

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **78400264.4**

51 Int. Cl.²: **C 22 C 38/52**
C 22 C 19/05, C 21 D 1/78

22 Date de dépôt: **27.12.78**

30 Priorité: **19.01.78 FR 7801452**

43 Date de publication de la demande:
08.08.79 Bulletin 79/16

64 Etats contractants désignés:
DE GB

71 Demandeur: **CREUSOT-LOIRE**
42 rue d'Anjou
F-75008 Paris(FR)

72 Inventeur: **Rouby, Michel**
41 impasse des Acacias La Turlurette
F-58160 Imphy(FR)

72 Inventeur: **Eymery, Jean-Paul**
4 rue Pierre Chevenard La Turlurette
F-58160 Imphy(FR)

74 Mandataire: **Bouget, Lucien et al,**
CREUSOT-LOIRE 15 rue Pasquier
F-75383 Paris Cedex 08(FR)

54 **Alliage à base de fer à haute limite élastique résistant à la corrosion par l'eau de mer.**

57 L'invention concerne un alliage à base de fer à haute limite élastique, résistant à la corrosion par l'eau de mer.

L'alliage contient en proportions pondérales moins de 0,15 % de carbone, moins de 2 % de manganèse, moins de 1,5 % de silicium, moins de 0,03 % de soufre et de phosphore, de 34 à 40 % de nickel, de 16 à 21 % de chrome, de 6 à 18 % de cobalt, de 2 à 3,5 % de molybdène, moins de 0,25 % d'aluminium, de 2,5 à 3,5 % de titane, moins de 2% de tungstène, moins de 0,015 % de bore, le reste à l'exception des impuretés inévitables, étant constitué par du fer.

L'alliage est destiné, en particulier, à la fabrication de pièces pour câbles sous-marins ou pour périscoopes.

EP 0 003 272 A1

0003272

1

Alliage à base de fer à haute limite
élastique résistant à la corrosion par
l'eau de mer.

L'invention concerne un alliage à base de fer à haute limite élas-
5 tique résistant à la corrosion par l'eau de mer calme ou agitée, les
boues marines, le brouillard salin et les eaux saumâtres.

Pour la fabrication de certaines pièces destinées à une utilisa-
tion de longue durée en milieu sous-marin, par exemple les pièces desti-
nées à équiper les câbles de télétransmission sous-marins, il est néces-
10 saire d'utiliser des aciers inoxydables ou des alliages extrêmement ré-
sistants à la corrosion par l'eau de mer ou par les boues déposées sur
les fonds marins sur lesquels viennent reposer les câbles de télétrans-
mission dont on attend une utilisation de très longue durée.

Certaines pièces associées aux câbles sous-marins sont soumises
15 au cours de leur pose au fond des mers et océans ou au cours de leur re-
montée pour des travaux de vérification ou d'entretien à des contraintes
extrêmement importantes qui dépendent de la profondeur d'immersion et de
l'état de la mer au moment de la pose ou du relevage du câble.

En particulier les répéteurs sous-marins liés aux câbles de télé-
20 transmission peuvent nécessiter un relevage plusieurs années après leur
pose, cette opération pouvant occasionner des tensions dans le répéteur,
d'amplitude extrêmement élevée.

Les aciers inoxydables résistant à l'eau de mer utilisés habituel-
lement, s'ils résistent bien à la corrosion au cours d'immersions de lon-
25 gue durée, n'en possèdent pas moins une limite élastique insuffisante
pour que les pièces puissent supporter les tensions considérables que peu-
vent mettre en jeu les opérations de relevage après plusieurs années d'im-
mersion.

On ne connaissait pas jusqu'ici d'alliages résistant à la corrosion
30 par l'eau de mer et les boues marines aussi bien que les aciers inoxyda-

bles, tels que l'acier commercialisé sous la marque URANUS 50, par la demanderesse et possédant en même temps une haute limite élastique après traitement de trempe et de vieillissement, par exemple une limite élastique supérieure à 600 Newtons/mm².

5 Le but de l'invention est donc de proposer un alliage possédant une haute limite élastique après un traitement de trempe et de vieillissement et résistant à la corrosion par l'eau de mer au cours d'immersions de longue durée sur des fonds marins de telle sorte que les pièces en alliage immergées gardent leurs hautes caractéristiques mécaniques au
10 cours de ces immersions de longue durée.

Dans ce but l'alliage selon l'invention, à base de fer, contient en proportion pondérale, moins de 0,15 % de carbone, moins de 2 % de manganèse, moins de 1,5 % de silicium, moins de 0,03 % de soufre et de phosphore, de 34 à 40 % de nickel, de 16 à 21 % de chrome, de 6 à 18 % de cobalt, de 2 à 3,5 % de molybdène, moins de 0,25 % d'aluminium, de 2,5 à
15 3,5 % de titane, moins de 2 % de tungstène, moins de 0,015 % de bore, le reste à l'exception des impuretés inévitables étant constitué par du fer.

Afin de bien faire comprendre l'invention on va décrire à titre d'exemple non limitatif un mode de réalisation d'alliage suivant l'invention utilisé pour la fabrication de pièces devant résister à la corrosion
20 en milieu marin pour des immersions, à grande profondeur, de longue durée.

On a élaboré 5 coulées d'alliage suivant l'invention dans un four sous vide et on a utilisé le métal élaboré pour la fabrication de pièces d'ancrage pour des répéteurs de câbles téléphoniques sous-marins. On donne
25 dans le tableau ci-dessous les compositions de ces coulées :

TABLEAU I

Repères	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al	W	B
A	0,075	0,13	0,21	0,006	0,008	34,74	17,44	2,25	10,07	2,58	0,12	0,92	0,0066
B	0,059	0,10	0,22	0,006	0,008	34,62	17,40	2,25	10,08	2,71	0,06	0,92	0,0066
30 C	0,047	0,50	0,32	0,006	0,005	36,92	18,24	2,99	16,03	2,81	0,22	0,60	0,0050
D	0,048	0,62	0,20	0,006	0,010	37,84	18,58	3,06	15,50	2,81	0,25	0,75	0,0056
E	0,065	0,45	0,23	0,004	0,011	35,43	17,95	2,80	11,20	2,75	0,15	0,01	0,0052

On a utilisé une partie du métal pour fabriquer des éprouvettes d'essais mécaniques et une autre partie pour élaborer les pièces d'ancrage
35 qui ont servi à des essais à la corrosion par l'eau de mer en laboratoire et en vraie grandeur par immersion au large.

On a également élaboré des pièces semblables en acier inoxydable classique de type 316 L à 0,02 % de carbone 17 % de chrome et 12 % de nickel, en acier inoxydable URANUS 50 à 0,03 % de carbone 21 % de chrome et 7 % de nickel et en un alliage de fer, de nickel et de chrome à 25 %
40

de nickel.

Ces pièces ont subi les mêmes tests de corrosion à l'eau de mer que les pièces en alliage suivant l'invention.

Les lingots élaborés au four sous vide subissent un traitement thermique comportant une hypertrempe et un traitement de vieillissement en plusieurs stades.

Ces lingots subissent tout d'abord un traitement d'homogénéisation à 990° pendant une heure puis une trempe à l'huile suivi d'un maintien de 20 heures à 815° suivi d'un refroidissement à l'air et enfin un maintien à 730° pendant 20 heures suivi d'un refroidissement à l'air.

Les alliages élaborés possèdent une structure austénitique et comportent des précipités de phase γ' de composition Ni₃TiAl et des carbures après le traitement thermique décrit ci-dessus.

Les alliages selon l'invention sont amagnétiques.

On trouvera au tableau II les résultats des essais mécaniques correspondant aux échantillons élaborés et traités thermiquement comme il a été décrit ci-dessus.

TABLEAU II

	E _{0,2} N/mm ²	R N/mm ²	A % 5d	KCU daj/cm ²
20	852	1215	26,8	6,6
	893	1234	27,6	5,4
	810	1153	22,4	4,0
	892	1138	28,0	4,3
25	840	1188	29,2	4,7
	770	1195	28,8	5,7
	750	1206	28,4	8,1

On voit que les limites élastiques mesurées sur ces échantillons sont élevées et dans tous les cas supérieures à 750 Newtons/mm² cependant que les résistances des échantillons correspondants sont supérieures à 1150 Newtons/mm².

En choisissant des teneurs en éléments d'alliages telles que définies plus haut, et en utilisant le traitement thermique tel que décrit, on peut garantir dans tous les cas une limite élastique supérieure à 600 Newtons par mm² et une résistance à la rupture supérieure à 1000 Newtons/mm².

On voit d'autre part que l'alliage garde une ductilité suffisante et une bonne résilience après traitement thermique.

Des pièces d'ancrage réalisées dans la nuance d'alliage suivant l'invention laminées et traitées thermiquement ainsi qu'en acier inoxydable 316 L et URANUS 50 et en alliage à 25 % de nickel ont d'autre part

subi des essais de corrosion de longue durée en laboratoire en milieu chloruré ainsi que des essais par immersion directe dans l'eau de mer avec une durée d'immersion de 30 mois.

5 Il apparaît que toutes les pièces réalisées à partir de l'alliage suivant l'invention n'ont subi aucune corrosion, aussi bien dans les essais en laboratoire en milieu chloruré qu'au cours des essais par immersion dans l'eau de mer.

Les essais au laboratoire ont montré une excellente tenue de cet alliage lors d'essais de corrosion sous tension et les échantillons n'ont jamais montré de trace de corrosion par piquûre ni par crevasse.

Les échantillons réalisés en acier inoxydable URANUS 50 ont également très bien résisté dans l'ensemble, sauf dans un cas où une corrosion a été observée .

15 Enfin les échantillons en acier inoxydable 316 L et en alliage à 25 % de Ni ont subi des corrosions par crevasses extrêmement importantes.

On voit donc que les alliages suivant l'invention après un traitement thermique de vieillissement possèdent non seulement des propriétés mécaniques très supérieures à celles des aciers inoxydables résistant à la corrosion par l'eau de mer mais d'autre part, une tenue à la corrosion qui est elle-même supérieure à celle des aciers inoxydables du type URANUS 50 à 21 % de chrome et 7 % de nickel.

20 Il est à noter que parmi les divers éléments d'alliage énumérés, certains comme le tungstène, ne sont pas obligatoires et qu'on obtient des alliages ayant les propriétés requises qui ne comportent pas de tungstène. Cependant, on s'est aperçu qu'il était préférable que les alliages suivant l'invention comportent une teneur en tungstène comprise entre 0,5 et 2 %, cet élément contribuant avec le molybdène au durcissement de l'alliage en solution solide.

30 On a également préconisé des additions de cobalt pouvant aller jusqu'à 18 %, cependant un domaine préférentiel pour ces additions de cobalt se situe entre 6 et 11 %.

Un avantage supplémentaire d'une addition faible de cobalt est que le prix de revient de l'alliage s'en trouve diminué.

35 Des teneurs préférentielles en carbone inférieures à 0,08 % et en manganèse inférieures à 1 % sont recommandées pour l'élaboration des alliages selon l'invention, cependant on obtient les caractéristiques voulues lorsque les teneurs en ces éléments sont inférieures aux limites préconisées précédemment. (0,15 % et 2 % respectivement).

40 D'autre part, le traitement thermique mentionné dans l'exemple qui

permet d'obtenir les caractéristiques voulues n'est décrit qu'à titre non limitatif, les caractéristiques pouvant être obtenues par tout traitement qui comporte les étapes suivantes :

- 1 - Traitement de mise en solution à 950 - 1050°C
- 5 - 2 - Trempe à l'huile ou à l'eau
- 3 - Maintien entre 800 et 850°C pendant 15 à 25 heures
- 4 - Refroidissement à l'air
- 5 - Maintien entre 700 et 750°C pendant 15 à 25 heures
- 6 - Refroidissement à l'air.

10 L'alliage suivant l'invention peut servir non seulement à la fabrication de pièces destinées au raccordement des câbles sous-marins devant posséder une très bonne résistance à la corrosion par l'eau de mer lors d'immersions prolongées et une haute limite élastique leur permettant de supporter des tensions importantes au cours du relevage du câble, mais
15 encore à la fabrication de toutes pièces destinées à l'utilisation dans l'eau de mer et devant supporter des contraintes importantes.

L'alliage peut donc être utilisé dans le domaine de la construction sous-marine et plus particulièrement pour la fabrication de pièces pour tubes de périscope. Son amagnétisme fait, par ailleurs, qu'il est
20 très bien adapté à ce genre d'application.

Les alliages suivant l'invention peuvent également être utilisés dans tous les cas où une très bonne tenue à la corrosion en milieu chloruré est demandée.

Revendications

1.- Alliage à base de fer possédant une haute limite élastique après traitement de trempe et de vieillissement, résistant à la corrosion par l'eau de mer et contenant en proportions pondérales moins de 0,15 %
5 de carbone, moins de 2 % de manganèse, moins de 1,5 % de silicium, moins de 0,03 % de soufre et de phosphore, de 34 à 40 % de nickel, de 16 à 21 % de chrome, de 6 à 18 % de cobalt, de 2 à 3,5 % de molybdène, moins de 0,25 % d'aluminium, de 2,5 à 3,5 % de titane, moins de 2 % de tungstène, moins de 0,015 % de bore, le reste, à l'exception des impuretés inévitables,
10 étant constitué par du fer.

2.- Alliage à base de fer selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comporte moins de 0,08 % de carbone, moins de 1 % de manganèse, moins de 1,5 % de silicium, moins de 0,03 % de soufre et de phosphore, de 34 à 40 % de nickel, de 16 à 21 % de chrome, de 6 à 11 %
15 de cobalt, de 2 à 3,5 % de molybdène, moins de 0,25 % d'aluminium, de 2,5 à 3,5 % de titane, de 0,5 à 2 % de tungstène, moins de 0,015 % de bore, le reste à l'exception des impuretés inévitables étant constitué par du fer.

3.- Alliage à base de fer selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que cet alliage subit un traitement thermique comportant un maintien à une température comprise entre 950 et 1050°C pendant une durée voisine de 1 heure suivi d'une trempe à l'huile ou à l'eau et d'un maintien à une température comprise entre 800 et 850°C pendant une durée comprise entre 15 et 25 heures suivi d'un refroidissement à l'air jusqu'à une température comprise entre 700 et 750°C où l'alliage subit un maintien d'une durée comprise entre 15 et 25 heures suivi d'un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante, l'alliage ayant alors une limite élastique supérieure à 600 Newtons/mm².
20
25

4.- Utilisation d'un alliage suivant l'une quelconque des revendications 1, 2, 3 pour la fabrication de pièces destinées à une utilisation
30

0003272

tion dans l'eau de mer telles que des pièces destinées à équiper des câbles sous-marins ou des pièces pour tubes de périscopes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0003272

Numéro de la demande

EP 78 40 0264

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.?)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<p><u>US - A - 2 641 540</u> (MOHLING et al.)</p> <p>* Revendication 1 *</p> <p>--</p>	1,2	<p>C 22 C 38/52</p> <p>19/05</p> <p>C 21 D 1/78</p>
	<p><u>FR - A - 1 182 970</u> (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.)</p> <p>* Résumé *</p> <p>--</p>	1,2	
	<p><u>GB - A - 1 070 103</u> (NIPPON YAKIN KOGYO K.K.)</p> <p>* Revendication 1 *</p> <p>--</p>	1,2	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.?)</p>
A	<p><u>GB - A - 746 472</u> (WILLIAM JESSOP & SONS LTD.)</p> <p>--</p>		<p>C 22 C 38/52</p> <p>19/05</p>
A	<p><u>FR - A - 1 247 589</u> (ALLEGHENY LUDLUM STEEL)</p> <p>----</p>		
<p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent</p> <p>A: arrière-plan technologique</p> <p>O: divulgation non-écrite</p> <p>P: document intercalaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E: demande faisant interférence</p> <p>D: document cité dans la demande</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons</p> <p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		01-03-1979	LIPPENS