



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 651 322 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 22 C 19/05

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑲ Numéro de la demande: 4180/82	⑦③ Titulaire(s): Cabot Corporation, Boston/MA (US)
⑳ Date de dépôt: 08.07.1982	
㉑ Priorité(s): 17.07.1981 US 284169	⑦② Inventeur(s): Asphahani, Aziz I., Kokomo/IN (US) Silence, William L., Kokomo/IN (US) Manning, Paul E., Bringham/IN (US)
㉔ Brevet délivré le: 13.09.1985	
④⑤ Fascicule du brevet publié le: 13.09.1985	⑦④ Mandataire: Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **Alliages à base de nickel à teneur élevée en chrome.**

⑤⑦ Un alliage à base de nickel est décrit qui présente d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion par divers milieux agressifs, en particulier l'acide phosphorique chaud. L'alliage contient de préférence en pourcentage poids: environ 30 de chrome, environ 4 de molybdène, environ 2 de tungstène, environ 1 de Nb + Ta, environ 1,5 de cuivre, environ 14 de fer, le reste étant constitué de nickel, des impuretés et des ingrédients généralement associés avec les alliages de ce type. L'alliage est tout à fait bien adapté à la fabrication d'équipement utilisé pour la fabrication et le stockage de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique.

REVENDICATIONS

1. Alliage caractérisé par un haut degré de résistance à la corrosion par l'acide phosphorique consistant pour l'essentiel, en pourcent poids, de 26 à 35 de chrome, 2 à 6 de molybdène, 1 à 4 de tungstène, 0,3 à 2,0 de Nb + Ta, 1 à 3 de cuivre, 10 à 18 de fer, jusqu'à 1,5 de manganèse, jusqu'à 1,0 de silicium, au maximum 0,10 de carbone, jusqu'à 0,8 d'aluminium, jusqu'à 0,5 de titane, le reste étant constitué par du nickel et diverses impuretés.

2. Alliage selon la revendication 1, contenant 27 à 32 de chrome, 3 à 5 de molybdène, 1,5 à 3 de tungstène, 0,5 à 1,5 de Nb + Ta, 1 à 2 de cuivre, 12 à 16 de fer, jusqu'à 1 de manganèse, jusqu'à 0,7 de silicium, au maximum 0,07 de carbone, jusqu'à 0,5 d'aluminium, jusqu'à 0,3 de titane.

3. Alliage selon la revendication 1, contenant environ 30 de chrome, environ 4 de molybdène, environ 2 de tungstène, environ 1 de Nb + Ta, environ 1,5 de cuivre, environ 14 de fer, environ 0,6 de manganèse, environ 0,4 de silice, environ 0,04 de carbone, environ 0,25 d'aluminium et environ 0,2 de titane.

4. Alliage selon la revendication 1, où le rapport molybdène sur tungstène est situé entre 1,5/1 et 4/1.

La présente invention concerne des alliages à base de nickel résistant à la corrosion, et plus particulièrement des alliages Ni-Cr-Fe contenant du molybdène, du tungstène et du cuivre qui ont une bonne résistance à des milieux très corrosifs, spécialement l'acide phosphorique.

Les alliages à base de nickel contenant du chrome sont utilisés depuis longtemps pour la fabrication d'objets qui doivent résister à la corrosion. Par exemple, le brevet US 873 746 accordé le 17 décembre 1907 à Elwood Haynes, décrit un alliage à base de nickel, contenant 30 à 60% de chrome, molybdène, tungstène et/ou uranium, alliage qui résiste à l'acide nitrique bouillant.

Durant les 70 ans qui ont suivi la découverte de Haynes, des recherches et travaux continus ont été menés pour mettre au point des alliages particuliers à base de nickel susceptibles de résister à divers milieux corrosifs. Les alliages qui résistent particulièrement bien à un type d'acide, ne résistent souvent pas à d'autres types d'acides.

Les recherches et travaux pour mettre au point des alliages «idéaux», résistant aussi bien à des milieux acides oxydants que réducteurs, continuent donc. Ces alliages présentent un intérêt tout particulier pour l'industrie chimique, qui tend de plus en plus à utiliser des procédés à efficacité accrue, faisant appel à des températures élevées et des concentrations élevées en composés corrosifs. Un de ces composés typique, probablement le plus corrosif, est l'acide phosphorique (P_2O_5).

Il est généralement admis que ce sont les alliages contenant une proportion importante de nickel (alliages à base de nickel) qui présentent la meilleure résistance aux milieux renfermant de l'acide phosphorique. Quelques compositions d'alliages de ce type sont données dans le Tableau 1. Ces compositions ont été choisies comme étant représentatives des très nombreux types d'alliages qui ont été développés. Les améliorations apportées par les nouvelles compositions sont tout à fait subtiles. L'examen des brevets récents montre que les nouveaux alliages contiennent généralement les mêmes éléments de base (i.e. Ni-Cr-Mo-Cu) en différentes quantités; certains éléments sont présents en une proportion donnée par rapport à d'autres.

Tableau 1

- Alliages connus, composition en % poids

	Alliage C-276		Alliage G	
	Limites	Typique	Limites	Typique
5 Cr	14-26	15,5	18-25	22
Mo	3-18	16	2-12	6,5
W	0-5	4	0-5	1 max
Cu	-	-	0-2,5	2
Nb/Ta	-	-	0,1-5	2
10 Fe	0-30	5	plus de 15	20
Ti	-	-	-	-
C	0,1 max	0,02 max	0,25 max	0,05 max
Ni	40-65	57	35-50	-
	Alliage 625		Alliage 690	
	Limites	Typique	Limites	Typique
15 Cr	20-24	21,5	27,9-30,8	30
Mo	7-11	9	-	-
20 W	0-8	-	-	-
Cu	-	-	-	-
Nb/Ta	3-4,5	3,5	-	-
Fe	20 max	5	8,7-12,4	10,5
Ti	-	-	0,16-0,54	0,3
25 Ti+Al	0,4 max	0,2	-	-
C	0,1 max	0,05 max	0,01-0,07	0,045
Ni	55-62	62	environ 60	59

Le brevet US 3 203 792 décrit un alliage Ni Cr Mo connu dans le commerce sous la dénomination d'alliage C-276. La composition de cet alliage est donnée dans le Tableau 1. Cet alliage résiste tout particulièrement bien à la corrosion intergranulaire, surtout après soudure.

Le brevet US 2 777 766 décrit un alliage Ni Cr Fe Mo connu dans le commerce sous la dénomination d'alliage G. Sa composition est donnée dans le Tableau 1. L'alliage G est généralement considéré comme l'alliage standard pour ce qui concerne la résistance aux acides divers, en particulier l'acide sulfurique chaud et les acides phosphoriques. Cet alliage résiste bien à la corrosion sous contrainte.

Le brevet US 3 160 500 décrit un alliage Ni Cr Mo Nb connus dans le commerce sous la dénomination d'alliage 625. Sa composition est donnée dans le Tableau 1. Cet alliage présente un ensemble de qualités harmonieuses jusqu'à une température de 800 °C.

L'alliage 690 dont la composition est donnée dans le Tableau 1, fut présenté comme un alliage expérimental. Cet alliage a un haut degré de résistance à la corrosion par des solutions aqueuses d'acides et d'alcalis. Le brevet US 3 573 901 et le brevet US 3 574 604 décrivent des alliages appartenant à ce type général de produit.

Après avoir procédé à de nombreux essais, il fut conclu qu'aucun de ces alliages commerciaux ne pouvait résister correctement à température élevée à l'acide phosphorique concentré. Ce sont ces conditions qui existent dans la fabrication de l'acide superphosphorique. Aucun des brevets existant ne nous montre comment obtenir un alliage présentant un haut degré de résistance à la corrosion par l'acide phosphorique.

La présente invention concerne un alliage présentant un haut degré de résistance à toute une série d'acides et en particulier à l'acide phosphorique.

D'autres propriétés seront reconnues par ceux versés dans l'emploi des alliages de ce type.

L'alliage faisant l'objet de la présente invention est défini par les compositions données dans le Tableau II. L'alliage doit contenir du molybdène et du tungstène. En outre, il est préférable que la teneur en molybdène soit plus importante que la teneur en tungstène et que le rapport Mo/W soit compris entre 1,5/1 et 4/1.

Tableau II

- Alliage selon l'invention, composition en % poids			
	Limites	Composition préférée	Alliage G-30
Chrome	26-35	27-32	environ 30
Molybdène	2- 6	3- 5	environ 4
Tungstène	1- 4	1,5- 3	environ 2
Nb + Ta	0,3- 2,0	0,5- 1,5	environ 1
Cuivre	1- 3	1- 2	environ 1,5
Fer	10-18	12-16	environ 14
Mn	jusqu'à 1,5	jusqu'à 1	environ 0,6
Si	jusqu'à 1,0	jusqu'à 0,7	environ 0,4
C	max. 0,10	max. 0,07	environ 0,04
Al	jusqu'à 0,8	jusqu'à 0,5	environ 0,25
Ti	jusqu'à 0,5	jusqu'à 0,3	environ 0,2
Ni et impuretés	complément à 100%	complément à 100%	environ 46

Dans les alliages du type considéré ici, le molybdène et le tungstène sont généralement jugés comme étant équivalents. Ceci n'est plus vrai dans le cas de l'alliage faisant l'objet de la présente invention. Bien que le mécanisme exact n'ait pas été complètement compris, nous avons établi qu'une teneur en molybdène plus importante qu'en tungstène provoque une amélioration inattendue des propriétés d'alliages à base de chrome et de nickel contenant des proportions critiques de cuivre, fer, niobium et/ou tantale.

Les alliages à base de nickel du type décrit ici peuvent prendre la forme de feuilles (obtenues par laminage à froid ou à chaud), d'objets coulés, de fils pour la soudure, ou de poudres.

L'alliage faisant l'objet de la présente invention peut être produit par divers procédés bien connus des métallurgistes; sa production ne présente pas de difficultés particulières, étant donné que tous ses éléments sont bien connus.

Les échantillons pour essais de l'alliage faisant l'objet de la présente invention ont été produits sous la forme de plaques ou de feuilles par des méthodes conventionnelles, i.e. coulée, forgeage, laminage.

Teneur en chrome

La nécessité d'avoir une teneur élevée en chrome dans l'alliage pour résister à l'acide phosphorique est démontrée par les résultats du Tableau III. Les compositions des alliages sont les compositions typiques données dans le Tableau I. La vitesse de corrosion est donnée en millièmes de pouce par an. Les échantillons étaient testés dans de l'acide phosphorique 46% à 116 °C. Ces résultats montrent que la résistance des alliages à la corrosion est directement liée à la teneur en chrome et qu'il faut 30% de chrome pour assurer une bonne résistance à l'acide phosphorique.

Tableau III

- Effet du chrome sur la résistance à la corrosion par l'acide phosphorique

Alliage	Vitesse de corrosion en millièmes de pouce dans P ₂ O ₅ 46% à 116 °C
C-276 (16Cr)	44
G (22Cr)	16
625 (22Cr)	18
690 (30Cr)	5
G-30 (30Cr)	4

La résistance à l'acide phosphorique augmente avec la teneur en chrome.

Teneur en molybdène

L'effet du molybdène dans ces alliages est illustré par les résultats du Tableau IV. Les échantillons étaient testés dans de l'acide phosphorique 52% à 149 °C. L'alliage 690 ne contient pas de molybdène, tandis que l'alliage G-30A contient 4% de molybdène. L'alliage G-30A a une résistance à l'acide phosphorique supérieure à celle de l'alliage sans molybdène.

Tableau IV

- Effet du molybdène sur la vitesse de corrosion par l'acide phosphorique

Alliage	Vitesse de corrosion en millièmes de pouce dans P ₂ O ₅ 52% à 149 °C
690 (30Cr-0Mo)	447
G-30A (30Cr-4Mo)	61

Lorsque la température et la concentration en P₂O₅ augmentent, il devient nécessaire d'inclure du molybdène dans l'alliage.

Teneur en tungstène

L'effet du tungstène est illustré par les résultats du Tableau V. Les échantillons furent testés dans de l'acide phosphorique 54% à 149 °C. Les deux alliages avaient la composition de l'alliage G-30 du Tableau II, sauf que l'alliage G-30A ne contenait pas de tungstène. Les deux alliages contenaient environ 30% de chrome et environ 4% de molybdène. L'alliage G-30 contenant 2% de tungstène résiste mieux à l'acide superphosphorique. La teneur en molybdène doit toujours être supérieure à la teneur en tungstène.

Tableau V

- Effet du tungstène sur la vitesse de corrosion par l'acide phosphorique

Alliage	Vitesse de corrosion en millièmes de pouce dans P ₂ O ₅ 54% à 149 °C
G-30A	
(30Cr-4Mo-0W)	165
G-30	
(30Cr-4Mo-2W)	38

L'addition de tungstène améliore la résistance à la corrosion par l'acide superphosphorique.

Enfin, deux des alliages faisant l'objet de la présente invention, l'alliage G-30 et l'alliage G ont été testés pour vérifier leur résistance à la corrosion par d'autres milieux acides, en particulier par l'acide sulfurique en milieu réducteur et l'acide sulfurique en milieu oxydant. Les résultats sont donnés dans le Tableau VI. Les compositions des alliages G et G-30 sont données dans les Tableaux I et II.

Les bonnes propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage G sont bien connues. Toutefois, les résultats du Tableau VI montrent clairement la supériorité de l'alliage G-30 par rapport à l'alliage G en ce qui concerne la résistance à la corrosion par l'acide sulfurique.

Tableau VI

– Resistance a la corrosion par l'acide sulfurique

Alliage	H ₂ SO ₄ 10% en milieu réducteur	H ₂ SO ₄ en milieu oxydant (ASTM G-28)
G (22Cr-6Mo-0W)	25	22
G-30 (30Cr-4Mo-2W)	12	8

La résistance à la corrosion par l'acide sulfurique est excellente.

Dans la fabrication des alliages à base de nickel, de nombreuses impuretés sont trouvées dans le produit fini; ces impuretés ne sont pas nécessairement gênantes, certaines peuvent avoir un effet bénéfique, ou ne pas avoir d'effet notable, com-

me par exemple le bore, l'aluminium, le titane, le vanadium, le manganèse, le cobalt, le lanthane, etc.

Les impuretés peuvent provenir du procédé de fabrication⁵ ou des matières premières. C'est le cas, par exemple de l'aluminium, du vanadium, du titane, du manganèse, du magnésium, du calcium, etc.

Dans la pratique industrielle, certaines impuretés doivent être maintenues à l'intérieur de limites établies (teneur maxima et/ou minima) lorsqu'on fabrique un produit coulé, forgé ou en poudre suivant les procédés bien connus des métallurgistes. Le soufre et le phosphore doivent être maintenus au niveau le plus bas possible.

Ainsi, l'alliage faisant l'objet de la présente invention peut¹⁵ contenir les impuretés citées et d'autres dans les limites généralement admises pour les alliages du même type.