



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 424 277 B1**

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

Date de publication du fascicule du brevet: **06.12.95** Int. Cl.⁶: **C22C 19/05**

Numéro de dépôt: **90402959.2**

Date de dépôt: **19.10.90**

Procédé d'amélioration de la résistance à la corrosion d'un alliage à base de nickel et alliage ainsi réalisé.

Priorité: **20.10.89 FR 8913798**

Date de publication de la demande:
24.04.91 Bulletin 91/17

Mention de la délivrance du brevet:
06.12.95 Bulletin 95/49

Etats contractants désignés:
DE ES GB IT NL SE

Documents cités:
EP-A- 0 066 361
EP-A- 0 247 577
EP-A- 0 259 660
EP-A- 0 262 673
FR-A- 2 154 871

Titulaire: **TECPHY**
Elysées La Défense 4,
19, Le Parvis
F-92800 Puteaux (FR)

Inventeur: **Blanchard, Paul**
14, Avenue Marceau
F-58000 Nevers (FR)
Inventeur: **Cozar, Ricardo**
Les Loges,
La Fermeté
F-58160 Imphy (FR)
Inventeur: **Rouby, Michel**
Les Grands Champs
F-58160 Imphy (FR)

Mandataire: **Phélip, Bruno et al**
c/o Cabinet Harlé & Phélip
21, rue de La Rochefoucauld
F-75009 Paris (FR)

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

Description

L'invention a pour objet un procédé d'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres et crevasses, en milieu chloruré, d'alliages à base de nickel, et plus spécialement des alliages contenant au moins 50 % de nickel, autour de 20% de chrome, autour de 8% de molybdène, autour de 4% de niobium et autour de 1% de titane et d'aluminium.

L'invention couvre également les alliages ainsi améliorés et leur utilisation pour la réalisation de pièces corroyées nécessitant des lingots de grandes dimensions ou bien de pièces moulées.

La résistance à la corrosion en milieu chloruré des alliages à base de nickel-chrome, molybdène, niobium est bien connue. De tels alliages sont utilisés couramment pour des applications en eau de mer, en eau saumâtre, dans les eaux résiduaires industrielles ou dans les puits de pétrole acide.

Dans de nombreuses applications, les pièces réalisées à partir de ces alliages doivent avoir une limite élastique élevée, par exemple supérieure à 800 MPa qui est obtenue généralement grâce à un écrouissage à froid. Mais ceci est difficile ou impossible pour des pièces massives et, plus généralement, des pièces moulées ou réalisées à partir de poudre.

Pour résoudre ce problème, la Société déposante a déjà proposé des compositions particulières de tels alliages comprenant notamment du titane et de l'aluminium de façon à permettre un durcissement structural par précipitation par revenu de phases du type $Ni_3(Ti,Al)$ et/ou Ni_3Nb . On peut ainsi obtenir sans écrouissage des limites d'élasticité supérieures à 800 MPa ou même 1050 MPa suivant la quantité d'éléments participant du durcissement structural, c'est-à-dire essentiellement niobium, titane, aluminium, et suivant le traitement thermique utilisé.

D'autres alliages de ce type ont été proposés par la suite.

Le document EP 066.361, par exemple, divulgue un alliage utilisable pour la réalisation de pièces forgées destinées à l'industrie pétrolière et comprenant 15 à 22 % de chrome, 10 à 28 % de fer, 6 à 9 % de molybdène, 2,5 à 5 % de niobium, 1 à 2 % de titane, jusqu'à 10 % d'aluminium, le reste étant du fer dans une proportion de 45 à 55 %.

Les proportions de carbone et de silicium peuvent aller jusqu'à 0,1 % C et 0,35 % Si.

Le document EP 0247.577 divulgue un alliage du même genre dans lequel la proportion de nickel est, cependant, d'au moins 55 %.

La proportion maximale de carbone est encore de 0,1 % mais l'on admet une teneur en silicium pouvant aller jusqu'à 1 %.

Dans les deux cas, le carbone et le silicium sont considérés comme de simples impuretés ou éléments occasionnels dont on limite simplement les teneurs, sans leur attacher une importance particulière.

On a constaté, cependant, que de tels alliages pouvaient poser de difficiles problèmes de fabrication, en particulier pour la réalisation de pièces dont les dimensions nécessitent des lingots de grand diamètre, par exemple 400 mm ou plus. On a observé, en effet, que même si l'on obtenait les limites d'élasticité souhaitées, des pièces aussi importantes présentaient une particulière sensibilité à la corrosion, en particulier en milieu chloruré.

L'invention a pour objet d'apporter une solution à ce problème, en perfectionnant les alliages de ce type de façon à améliorer leur résistance à la corrosion par piqûres et crevasses, en particulier en milieu chloruré, tout en permettant l'obtention d'une limite d'élasticité élevée, supérieure à 800 MPa.

Les études menées à cet effet ont permis tout d'abord d'établir un lien entre la moindre résistance à la corrosion par piqûre et les ségrégations qui se produisent en particulier lors de la solidification de pièces coulées de grandes dimensions. On a observé, cependant, qu'il n'était pas suffisant de minimiser les ségrégations en recourant, par exemple, à un procédé de fabrication de lingots par refusion d'une électrode consommable, sous vide ou sous laitier. Il est, en effet, apparu que, même dans ce cas, il pouvait se produire dans les espaces interdendritiques des lingots, des enrichissements en niobium, molybdène et titane susceptibles d'altérer localement la résistance à la corrosion de l'alliage.

On a ainsi pu établir que la résistance à la corrosion de tels alliages était influencée à la fois par la formation de ségrégations, la composition de l'alliage et sa structure.

L'invention a donc pour objet, d'une façon générale, un procédé d'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres et crevasses d'un alliage à base de nickel du type comprenant au moins 50 % de nickel, environ 20 % de chrome, environ 8 % de molybdène, environ 4 % de niobium, environ 1 % de titane et d'aluminium.

Conformément à l'invention, lors de l'élaboration de l'alliage, on règle les proportions des différents constituants dans les limites suivantes permettant, lors de la solidification, d'éviter la formation par ségrégation de carbures du type M₆C :

C de 0,03 à 0,05 %

	Mn	inférieure à 0,35 %
	Si	inférieure à 0,15 %
	Cr	de 15 à 22 %
	Mo	de 8 à 10 %
5	Nb	de 3 à 5 %
	Ti	de 1 à 2 %
	Al	de 0,1 à 0,6 %
	Ni	de 50 à 55 %
	Cu	de 1 à 3 %
10	Co	inférieure à 2 %
	Fe	complément

l'absence de carbures contenant du silicium étant vérifiée à l'état brut de coulée.

Les limites de composition préférentielles sont indiquées dans les revendications dépendantes.

Pour étudier la résistance à la corrosion de tels alliages, on a utilisé deux méthodes expérimentales, le test G 48 et le test G 28, méthode A de l'ASTM.

Le test G 48 de l'ASTM utilise une solution de 100g de chlorure ferrique dans 900 ml d'eau distillée. L'essai est effectué à 25 et 50 °C. Pour rendre l'essai plus sélectif, on peut le modifier par rapport à la méthode ASTM en abaissant le pH de la solution à 0,5 par adaddition d'acide chlorhydrique et en élevant la température du bain jusqu'à 100 °C. Cet essai correspond donc à un milieu chloruré acidifié. Il détecte la sensibilité à la corrosion par piqûres et par crevasses.

Le test G 28, méthode A de l'ASTM utilise une solution de 25g de sulfate ferrique dans 600 ml d'acide sulfurique à 50% porté à ébullition. On mesure la perte de poids après une immersion de 120h.

Par ailleurs, pour chaque coulée, on a vérifié en laboratoire la structure de l'alliage et on a observé la formation de plusieurs sortes de carbures :

1/ Carbures de type MC où M est un mélange d'éléments métalliques que nous allons préciser.

.A l'état brut de solidification, nous avons observé des carbures de composition :

$Nb_{0,86/0,90}; Ti_{0,05/0,08}; Mo_{0,02/0,06}; Cr_{0,02}; Ni_{0,04}C$ où les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques. Ces carbures primaires issus de la solidification, subsistent dans le produit fini, même s'il est fortement corroyé.

On observe également une petite quantité de carbures secondaires intergranulaires de composition assez peu différente :

$Nb_{0,62}; Mo_{0,26}; Ti_{0,06}; Cr_{0,06}C$.

On constate que, dans les deux cas, ces carbures ne contiennent pas de silicium.

2/Carbures de type M_6C .

A l'état brut de solidification (carbures primaires), on a trouvé la composition :

$Ni_{0,33}; Mo_{0,25}; Cr_{0,19}; Nb_{0,18}; Si_{0,03}; Fe_{0,02}C$. On observe également des carbures secondaires précipités aux joints des grains ayant la composition:

$(Ni_{0,11}; Mo_{0,27}; Cr_{0,56}; Nb_{0,02}; Si_{0,04})_6C$. Il apparaît que, dans les deux cas, ces carbures contiennent du silicium.

3/Carbures de type $M_{23}C_6$

Ces carbures ne sont pas observés à l'état brut de solidification. Ils apparaissent aux joints des grains des produits transformés. Dans ces alliages, on a pu déterminer leur composition: $(Cr_{0,80}, Mo_{0,13}, Ni_{0,05}, Nb_{0,01}, Fe_{0,01})_{23}C_6$.

On a ainsi mis au point diverses compositions d'alliages pour lesquelles on a étudié en parallèle la structure obtenue à la solidification et la résistance à la corrosion, et on a pu déterminer que les carbures de type M_6C avaient une influence très défavorable sur la résistance à la corrosion, les deux types d'essais mentionnés ci-dessus ayant permis de déceler que de tels carbures constituaient des sites d'attaque préférentielle.

Par ailleurs, on a constaté que l'apparition de tels carbures de type M_6C était liée aux teneurs de l'alliage en silicium et en carbone.

Jusqu'à présent, en effet, il semblait normal de limiter la teneur en silicium mais on admettait des teneurs en silicium pouvant aller jusqu'à 1%, le brevet Fr 2.154.871 cité plus haut, abaissant cependant cette limite à 0,5%. Mais, cette limitation de la teneur en Silicium avait toujours pour objet de préserver les propriétés de soudabilité, l'influence du Silicium, à cet égard, étant bien connue.

Or, on a établi que, pour éviter l'apparition de carbures de type M_6C , la teneur en silicium devait être beaucoup plus réduite, en particulier lorsque la teneur en carbone est très basse et qu'il ne fallait pas dépasser une teneur de 0,15 % en silicium, en préférant une teneur de 0,10% maximum.

En ce qui concerne la teneur en carbone, il était admis également que celle-ci devait être réduite autant que possible lors de l'élaboration du métal et ne devait pas dépasser 0,1 à 0,2% .

Mais, on a constaté qu'une teneur trop basse en carbone pouvait conduire à une augmentation de l'importance des ségrégations dans les espaces interdendritiques. Or, il apparaît que , pendant la solidification des lingots, plus la ségrégation en niobium est importante dans les espaces interdendritiques plus leur masse spécifique s'élève, ceci ayant pour conséquence d'augmenter, en cours de solidification, la probabilité d'instabilités hydrodynamiques qui peuvent conduire à la formation de macrodéfauts de solidification fortement ségrégés et riches en carbures M_6C , qui, comme on l'a vu, contiennent du silicium et constituent des points privilégiés pour l'attaque par les milieux corrosifs, ce risque augmentant avec la taille des lingots et devenant important lorsque leurs dimensions dépassent 400 mm.

On a ainsi pu déterminer que l'alliage devait contenir au moins 0,03% de carbone.

Toutefois, si l'on a besoin d'une quantité minimale de carbures de type MC ou $M_{23}C_6$ on a observé , au-delà d'une certaine limite, la formation au voisinage de ces carbures, de zones déchromées et démolibdénisées qui constituent des sites attaqués en particulier par le réactif G 28, méthode A de l'ASTM . Il apparaît donc que la teneur en carbone doit être maintenue au-dessous d'une certaine limite, très inférieure aux limites communément admises et, en pratique, on a trouvé que la teneur en carbone ne devait pas dépasser 0,05 %.

Il est donc apparu qu'une définition très précise de la fourchette de teneur en carbone, entre 0,03% et 0,05% et une limitation stricte de la teneur en silicium qui ne doit pas dépasser 0,15% permettait d'une part d'éviter la formation de carbures M_6C et d'autre part, de limiter les ségrégations et défauts de solidification qui constituent des points faibles pour la résistance à la corrosion par piqûres.

On a également été amené à définir des fourchettes de teneurs précises pour les éléments principaux de l'alliage.

Les alliages de ce type sont à base de nickel et, généralement , on préfère que la teneur en nickel soit d'au moins 55% . On évite ainsi la précipitation de phases topologiquement compactes comme la phase de LAVES pendant les opérations de mise en oeuvre de l'alliage (solidification, soudage ou transformation). Ces phases ont une influence néfaste sur la forgeabilité et/ou la résistance à la corrosion. La phase de LAVES par exemple entraîne une inaptitude du métal à la transformation par filage et un mauvais résultat avec le test G 28 de l'ASTM. Cette solution est efficace mais coûteuse, le prix du nickel étant élevé.

Or , on a trouvé que la teneur en nickel de l'alliage pouvait être abaissée jusqu'à un minimum de 50%, d'une part grâce aux actions relatives aux ségrégations qui sont mentionnées ci-dessus , d'autre part en compensant cet abaissement de la teneur en nickel par une addition de 1,0 à 3% de cuivre (ou de préférence de 2 à 3%) qui augmente la stabilité structurale de l'alliage , c'est-à-dire diminue sa propension à la précipitation de phases topologiquement compactes .

Par ailleurs, on sait qu'une telle addition de cuivre est en soi favorable à la résistance à la corrosion en particulier dans les milieux chlorurés et dans les milieux sulfuriques.

En définitive, pour obtenir le résultat souhaité, on a pu définir la composition suivante d'un alliage selon l'invention :

Ni: 50 à 55 %

Cr: 15 à 22 % et de préférence 19,5 à 21%

Mo: 8 à 10% et de préférence 8 à 9%

Nb: 3 à 5% et de préférence 3,5 à 4,3%

Ti: 1 à 2 % et de préférence 1 à 1,5%

Al: 0,1 à 0,6 % et de préférence 0,1 à 0,35 %

Cu: 1 à 3 % et de préférence 2 à 3%

Co: au plus 2% de Co

le reste étant du fer.

Pour illustrer l'influence de la composition de l'alliage sur l'importance des ségrégations, sur la structure et sur la résistance à la corrosion, on va maintenant donner plusieurs exemples de coulées avec les résultats des examens effectués sur ces coulées.

Un premier exemple met en lumière l'influence de la teneur en carbone sur les ségrégations en niobium.

Une coulée de laboratoire élaborée au four à induction sous vide a été réalisée avec la composition de base 5 suivante:

<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Cu</u>	<u>Ti</u>	<u>Al</u>
0,01	0,03	62,03	19,98	8,07	0,01	1,20	0,15
<u>Nb</u>	<u>Fe</u>						
3,84	4,67						

A la coulée elle a été divisée en deux lingots A et B de teneurs en carbone égales, respectivement, à 0,016% pour le lingot A et 0,038% pour le lingot B

On a mesuré, pour chaque lingot, les taux de ségrégations en niobium en deux endroits par exemple, les espaces interdendritiques et les dendrites et l'on a constaté que les rapports des teneurs en niobium entre ces deux points étaient, respectivement de 3,59 pour le lingot A et 2,30 pour le lingot B. Or on sait que l'on peut corriger un rapport de 2,3 grâce à des traitements thermomécaniques d'homogénéisation mais qu'un rapport de 3,59 ne peut être toléré. Cet exemple montre donc qu'il existe une limite précise pour la teneur en carbone de l'alliage au-dessous de laquelle les ségrégations en niobium deviennent trop importantes.

Un deuxième exemple correspondant à une coulée industrielle illustre l'effet de trop basses teneurs en carbone sur la structure. Une coulée d'analyse suivante a été transformée en produits forgés :

<u>C</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Cu</u>	<u>Ti</u>	<u>Al</u>
0,015	0,14	0,09	60,76	20,77	8,26	0,07	1,14	0,18
<u>Nb</u>	<u>Fe</u>							
3,64	4,32							

Dans les produits fabriqués à partir de cette coulée, on a observé des carbures primaires (c'est-à-dire formés lors de la solidification) de type M_6C , le métal M indiqué ci-dessus étant un mélange des métaux molybdène, niobium, chrome, silicium et nickel.

Des échantillons de ce métal ont été soumis au test G 48 de l'ASTM. On a observé des piqûres et des crevasses après une immersion de 24 h à 60 °C, ce qui est considéré comme un mauvais résultat pour ce type d'alliage.

Un troisième exemple illustre l'influence de la composition sur la présence ou l'absence de la phase de Laves topologiquement compacte, et sur la forgeabilité. Deux coulées industrielles A et B de compositions suivantes ont été transformées en billettes destinées à l'extrusion de tubes.

Eléments	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Fe	Al
Coulées										
A	0,022	0,04	0,30	60,12	20,72	8,86	1,37	3,53	4,64	0,22
B	0,038	0,01	0,08	60,62	20,30	8,20	1,29	3,75	4,60	0,15

Dans le métal issu de la coulée A on a décelé des quantités importantes de phase de Laves et de carbures M_6C . Au contraire ces phases n'ont pas été décelées dans la coulée B dont les teneurs en carbone et silicium sont conformes à l'invention.

La forgeabilité de ces coulées a été évaluée par essai de traction rapide aux températures 1150, 1180 et 1200 °C de la façon suivante: Pour chaque température, on préchauffe d'abord l'éprouvette à une température supérieure de 50 °C à la température d'essai, puis on la ramène à cette température d'essai avant de la rompre. Le paramètre mesuré est la striction à la rupture, laquelle doit être au moins égale à 60% aux trois températures d'essai pour que le métal soit apte à la transformation par extrusion.

Les résultats obtenus sont les suivants:

	Striction à la rupture %		
Température	1150 ° C	1180 ° C	1200 ° C
Coulées			
A	63	13	10
B	80	67,5	63,0

On voit que le métal A est inapte à la transformation par extrusion alors que le métal B a une bonne aptitude à cette transformation.

Enfin, un quatrième exemple illustre l'influence de la composition de l'alliage sur sa résistance à la corrosion et montre la résistance particulière de la composition objet de l'invention.

Les deux coulées A et B de l'exemple précédent et une troisième coulée C ont été comparées en ce qui concerne leur résistance à la corrosion.

L'analyse de la coulée C était la suivante :

<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Ti</u>	<u>Nb</u>	<u>Fe</u>
0,030	0,40	0,07	53,00	20,50	8,31	1,30	3,65	9,57
<u>Al</u>	<u>Cu</u>							
0,20	2,47							

Du métal de ces trois coulées a été laminé en barres de diamètre 20 mm et soumis au traitement thermique suivant:

1°) Mise en solution : 1 h à 1040 ° C - refroidissement air

2°) Revenu 8 h à 750 ° C - refroidissement à 50 ° C/h jusqu'à 620 ° C - maintien 8 h - refroidissement à l'air.

Les caractéristiques de traction mesurées sur les trois coulées étaient peu différentes, comme on le voit sur le tableau ci-dessous qui indique, pour chaque coulée, la résistance à la rupture R_m , la limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% et l'allongement en %.

Coulée	R_m (MPa)	$R_{0,002}$ (MPa)	A%
A	1330	920	32
B	1370	952	31
C	1355	935	35

Ces trois coulées ont été soumises au test G 48 de l'ASTM modifié par acidification du réactif comme exprimé plus haut.

La coulée A montre des piqûres et crevasses après 10h d'immersion dans la solution de chlorure ferrique acidifié au pH 0,5 et portée à 50 ° C.

La coulée B résiste jusqu'à 95 ° C et montre quelques crevasses après 24 h à cette température. La coulée C ne montre ni piqûres ni crevasses après 24 h à 97 ° C. Elle ne montre que quelques crevasses à partir de 72 h à cette température.

Revendications

1. Procédé d'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres et crevasses d'un alliage à base de nickel du type comprenant au moins 50 % de nickel, environ 20 % de chrome, environ 8 % de molybdène, environ 4 % de niobium, environ 1 % de titane et d'aluminium, caractérisé par le fait que, lors de l'élaboration de l'alliage, on règle les proportions des différents constituants dans les limites suivantes en poids permettant, lors de la solidification, d'éviter la formation par ségrégation de carbures du type M₆C :

C	de 0,03 à 0,05 %
Mn	inférieure à 0,35 %
Si	inférieure à 0,15 %

	Cr	de 15 à 22 %
	Mo	de 8 à 10 %
	Nb	de 3 à 5 %
	Ti	de 1 à 2 %
5	Al	de 0,1 à 0,6 %
	Ni	de 50 à 55 %
	Cu	de 1 à 3 %
	Co	inférieure à 2 %
	Fe	complément
10	l'absence de carbures contenant du silicium étant vérifiée à l'état brut de coulée.	

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on règle les proportions des différents constituants dans les limites suivantes en poids :

	C	de 0,03 à 0,05 %
15	Mn	inférieure à 0,35 %
	Si	ne dépassant pas 0,10 %
	Cr	de 19,5 à 21 %
	Mo	de 8 à 9 %
	Nb	de 3,5 à 4,3 %
20	Ti	de 1 à 1,5 %
	Al	de 0,1 à 0,35 %
	Ni	de 50 à 55 %
	Cu	de 2 à 3 %
	Co	inférieure à 2 %
25	Fe	complément.

3. Alliage à base de nickel résistant à la corrosion par piqûres et crevasses dans les milieux chlorurés et de limite d'élasticité supérieure à 830 MPa, du type comprenant principalement :

	environ 20 % de chrome
30	environ 8 % de molybdène
	environ 4 % de niobium
	environ 1 % de titane et d'aluminium
	au moins 50 % de nickel

ainsi que des impuretés et éléments accidentels, caractérisé par le fait qu'il comprend en poids :

35	C	de 0,03 à 0,05 %
	Mn	inférieure à 0,35 %
	Si	inférieure à 0,15 %
	Cr	de 15 à 22 %
	Mo	de 8 à 10 %
40	Nb	de 3 à 5 %
	Ti	de 1 à 2 %
	Al	de 0,1 à 0,6 %
	Ni	de 50 à 55 %
	Cu	de 1 à 3 %
45	Co	inférieure à 2 %
	Fe	complément

ledit alliage ne contenant pas de carbures de type M₆C à l'état brut de coulée.

4. Alliage à base de nickel selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend en poids :

50	C	de 0,03 à 0,05 %
	Mn	inférieure à 0,35 %
	Si	ne dépassant pas 0,10 %
	Cr	de 19,5 à 21 %
	Mo	de 8 à 9 %
55	Nb	de 3,5 à 4,3 %
	Ti	de 1 à 1,5 %
	Al	de 0,1 à 0,35 %
	Ni	de 50 à 55 %

Cu	de 2 à 3 %
Co	inférieure à 2 %
Fe	complément.

- 5 5. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 3 et 4, pour la réalisation de lingots de grandes dimensions et de pièces moulées dont au moins une dimension dépasse 300 mm.

Claims

- 10 1. Process for improving the pitting and crevice resistance of a nickel based alloy comprising at least 50% of nickel, about 20% of chromium, about 8% of molybdenum, about 4% of niobium, about 1% of titanium and of aluminum, characterized by the fact that, during production of the alloy, the proportions by weight of the different constituents are regulated within the following limits so as to avoid the formation by segregation of M₆C type carbides during solidification :

15	C	from 0.03 to 0.05%
	Mn	less than 0.35%
	Si	less than 0.15%
	Cr	from 15 to 22%
	Mo	from 8 to 10%
20	Nb	from 3 to 5%
	Ti	from 1 to 2%
	Al	from 0.1 to 0.6%
	Ni	from 50 to 55%
	Cu	from 1 to 3%
25	Co	less than 2%
	Fe	remainder

the absence of silicon-containing carbides being verified in the rough cast state.

- 30 2. Process according to claim 1, characterized by the fact that the proportions by weight of the different constituents are regulated within the following limits :

	C	from 0.03 to 0.05%
	Mn	less than 0.35%
	Si	not exceeding 0.10%
	Cr	from 19.5 to 21%
35	Mo	from 8 to 9%
	Nb	from 3.5 to 4.3%
	Ti	from 1 to 1.5%
	Al	from 0.1 to 0.35%
	Ni	from 50 to 55%
40	Cu	from 2 to 3%
	Co	less than 2%
	Fe	remainder.

- 45 3. Nickel based alloy resistant to pitting and crevice corrosion in chlorine-containing media and with elastic limit greater than 830 MPa, of a type comprising principally :

	about 20% of chromium
	about 8% of molybdenum
	about 4% of niobium
	about 1% of titanium and of aluminum
50	at least 50% of nickel

in addition to impurities and accidental elements, characterized by the fact that it comprises by weight :

	C	from 0.03 to 0.05%
	Mn	less than 0.35%
	Si	less than 0.15%
55	Cr	from 15 to 22%
	Mo	from 8 to 10%
	Nb	from 3 to 5%
	Ti	from 1 to 2%

- Al from 0.1 to 0.6%
 Ni from 50 to 55%
 Cu from 1 to 3%
 Co less than 2%
 5 Fe remainder
 said alloy not containing M6C type carbides in the rough cast state.

4. Nickel based alloy according to claim 1, characterized by the fact that it comprises by weight :
 C from 0.03 to 0.05%
 10 Mn less than 0.35%
 Si not exceeding 0.10%
 Cr from 19.5 to 21%
 Mo from 8 to 9%
 Nb from 3.5 to 4.3%
 15 Ti from 1 to 1.5%
 Al from 0.1 to 0.35%
 Ni from 50 to 55%
 Cu from 2 to 3%
 Co less than 2%
 20 Fe remainder.

5. Use of an alloy according to one of claims 3 and 4, for production of large ingots and molded castings of which at least one dimension exceeds 300 mm.

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Narben- und Lochkorrosionsbeständigkeit einer Legierung auf Nickelbasis bestehend aus mindestens 50% Nickel, ca. 20% Chrom, ca. 8% Molybden, ca. 4% Niobium, ca. 1% Titan und Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Legierungserzeugung die Anteile der
 30 verschiedenen Bestandteile in den folgenden Gewichtsgrenzen eingestellt werden, um somit beim Erstarren die Bildung von M6C-Karbiden zu verhindern :

- C von 0,03 bis 0,05%
 Mn unter 0,35%
 Si unter 0,15%
 35 Cr von 15 bis 22%
 Mo von 8 bis 10%
 Nb von 3 bis 5%
 Ti von 1 bis 2%
 Al von 0,1 bis 0,6%
 40 Ni von 50 bis 55%
 Cu von 1 bis 3%
 Co unter 2%
 Fe Rest

wobei das Fehlen von Siliziumkarbiden im gegossenen Zustand nachgewiesen wird.

- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die anteilmässige Einstellung der verschiedenen Bestandteile in folgenden Gewichtsgrenzen erfolgt :

- C von 0,03 bis 0,05%
 Mn unter 0,35%
 50 Si nicht über 0,10%
 Cr von 19,5 bis 21%
 Mo von 8 bis 9%
 Nb von 3,5 bis 4,3%
 Ti von 1 bis 1,5%
 55 Al von 0,1 bis 0,35%
 Ni von 50 bis 55%
 Cu von 2 bis 3%
 Co unter 2%

Fe Rest

3. Narben- Und lochkorrosionsbeständige Legierung auf Nickelbasis in chlorierten Medien mit einer Streckgrenze über 830 MPa, im wesentlichen bestehend aus :

ca. 20% Chrom
ca. 8% Molybden
ca. 4% Niobium
ca. 1% Titan und Aluminium
mindestens 50% Nickel

sowie Verunreinigungen und Zufallsbestandteile, dadurch gekennzeichnet, dass sie gewichtsmässig umfasst :

C von 0,03 bis 0,05%
Mn unter 0,35%
Si unter 0,15%
Cr von 15 bis 22%
Mo von 8 bis 10%
Nb von 3 bis 5%
Ti von 1 bis 2%
Al von 0,1 bis 0,6%
Ni von 50 bis 55%
Cu von 1 bis 3%
Co unter 2%
Fe Rest

wobei diese Legierung keine M6C-Karbide gegossenen Zustand enthält

4. Legierung auf Nickelbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie gewichtsmässig umfasst :

C von 0,03 bis 0,05%
Mn unter 0,35%
Si nicht über 0,10%
Cr von 19,5 bis 21%
Mo von 8 bis 9%
Nb von 3,5 bis 4,3%
Ti von 1 bis 1,5%
Al von 0,1 bis 0,35%
Ni von 50 bis 55%
Cu von 2 bis 3%
Co unter 2%
Fe Rest

5. Einsatz einer Legierung nach einem der Ansprüche 3 bis 4, zur Herstellung von grossdimensionierten Blöcken und von Gussteilen, bei denen mindestens ein Mass über 300 mm beträgt.