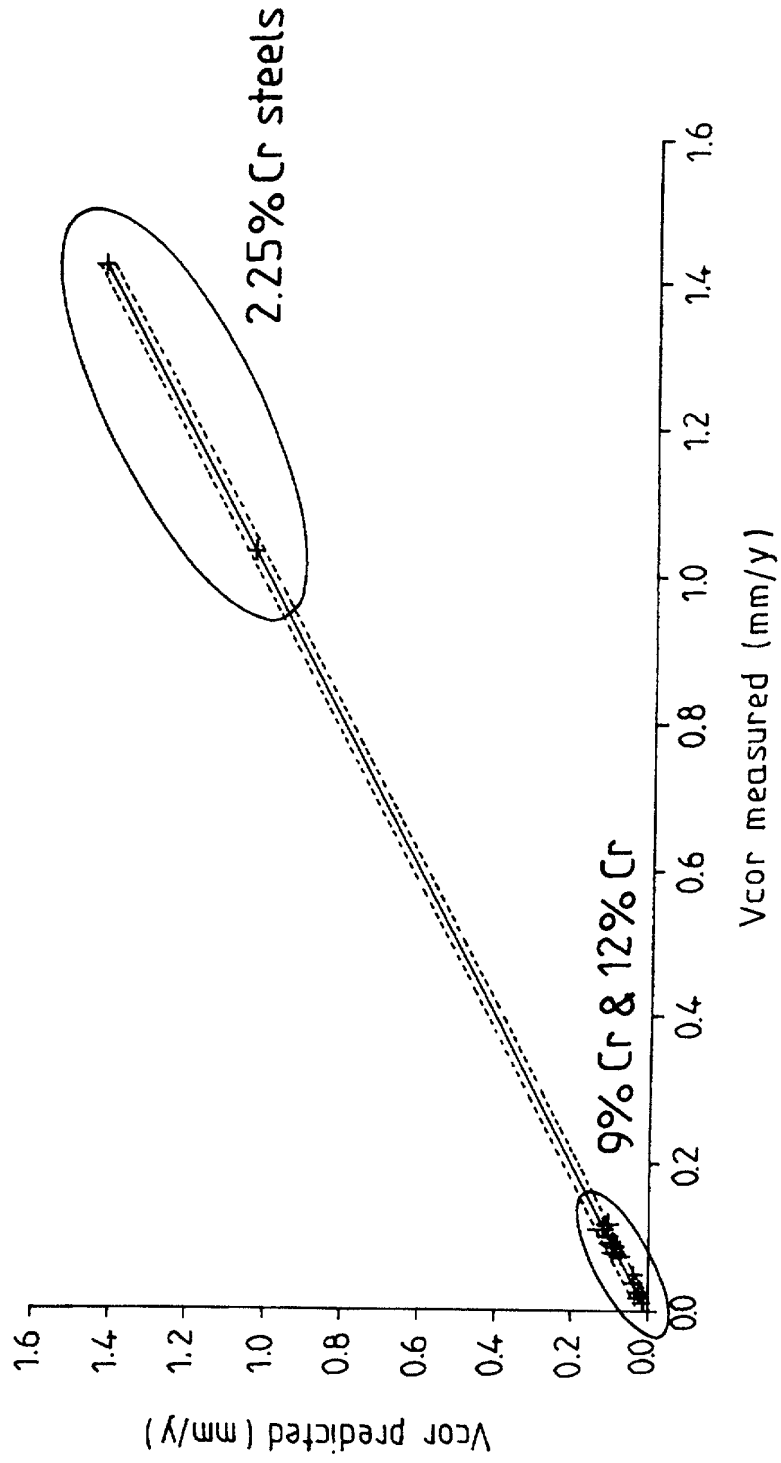


Figure 5

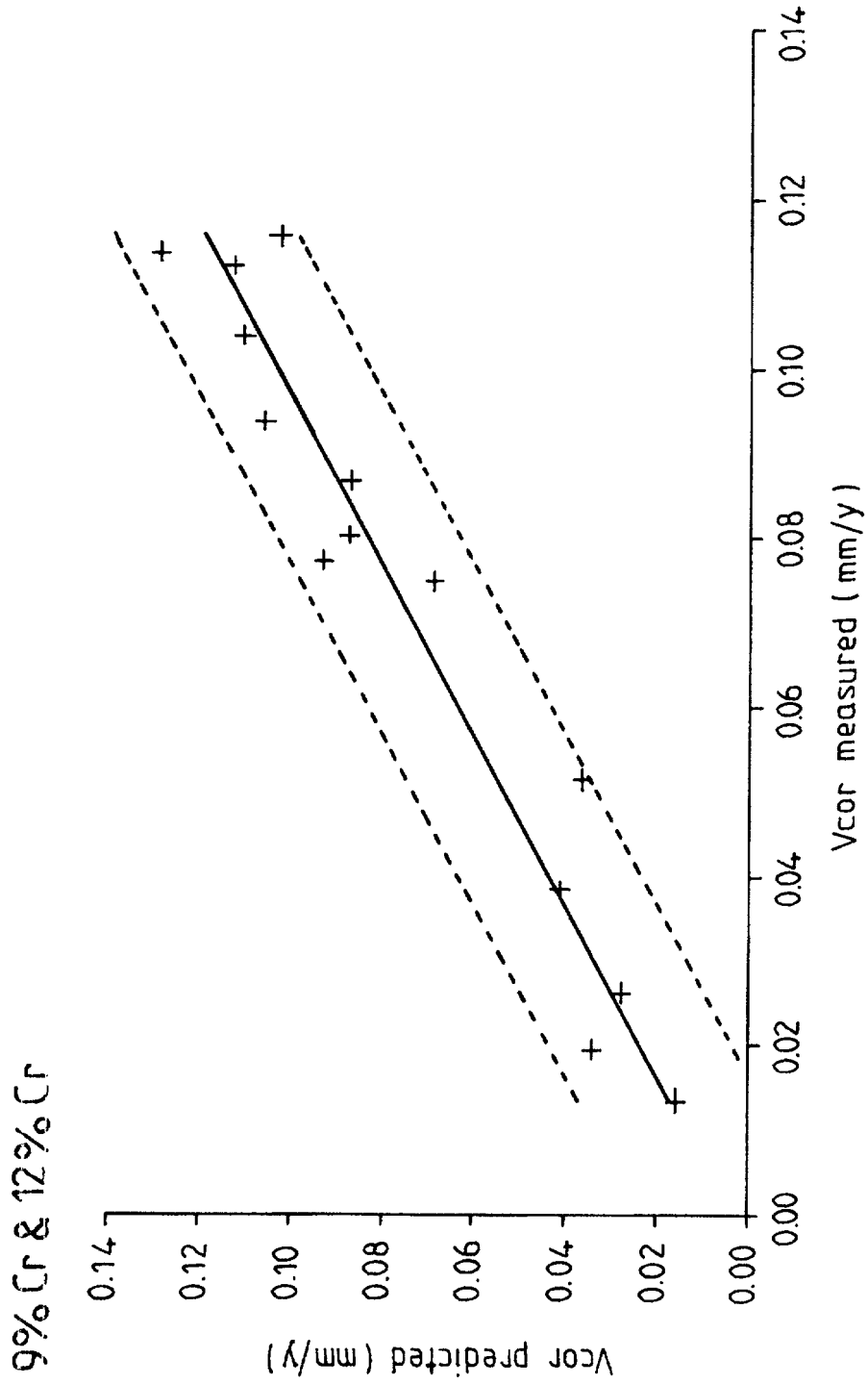


Figure 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 683615
FR 0605133

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; VAILLANT J C ET AL: "T/P23,24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants Properties and experience" XP002416389 Database accession no. E20064110158431 * abrégé *	1-4,8,9	C22C38/18 C22C38/44 C22C38/52
X	& PROC. CREEP CONF. FRACTURE HIGH TEMP. COMPONENTS DES. LIFE ASSESSMENT ISS.; PROCEEDINGS - ECCC CREEP CONFERENCE: CREEP AND FRACTURE IN HIGH TEMPERATURE COMPONENTS - DESIGN AND LIFE ASSESSMENT ISSUES; PROCEEDINGS - ECCC CREEP CONFERENCE: CREEP AND FRAC, vol. 2005, 2005, pages 87-98, XP009077512 -----	1-4,8,9	
X	EP 1 081 244 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]; MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 7 mars 2001 (2001-03-07) * abrégé; exemples A14,A16; tableaux 1,2 *	1-4,8,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	EP 0 787 813 A (SUMITOMO METAL IND [JP]; MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 6 août 1997 (1997-08-06) * abrégé; exemple M; tableau 1 *	1-4,8,9	C22C
A	EP 1 143 026 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 10 octobre 2001 (2001-10-10) * abrégé; exemples B,P,U; tableau 2 *	1-10	
A	EP 0 870 573 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 14 octobre 1998 (1998-10-14) * abrégé; exemple T3; tableau 2 *	1-4,8,9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 janvier 2007		Lilimpakis, Emmanuel	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0605133 FA 683615**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-01-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1081244	A1	07-03-2001	AT 243779 T	15-07-2003
			CN 1286317 A	07-03-2001
			DE 60003501 D1	31-07-2003
			DE 60003501 T2	29-04-2004
			ES 2202017 T3	01-04-2004
			JP 3565331 B2	15-09-2004
			JP 2001131682 A	15-05-2001
			KR 20010021263 A	15-03-2001
			US 6379611 B1	30-04-2002

EP 0787813	A	06-08-1997	DE 69700057 D1	14-01-1999
			DE 69700057 T2	24-06-1999
			JP 3096959 B2	10-10-2000
			JP 9217146 A	19-08-1997
			US 5746843 A	05-05-1998

EP 1143026	A1	10-10-2001	CA 2342664 A1	30-09-2001
			CN 1316540 A	10-10-2001
			DE 60110861 D1	23-06-2005
			DE 60110861 T2	27-04-2006
			JP 3518515 B2	12-04-2004
			JP 2001342549 A	14-12-2001
			US 2001035235 A1	01-11-2001

EP 0870573	A1	14-10-1998	DE 69802602 D1	10-01-2002
			DE 69802602 T2	01-08-2002
			JP 3457834 B2	20-10-2003
			JP 10280085 A	20-10-1998
			US 5945064 A	31-08-1999

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 683615
FR 0605133

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-7,21,22

Composition d'acier qui comprend 1,8 - 11 %pp Cr, moins de 1 %pp Si et 0.20-0.45 %pp Mn, les teneurs étant ajustées par un modèle choisi pour obtenir principalement une tenue à l'oxydation. Revendications 5 à 7 divulguent l'existence d'un modèle et une fonction qui ne sont pas clairement définies.

1.1. revendications: 8-10,21,22

L'objet des rev. 8 à 10 se rapporte à une sélection particulière correspondant aux aciers du type T23/P23 (E11).

2. revendications: 1-8,11-12,21,22

L'objet des rev. 8 en combinaison avec celui des rev. 11 et 12 se rapporte à une sélection particulière correspondant aux aciers du type T22/P22 (E10), ayant un contenu en Mo plus élevé de celui selon les rev. 1 à 10.

3. revendications: 1-8,13-14,21,22

L'objet des rev. 8 en combinaison avec celui des rev. 13 et 14 se rapporte à une sélection particulière correspondant aux aciers du type T24/P24 (E12), ayant un contenu en Mo différent; Mo n'est pas étroit en comparant avec celui selon les rev. 1 à 10 ou 11 à 12.

4. revendications: 1-7,15-17,20,21,22

L'objet des rev. 1 à 7, en combinaison avec celui des rev. 15 à 17 se rapporte à une sélection particulière correspondant aux aciers du type T91/P91 (E21) à haut Cr (8.9-9.5 %pp), différents des aciers selon les rev. 1 à 14.

5. revendications: 1-7,15,18-20,21,22

L'objet des rev. 1 à 7, en combinaison avec celui des rev. 15, 18 à 20 se rapporte à une sélection particulière correspondant aux aciers du type T92 (E22) à haut Cr (8.9-9.5 %pp), ayant une teneur en Mo différents des aciers selon les rev. 15 à 17.

Prière de noter que toutes les inventions mentionnées sous point 1, qui ne sont pas nécessairement liées par un concept inventif commun, ont pu

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 683615
FR 0605133

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

être recherchées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général. Les groupes d'inventions ne sont pas liés entre eux de sorte à ne former qu'un seul concept inventif général parce qu'il n'y a pas d'éléments techniques particuliers (nouveaux et inventifs) identiques ou correspondants reliant les groupes d'inventions.

L' "élément technique" identique ou correspondant, pour les groupes 1 (1.1) et 2 à 5 est la composition selon la revendication 1, cette composition divulgue seulement quelques éléments, elle n'est pas donc ni complète, ni claire. De plus, cette composition est déjà connue vis-à-vis l'art antérieure ou selon les documents cités. Les citations dans l'application divulguent des compositions ayant des valeurs en Cr, Si et Mn qui soit découpent, soit elles sont trouvées dans les fourchettes revendiquées.

Ces groupes d'inventions n'observent donc pas l'exigence d'unité d'invention.

Il n'a pas été possible d'effectuer une recherche complète pour les groupes 2 à 5 sans que cela implique un surcroît de travail notable.