

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **78400264.4**

㉑ Date de dépôt: **27.12.78**

㉒ Int. Cl.³: **C 22 C 38/52,**
C 22 C 19/05, C 21 D 1/78,
H 01 B 1/02

㉓ **Alliage à base de fer à haute limite élastique résistant à la corrosion par l'eau de mer, traitement thermique et utilisation de cet alliage**

㉔ Priorité: **19.01.78 FR 7801452**

㉕ Date de publication de la demande:
08.08.79 Bulletin 79/16

㉖ Mention de la délivrance du brevet:
29.10.80 Bulletin 80/22

㉗ Etats contractants désignés:
DE GB

㉘ Documents cités:
FR - A - 1 182 970
FR - A - 1 247 589
GB - A - 746 472
GB - A - 1 070 103
US - A - 2 641 540

㉙ Titulaire: **CREUSOT-LOIRE**
42 rue d'Anjou
F - 75008 Paris (FR)

㉚ Inventeur: **Rouby, Michel**
41 impasse des Acacias La Turlurette
F - 58160 Imphy (FR)
Eymery, Jean-Paul
4 rue Pierre Chevenard La Turlurette
F - 58160 Imphy (FR)

㉛ Mandataire: **Bouget, Lucien et. al.**
CREUSOT-LOIRE 15 rue Pasquier
F - 75383 Paris Cedex 08 (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).

Alliage à base de fer à haute limite élastique résistant à la corrosion par l'eau de mer, traitement thermique et utilisation de cet alliage

L'invention concerne un alliage à base de fer à haute limite élastique 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 utilisation de longue durée en milieu sous-marin, par exemple les pièces destinées à équiper les câbles de télétransmission sous-marins, il est nécessaire d'utiliser des aciers inoxydables ou des alliages extrêmement résistants à la corrosion par l'eau de mer ou par les boues déposées sur les fonds marins sur lesquels viennent reposer les câbles de télétransmission dont on attend une utilisation de très longue durée.

Certaines pièces associées aux câbles sous-marins sont soumises au cours de leur pose au fond des mers et océans ou au cours de leur remontée 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 télétransmission 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 habituellement, s'ils résistent bien à la corrosion au cours d'immersions de longue durée, n'en possèdent pas moins une limite élastique insuffisante pour que les pièces puissent supporter les tensions considérables que peuvent mettre en jeu les opérations de relevage après plusieurs années d'immersion.

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

On connaît d'autre part des alliages réfractaires à durcissement structural renfermant principalement du chrome, du nickel, du fer et du cobalt comme éléments de base ainsi que du molybdène, du tungstène, de l'aluminium, du titane et du niobium comme éléments durcissants.

De tels alliages décrits dans le brevet britannique 1.070.103 présentent une très bonne résistance mécanique, en particulier à haute température, due au durcissement de la matrice de l'alliage ainsi qu'à la nature et à la distribution des précipités apparaissant dans l'alliage après un traitement thermique approprié. De tels alliages ne présentent cependant pas une tenue à la corrosion par l'eau de mer comparable à celle des aciers inoxydables tels que l'URANUS 50, si les teneurs respectives des divers éléments de base sont choisies de façon quelconque à l'intérieur des domaines préconisés dans le brevet britannique 1.070.103.

De même la présence de certains précipités avec un certain type de distribution comme il est indiqué dans le brevet 1.070.103 n'apporte rien sur le plan de la conception d'alliages ayant une grande résistance à la corrosion par l'eau de mer.

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 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 3,5% 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 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 dans le tableau ci-dessous les compositions de ces coulées:

55

60

TABLEAU I

	Repères	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al	W	B
5	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
	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
10	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

15

On a utilisé une partie du métal pour fabriquer des éprouvettes d'essais mécaniques et une autre partie pour élaborer les pièces d'ancrage 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% 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 hyper-trempe 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 Ni_3TiAl et des carbures après le traitement thermique décrit ci-dessus.

Les alliages selon l'invention sont amagnétiques.

On retrouvera au tableau II les résultats des essais mécaniques correspondant aux échantillons élaborés et traités thermiquement comme il a été décrit ci-dessus, les trois premiers échantillons ayant été élaborés à partir de la coulée C, les 4 suivants, à partir des coulées D, E, A et B respectivement:

35

TABLEAU II

		$E_{0,2}$ N/mm ²	R N/mm ²	A % 5d	KCU daJ/cm ²
40	C	852	1215	26,8	6,6
	C	893	1234	27,6	5,4
45	C	810	1153	22,4	4,0
	D	892	1138	28,0	4,3
	E	840	1188	29,2	4,7
50	A	770	1195	28,8	5,7
	B	750	1206	28,4	8,1

55

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 d'un

65

type très proche des alliages décrits dans le brevet britannique 1.070.103 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.

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 piqure 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.

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 résistants 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.

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.

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.

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).

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

— 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.

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 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 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.

50 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% 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.

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% 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. Procédé de traitement thermique d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comporte successivement un maintien à une température comprise entre 950 et 1050°C pendant une durée voisine de 1 heure, une trempe à l'huile ou à l'eau, un maintien à

une température comprise entre 800 et 850°C pendant une durée comprise entre 15 et 25 heures 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 et un refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante, l'alliage ayant alors une limite élastique supérieure à 600 Newtons/mm².

- 5 4. Utilisation d'un alliage suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2 pour la fabrication de pièces destinées à une utilisation dans l'eau de mer telles que des pièces destinées à équiper des câbles sous-marins ou des pièces pour tubes de périscopes.

Patentansprüche

- 10 1. Eisenlegierung mit hoher Streckfestigkeit nach Vergütung und Alterung, korrosionsbeständig gegen Seewasser und das gewichtsmäßig unter 0,15% Kohlenstoff, unter 2% Mangan, unter 1,5% Silizium, unter 0,03% Schwefel und Phosphor, von 34 bis 40% Nickel, von 16 bis 21% Chrom, von 16 bis 18% Kobalt, von 2 bis 3,5% Molybdän, unter 0,25% Aluminium, von 2,5 bis 3,5% Titan, unter 2% Wolfram, unter 0,015% Bor enthält, wobei der Rest mit Ausnahme der unvermeidlichen Verunreinigungen, aus Eisen besteht.

- 15 2. Eisenlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Kohlenstoff 0,08%, an Mangan unter 1%, an Silizium unter 1,5%, an Schwefel und Phosphor unter 0,03%, an Nickel 34 bis 40%, an Chrom 16 bis 21%, an Kobalt 6 bis 11%, an Molybdän 2 bis 3,5%, an Aluminium unter 0,25%, an Titan 2,5 bis 3,5%, an Wolfram 0,5 bis 2%, an Bor unter 0,015% beträgt, wobei der Rest, mit Ausnahme der unvermeidlichen Verunreinigungen aus Eisen besteht.

- 20 3. Wärmebehandlungsverfahren einer Legierung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, durch nachstehende, aufeinanderfolgende Vorgänge gekennzeichnet: das Halten auf einer Temperatur zwischen 950 und 1050°C während ungefähr einer Stunde, ein Abschrecken in Öl oder Wasser, das Halten auf einer Temperatur zwischen 800 und 850°C zwischen 15 und 25 Stunden, eine Luftabkühlung bis zu einer Temperatur zwischen 700 und 750°C bei einer Haltezeit zwischen 15 und 25 Stunden und einer Luftabkühlung bis zur Umgebungstemperatur, wobei die Legierung eine Streckfestigkeit über 600 Newton/mm² aufweist.

- 25 4. Verwendung einer Eisenlegierung gemäß irgendeiner der Ansprüche 1 und 2 zur Herstellung von Teilen, welche in Meerwasser eingesetzt werden, z.B. Teile für Überseekabel oder Teile für Seerohre.

Claims

- 35 1. Iron-base alloy which has a high elastic limit after quenching and ageing and is resistant to corrosion by sea-water, said alloy containing, by weight, less than 0,15% of carbon, less than 2% of manganese, less than 1,5% of silicon, less than 0,03% of sulphur and phosphorus, from 34 to 40% of nickel, from 16 to 21% of chromium, from 6 to 18% of cobalt, from 2% to 3,5% of molybdenum, less than 0,25% of aluminium, from 2,5 to 3,5% of titanium, less than 2% of tungsten, and less than 0,015% of boron, the balance being iron and unavoidable impurities.

- 40 2. Iron-base alloy as set forth in claim 1 characterised in that it contains less than 0,8% of carbon, less than 1% of manganese, less than 1,5% of silicon, less than 0,03% of sulphur and phosphorus, from 34 to 40% of nickel, from 16 to 21% of chromium, from 6 to 11% of cobalt, from 2 to 3,5% of molybdenum, less than 0,25% of aluminium, from 2,5 to 3,5 of titanium, from 0,5 to 2% of tungsten, less than 0,015 of boron, the balance being iron and unavoidable impurities.

- 45 3. Method of heat-treating an alloy according to claim 1 or claim 2, characterised in that it comprises successively, a heat-treatment at a temperature comprised between 950 and 1050°C for a period of about 1 hour, an oil or water quenching a heat treatment at a temperature comprised between 800 and 850°C for a period of 15 to 25 hours and a cooling in air to a temperature of from 700 to 750°C, the alloy being maintained at said temperature for a period of 15 to 25 hours and a cooling in air to ambient temperature, the alloy having then an elastic limit of more than 600 Newton/mm².

- 50 4. Use of an alloy according to claim 1, or claim 2 for the fabrication of articles for use in sea-water so as part intended for equipment of submarine cables or parts for periscope tubes.

55

60

65