

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **90401375.2**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 38/28, C21D 6/00**

22 Date de dépôt: **22.05.90**

30 Priorité: **22.05.89 FR 8906656**

43 Date de publication de la demande:
28.11.90 Bulletin 90/48

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE**
ATOMIQUE
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

Demandeur: **CENTRO SVILUPPO MATERIALI**
S.p.A.
P.O. Box 10747 Via di Castel Romano 100-102
I-00129 Roma(IT)

Demandeur: **USINOR SACILOR Société**
Anonyme
La Défense 9, 4, Place de la Pyramide

F-92800 Puteaux(FR)

72 Inventeur: **Cayla, Olivier**
41 Rue Emile Zola
42240 Unieux(FR)
Inventeur: **Le Coze, Jean**
10 Rue Emile Clermont
42100 Saint-Etienne(FR)
Inventeur: **Lefort, Alain**
4 Rue des Routoirs
38610 Gieres(FR)
Inventeur: **Franzoni, Ugo**
Via V. Cerulli no. 41
00143 Roma-EUR(IT)

74 Mandataire: **Lanceplaine, Jean-Claude et al**
CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne
d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09(FR)

54 **Acier inoxydable ferritique contenant notamment de l'aluminium et du titane.**

57 L'invention concerne un acier ferritique résistant à des atmosphères corrosives oxydantes, carburantes et sulfurantes préférentiellement à température élevée, contenant notamment du chrome, de l'aluminium et du titane, caractérisé par la composition chimique pondérale suivante :

- 9 à 13% de chrome,
- 1,5 à 5% d'aluminium,
- 1 à 4% de titane,
- 0 à 2 % de molybdène,
- moins de 0,15% de carbone,

le reste étant du fer et des impuretés résiduelles résultant de la fusion des matières nécessaires à l'élaboration.

L'invention concerne également un procédé d'élaboration de l'acier dans lequel un ensemble de traitements thermiques permet d'une part de séparer une précipitation contrôlée d'une phase durcissante et d'autre part la recristallisation de l'acier.

EP 0 399 905 A1

L'invention concerne un acier ferritique résistant à des atmosphères corrosives oxydantes, carburantes et sulfurantes préférentiellement à température élevée, contenant notamment de l'aluminium et du titane. Il est connu d'utiliser de l'aluminium pour favoriser une meilleure protection contre la corrosion des aciers au chrome. Des alliages à base de fer sont commercialisés sous le nom "Kanthal" avec par exemple une composition de : Cr 20 à 25%, Al de 4 à 6%.

Le brevet US 3 719 475 décrit un alliage à base de fer utilisable jusqu'à la température de 700 °C comme enveloppe de protection des combustibles nucléaires composée de : Cr de 13 à 25%, Ti de 2 à 7%, C de 0,005%.

Les propriétés de cet alliage sont améliorées par l'addition d'un ou de plusieurs éléments comme Al : 0 à 6%, V : 2 à 7%, Si : 2 à 7%, Mo : 0 à 3%. Il est précisé qu'une teneur en Cr inférieure à 13% ne donne plus à l'acier une résistance à la corrosion.

La publication de MM. SCHUMACHER et G. SAUTHOFF dans Z Metallkde (Bd 0178 (1987) H8 (s 582)), traite de l'étude de la résistance à la corrosion au-dessus de 600 °C d'un alliage ferritique Fe-Cr-Ti-Mo. La teneur en chrome est supérieure à 13% pour assurer une résistance suffisante à la corrosion et le titane et le molybdène sont introduits respectivement dans des proportions de 1 à 10% et de 0,3 à 2,5% pour améliorer la ductilité, l'aluminium ne prenant part que pour moins de 1% dans la composition de l'alliage final.

La publication de "EA LORIA dans Metallurgical Transaction A Vol 11A - Mars 1980 P. 537," précise qu'une teneur supérieure à 12% en Cr est considérée comme nécessaire pour donner à un alliage des qualités de résistance à l'oxydation. LORIA mentionne cependant qu'ont été élaborés des alliages Fe-Cr-Al de composition : Fe, Cr : 5%, Al : 7,5%, Ti : 0,5%, Nb : 1% ayant des résistances à l'oxydation comparables à l'acier type AISI 347 de composition C : 0,06%, Cr : 18%, Ni : 10%, Nb < 1%. Par ailleurs, lui-même a étudié des alliages contenant 7% de Cr, 5% d'Al, de 0,7 à 1,4% de Cu et de 0,7 à 2,8% de Ti. Il constate que le titane améliore la résistance mécanique de ces alliages et diminue leur ductilité.

L'intérêt des alliages à forte teneur en aluminium est aussi mis en évidence dans la publication de D. FELLMANN (Mémoires et études scientifiques de la Métallurgie - Janvier 1983), où il est décrit un procédé de protection des aciers par cémentation en enrichissant la surface en aluminium sans altérer les propriétés mécaniques des alliages de base dans leur masse.

Dans les documents mentionnés ci-dessus les différentes compositions décrites comportent soit du chrome et de l'aluminium sans ou avec une très faible teneur en titane, le titane ayant une fonction d'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'alliage, soit du chrome et du titane, avec une quantité d'aluminium variable, le chrome ayant alors, dans les alliages utilisables contre la corrosion, une teneur supérieure à 13%.

L'invention a pour objet un acier ferritique caractérisé par la composition chimique pondérale suivante :

- 9 à 13% de chrome
- 1,5 à 5% d'aluminium
- 1 à 4% de titane
- 0 à 2% de molybdène
- moins de 0,15% de carbone.

le reste étant du fer et des impuretés résiduelles résultant de la fusion des matières nécessaires à l'élaboration.

La composition de l'acier selon l'invention a l'avantage de substituer aux nuances austénitiques coûteuses des aciers ferritiques inoxydables, plus économiques et résistants aussi bien sinon mieux à la corrosion en atmosphères gazeuses agressives à hautes températures de 600 °C et même au-delà dans certain cas. Ces atmosphères généralement oxydantes ou très faiblement oxydantes, sont carburantes et/ou souvent sulfurantes comme notamment celles engendrées dans les moteurs à combustion interne, les usines d'incinération d'ordures, les installations industrielles de conversion du pétrole ou du charbon.

La présente invention permet en outre de réduire la teneur en chrome dans les aciers ferritiques inoxydables en le remplaçant partiellement par de l'aluminium et du titane.

Du point de vue économique, la substitution du chrome par de l'aluminium et du titane permet de garder une plus grande indépendance sur le marché des matériaux dits "stratégiques".

- la teneur de 9% en chrome est un minimum afin d'assurer au matériau une protection convenable aux températures inférieures à 500 °C par la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome dopée par l'aluminium.

- La teneur de 13% en chrome est une limite à partir de laquelle la phase sigma, très fragile, peut apparaître avec en plus, un risque de décomposition spinodale pour des traitements en température prolongés. Par ailleurs, une teneur plus grande en chrome ferait perdre de l'intérêt à l'invention puisque son originalité consiste, entre autre, à réduire la teneur en chrome dans les nuances ferritiques inoxydables.

(celles-ci peuvent en contenir, pour certaines nuances commerciales, jusqu'à 30%).

L'invention est particulièrement caractérisée en ce que le titane introduit dans la masse renforce le rôle protecteur de l'aluminium et permet de réduire dans l'acier les teneurs en aluminium.

Bien que l'aluminium favorise une protection contre la corrosion des aciers au chrome, la teneur maximum en aluminium est limitée à 5% puisqu'il est démontré que les alliages à teneur en aluminium supérieure à 5% sont fragiles et entraînent des difficultés de mise en forme.

- Pour le titane, la limite de 4% permet de limiter l'apparition de composés définis fragilisants (phase chi) qui peuvent se former avec le fer, le molybdène et le chrome.

- Le molybdène est bien connu pour son importance dans les phénomènes de fluage en améliorant la résistance du matériau à chaud au-delà d'une teneur de 2%, le molybdène peut se révéler néfaste en corrosion, notamment dans les phénomènes de sulfuration.

- La teneur en carbone doit être inférieure à 0,15% mais ne semble pas, dans les essais effectués, particulièrement critique.

- Dans la composition de l'acier, selon l'invention, il n'est pas introduit l'élément nickel.

L'invention consiste à limiter la quantité d'aluminium dans les aciers en renforçant le rôle protecteur de l'aluminium par du titane qui agit, en même temps, comme élément durcissant de l'acier. Le titane est utilisé comme élément de dopage des couches d'alumine qui se forment lors de l'oxydation. Le dopage au titane de la couche d'alumine améliore la résistance à la corrosion.

Il est ainsi possible d'obtenir une structure ferritique capable de résister notamment à chaud aussi bien à l'agression d'une atmosphère corrosive qu'à des sollicitations d'origine mécanique.

L'invention concerne aussi le procédé pour l'élaboration de l'acier ferritique selon l'invention.

Le procédé d'élaboration se caractérise en ce qu'une partie des éléments fer et chrome formant une charge, sont soumis à une fusion sous vide primaire ou sous air avec laitier, les éléments aluminium, molybdène et titane étant introduits ensuite dans la charge sous forme de ferroalliages et/ou de métal pur au cours de la fusion. La coulée sous vide ou sous air d'un lingot contenant les éléments de composition de l'acier étant suivie :

- d'un corroyage à une température supérieure à 900 °C suivi préférentiellement d'un traitement d'homogénéisation et de remise en solution à une température supérieure à 1000 °C.

- d'un traitement thermique de formation d'une microstructure par précipitation contrôlée d'une phase durcissante.

Le procédé comprend un ensemble de traitements thermiques qui permet de séparer la précipitation contrôlée de la phase durcissante et la recristallisation de l'acier.

Préférentiellement, la précipitation de la phase durcissante est celle du composé intermétallique Fe_2 [Ti, (Mo)], générée par l'élément titane. Le titane fait apparaître dans le matériau une phase durcissante Fe_2 [Ti, (Mo)] , qui permet, par la mise en oeuvre de traitements thermomécaniques adaptés, de contrôler la taille de grain de l'acier et de réduire ainsi la fragilité aux températures ordinaires. En précipitant cette phase durcissante, avant le traitement de recristallisation, il est possible de "bloquer" la taille de grain.

Selon l'invention, la formation d'une microstructure par une précipitation contrôlée d'une phase durcissante peut être obtenue notamment par deux traitements thermiques différents :

- le premier traitement thermique est caractérisé en ce qu'il est réalisé à partir d'un matériau brut de corroyage soumis à une opération :

. de précipitation de la phase Fe_2 Ti, (Mo) à une température comprise entre 700 °C et 900 °C pendant environ une heure sous atmosphère contrôlée;

. de déformation à froid par écrouissage,

. de recristallisation à une température comprise entre 700 °C et 900 °C sous atmosphère contrôlée.

- le second traitement thermique est caractérisé en ce qu'il est réalisé à partir d'un matériau brut de corroyage soumis à une opération :

. de déformation à froid par écrouissage.

. de précipitation de la phase Fe_2 [Ti, (Mo)] pendant un temps sensiblement égal à une heure à une température comprise entre 500 et 700 °C sous atmosphère contrôlée.

. de recristallisation à une température supérieure à 700 °C pendant sensiblement une heure.

La description qui suit et les dessins illustrent un exemple de réalisation de l'acier par son procédé d'élaboration selon l'invention.

- La figure 1 représente la variation de la dureté au cours du traitement de précipitation à 600 °C des aciers donnés en exemple 2 et 3.

- Les figures 2 et 3 représentent les caractéristiques, au fluage à 600 °C des aciers donnés en exemple 1, 2 et 3.

Les produits de départ contiennent un taux d'impureté résiduelle en phosphore inférieur à 40ppm, et en

soufre inférieur à 40 ppm.

On effectue d'abord la fusion, par exemple sous vide primaire, d'une charge fer-chrome. La température du bain liquide est maintenue entre 1560 et 1600 °C pendant une heure environ, afin d'effectuer un bon dégazage. Pour cela, le vide doit rester inférieur à 1 Pa. On procède ensuite, successivement, aux additions d'aluminium, de titane et de molybdène sous forme de ferro-alliage, et/ou de métal pur suivies d'un dégazage du bain liquide. Les coulées sont réalisées sous vide. Des coulées sous laitiers désoxydants ont conduit à des résultats également satisfaisants.

La précaution essentielle, dans ces opérations, est d'éviter la formation d'inclusions d'oxydes ou de nitrures par l'introduction intempestive d'oxygène ou d'azote.

La suite du traitement comprend obligatoirement un travail mécanique à chaud de déformation du produit brut de fonderie.

Les lingots obtenus sont transformés par exemple par laminage, forgeage, filage, étirage. Afin d'obtenir une bonne structure de corroyage, la température de fin de transformation est comprise entre 950 °C et 1050 °C avec un taux de déformation de 20% par passe de laminage. La taille du grain est fonction de la teneur en titane et reste inférieure à 100 µm.

On remarque sur les produits coulés une très nette évolution de la taille des grains qui diminue quand la teneur en titane augmente.

Il a été élaboré trois lingots référencés exemples 1, 2 et 3, chacun correspondant principalement à une teneur croissante de 0% à 3%. Le tableau 1 donne plus précisément la concentration en éléments de ces trois lingots.

L'exemple 1, qui ne contient pas de titane, ne fait pas partie des compositions selon l'invention, il est présenté à titre de comparaison.

Lorsque les lingots de l'exemple 3 sont transformés à chaud par laminage en épaisseur finale de 25mm avec une température de début de laminage à 1250 °C, l'amplitude des déformations pour chaque "passe" est égale à 20% avec une température finale des tôles comprise entre 1000 °C et 1050 °C.

TABLEAU 1

	C%	Cr%	Al%	Ti%	Mo%
Exemple 1	0,019	9,5	2,75	0	0
Exemple 2	0,052	12,0	2,9	1,05	1,05
Exemple 3	0,05	12,2	2,95	3	0,96

Il est donné dans le tableau II ci-dessous les propriétés mécaniques, à 20 °C, des aciers laminés ainsi que deux caractéristiques physiques : la dureté et la taille des grains après laminage.

TABLEAU II

	Limite élastique à 20 °C	Résistance à la rupture à 20 °C	Allongement à la rupture à 20 °C	Dureté après laminage	Taille des grains après laminage µm
	Rp.(Mpa)	Rm(MPa)	A%	HV 30	
Exemple 1	290	390	33	141	160
Exemple 2	350	490	25	171	95
Exemple 3	455	540	3	226	60

Le tableau III regroupe les caractéristiques mécaniques en traction à 400 °C et 600 °C des aciers laminés.

TABLEAU III

5		Limite élastique à 400 ° C	Résistance à la rupture à 400 ° C	Allongement à la rupture à 400 ° C	Limite élastique à 600 ° C	Résistance à la rupture à 600 ° C	Allongement à la rupture à 600 ° C
		R _p (MPa)	R _m (MPa)	A%	R _p (MPa)	R _m (Mpa)	A%
	Ex 1	185	370	22	160	205	20
10	Ex 2	200	405	25	180	235	27
	Ex 3	300	540	24	270	330	20

15 A titre de comparaison le table IV donne les caractéristiques mécaniques d'un acier réfractaire normalisé de référence Z10C34 (Fe-Cr : 34%) destiné à être utilisé en environnement corrosif.

TABLEAU IV

20	20 ° C			200 ° C	400 ° C	600 ° C	800 ° C
	Limite élastique	Allongement rupture	Résistance rupture				
25	R _p (MPa)	A%	R _m (MPa)	R _m (MPa)	R _m (MPa)	R _m (MPa)	R _m (MPa)
	290	>10	559	490	451	245	69

30 A la température ordinaire, la mise en forme de ces matériaux se fait sans difficulté. Leur résistance à chaud augmente avec la teneur en titane et pour une concentration de 3%, leur résistance au fluage demeure supérieure à celle des aciers ferritiques réfractaires, comme par exemple l'acier AISI 446 de composition : Fe, Cr : 24%, C : 0,2%, S : 2%.

35 La figure 1 représente la variation de la dureté lors d'un traitement de précipitation à 600 ° C des aciers donnés en exemple 2 et 3.

Pendant un traitement thermique à 400 ° C et 600 ° C, sur plusieurs milliers d'heures (exemple 2 et 3), les tailles de grain restent stables. Cependant la dureté de ces alliages peut évoluer considérablement selon la quantité de titane dans l'acier. Pour l'alliage à 3% de titane (exemple 3 de la figure 1), celui-ci est soumis à un durcissement important, par exemple, après un traitement d'une heure à 600 ° C ; si celui-ci se prolonge, la dureté baisse de nouveau. Cette augmentation de dureté est liée à l'apparition de la phase durcissante Fe₂ [Ti, (Mo)]. Le durcissement peut se produire également à d'autres températures, pour des durées différentes. La phase durcissante peut-être remise en solution par chauffage au-dessus de 1000 ° C.

Après écrouissage à froid, la recristallisation de l'acier se produit entre 800 ° C et 900 ° C, et conduit à des dimensions de grains inférieures à 50 µm.

45 Dans un exemple de recristallisation des aciers selon l'invention, la température de recristallisation a été déterminée à partir de matériaux martelés à froid avec un taux d'écrouissage de 40%.

Le tableau V donne les valeurs de la température de recristallisation des divers exemples cités :

50

55

TABLEAU V

	Températures de recristallisation pendant 1 heure	Taille des grains μm
Exemple 1	700 ° C - 750 ° C	10 à 80
Exemple 2	800 ° C	20
Exemple 3	800 ° C	<10

Tous ces aciers ont subi au préalable et après forgeage à chaud, un traitement dit de référence d'1 2 heure à 800 ° C.

L'analyse du comportement au fluage à 600 ° C des aciers donnés en exemple est représenté, sur les figures 2 et 3 où il est représenté sur la figure 2 les relations entre les contraintes et les temps à rupture et sur la figure 3 les relations entre les déformations et les temps à rupture.

L'ensemble des résultats des mesures de fluage met bien en évidence l'avantage des matériaux contenant du titane en comparant l'exemple 1 avec les exemples 2 et 3.

En comparant avec un acier commercial de réfractaire de la série AISI 446 de composition : Fe, C: 0,20%, Cr : 24%, 5 : 2%, l'avantage reste aux exemples cités puisqu'à 600 ° C les contraintes à rupture pour cette nuance sont respectivement :

1000 heures : 42 MPa

10.000 heures : 31 MPa

100.000 heures : 23 MPa

En raison de la présence de titane et de sa précipitation sous forme de composé défini $\text{Fe}_2[\text{Ti}, (\text{Mo})]$, la taille de grain peut être contrôlée en séparant le traitement de précipitation du traitement de recristallisation suivant notamment deux méthodes :

- une première méthode de formation d'une microstructure comprenant trois opérations successives de précipitations, de déformation à froid et de recristallisation.

- une seconde méthode de formation d'une microstructure comprenant trois opérations successives de déformation à froid, de précipitation et de recristallisation.

Dans les deux méthodes, les températures de traitements sont différentes.

Deux essais ont été réalisés sur l'acier référencé en exemple 3 (3% Ti).

Dans la première méthode les différentes opérations sont :

- une précipitation de la phase durcissante $\text{Fe}_2 [\text{Ti}, (\text{Mo})]$ à 800 ° C pendant une 1 2 heure.
- une déformation à froid avec un taux d'écrouissage de 40% par martelage rotatif.
- un traitement de recristallisation à 800 ° C pendant une heure.

Dans la seconde méthode les différentes opérations sont, sur le matériau non traité :

- une déformation à froid avec un taux d'écrouissage de 40% par martelage rotatif.
- un traitement thermique de précipitation de la phase durcissante $\text{Fe}_2 [\text{Ti}, (\text{Mo})]$ pendant une heure à 600 ° C.
- un traitement de recristallisation d'une heure à 800 ° C.

Les domaines de températures et de temps de traitement sont déterminés en fonction de la composition de l'acier et notamment de la teneur en titane, molybdène et aluminium.

Dans les deux essais la dimension des grains reste inférieure à 5 μm , ce qui donne une plus grande ductilité à la température ordinaire que celle de l'acier non traité brut de corroyage.

Le tableau VI présente des valeurs de la résilience à 20 ° C sur le matériau de l'exemple 3 brut de laminage et après traitement. Ces valeurs ont été obtenues sur des éprouvettes de dimension 4mm x 4 mm avec entaille en U d'une largeur de 2mm.

TABLEAU VI

	Brut de laminage	Après traitement
Résilience (20 ° C) daJ/cm ²	< 0,5	6

La rupture passe de l'état fragile à grains à l'état ductile à nerf avec une déformation plastique notable.

Des essais de corrosion ont été réalisés sur les matériaux cités en exemple au tableau I.

Les échantillons ont été prélevés dans les aciers laminés et placés dans des enceintes en atmosphère corrosive contrôlée.

Le comportement de ces matériaux a été caractérisé à 600 ° C, dans des atmosphères carburantes et sulfurantes, avec des pressions partielles d'oxygène très faibles.

Les éprouvettes de corrosion sont constituées par des plaquettes circulaires d'un diamètre de 20mm ou rectangulaires dont les dimensions sont 20 x 10 mm, les épaisseurs variant de 1 à 3 mm. Les surfaces sont préparées au papier abrasif grade 600 puis dégraissées. Pour chaque essai, des échantillons en alliage 800 H et en acier 316 L servent de référence. Les temps d'exposition en atmosphère corrosive sont au moins de 500 heures et on a pu atteindre, dans certains cas, plus de 1500 heures.

A titre d'information, la composition de l'alliage 800 H est Fe, Ni : 32%, Cr : 20%, Al < 1%, Ti < 1% et celle de l'acier 316 L est : Fe, C : 0,02% Cr : 17%, Ni : 12%, Mo : 2%.

Les mélanges gazeux utilisés sont constitués d'oxyde de carbone (CO), de gaz carbonique (CO₂), de méthane (CH₄), d'hydrogène (H₂) et de vapeur d'eau (H₂O), sous des pressions totales de 0,13 MPa ou de 6MPa.

La pression partielle d'oxygène d'équilibre est imposée à $P(O_2) = 10^{-25}$ MPa à 600 ° C, et on a retenu la valeur la plus élevée possible pour l'activité carbone (Ac), sans pour autant provoquer de précipitation de carbone solide dans les parties froides des installations. Ceci a conduit à des mélanges gazeux pour lesquels les compositions à l'équilibre, à 600 ° C, sont parfaitement définies ; celles-ci sont récapitulées au tableau VII :

TABLEAU VII

Pression MPa	H ₂ (%)	H ₂ O(%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO(%)	PO ₂ (MPa)	Ac
0,13	35,5	34,3	18,5	3,8	7,9	10 ⁻²⁵	0,5
7	19,2	18,9	0,35	61,4	0,15	10 ⁻²⁵	0,5

Les atmosphères gazeuses sont rendues sulfurantes par l'addition de faibles quantités de H₂ S (1,3%) pour la pression de 0,13 MPa et par la mise en équilibre de 2 sulfures à 7 MPa (2Ni₃S₂ + S₂ = 6NiS). Dans tous les cas, la pression partielle de soufre à l'équilibre était voisine de 3×10^{-10} MPa.

Ces atmosphères gazeuses sont caractéristiques d'une ambiance type "gazéification du charbon".

Le tableau VIII ci-dessous présente les variations de masse pour les aciers de chaque exemple, après trois essais de corrosion à 600 ° C pendant 500 heures dans les atmosphères décrites ci-dessus. Ces variations de masse sont exprimées en mg/cm².

Ces variations de masse sont comparées avec celles de l'alliage 800 H, de l'acier 316 L et d'un exemple 4 défini ci-après :

TABLEAU VIII

			Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
	800 H	316 L	0% Ti	1% Ti	3% Ti	0% Ti
Essai 1	0,8	2,27		6,10	2,35	- 27
Essai 2	0,82	2,35	-30,36	5,07	2,65	- 30
Essai 3	1,69	-2,33		5,41	1,77	+ 13

L'exemple 4 diffère de la composition de l'exemple 1 par une teneur en chrome de 12%. Il a été ajouté dans le tableau VIII, afin de mettre en évidence l'effet du titane en comparaison avec celui du chrome.

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît bien que les matériaux les plus riches en titane sont les moins corrodés. Ils confirment bien le bon comportement en corrosion de l'acier correspondant à l'exemple 3.

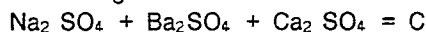
On a déjà remarqué que le titane renforçait le pouvoir protecteur des couches d'aluminium dans des revêtements d'aluminures portés à 750 °C. Ces revêtements sont obtenus par des procédés de diffusion après dépôts thermochimiques de l'aluminium sur des substrats en acier type Z 10 CNT 18-10 de composition Re, C : 0,01% Cr : 18%, Ni : 10%, Ti <1%.

La diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la couche d'alumine s'effectuant par un mécanisme essentiellement lacunaire, la thermodynamique prévoit, à partir de résultats du comportement au fluage de cet oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène, une augmentation de la concentration de lacunes d'aluminium lorsque l'alumine est dopée par le titane. Ceci a pour effet de diminuer la concentration en lacunes d'oxygène et donc de réduire le processus de diffusion de l'oxygène dans l'alumine qui devient donc plus protectrice.

Selon l'invention le titane contenu dans l'acier, en élément de sa composition, renforce le rôle protecteur de l'aluminium, la couche d'alumine formée en surface lors du processus de corrosion est dopée par l'élément titane contenu dans l'acier.

En atmosphère sulfurante et carburante, mais très peu oxydante, les aciers ferritiques ont une tenue en corrosion analogue à celle de l'alliage 800H et l'acier 316 L à 600 °C. Cependant, leur comportement s'améliore lorsque la teneur en titane s'accroît. En augmentant la température vers 800 °C, leurs comportements en corrosion deviennent plus intéressants que ceux de l'alliage 800 H et de l'acier 316 L.

Des essais de corrosion en sels fondus simulant les conditions de fonctionnement des moteurs Diésel ont été réalisés sur l'ensemble des trois aciers donnés en exemple à 927 °C, le bain corrosif étant constitué du mélange suivant :



Le temps de maintien étant d'une heure, on a pu montrer le net avantage des aciers contenant à la fois de l'aluminium et du titane. Les valeurs des prises de poids sont récapitulées dans le tableau IX :

TABLEAU IX

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Coulées	(9% Cr, 3% Al)	(12% Cr, 3% Al, 1% Ti)	(12% Cr, 3% Al, 3% Ti)
Prises de Poids gr m ² h	1266	2	1,3

Ces aciers peuvent remplacer avantageusement tous les aciers ferritiques contenant de fortes teneurs en chrome (> 17%) aux propriétés mécaniques moins bonnes à chaud, et qui, par ailleurs, se corrodent fortement en atmosphère sulfurante.

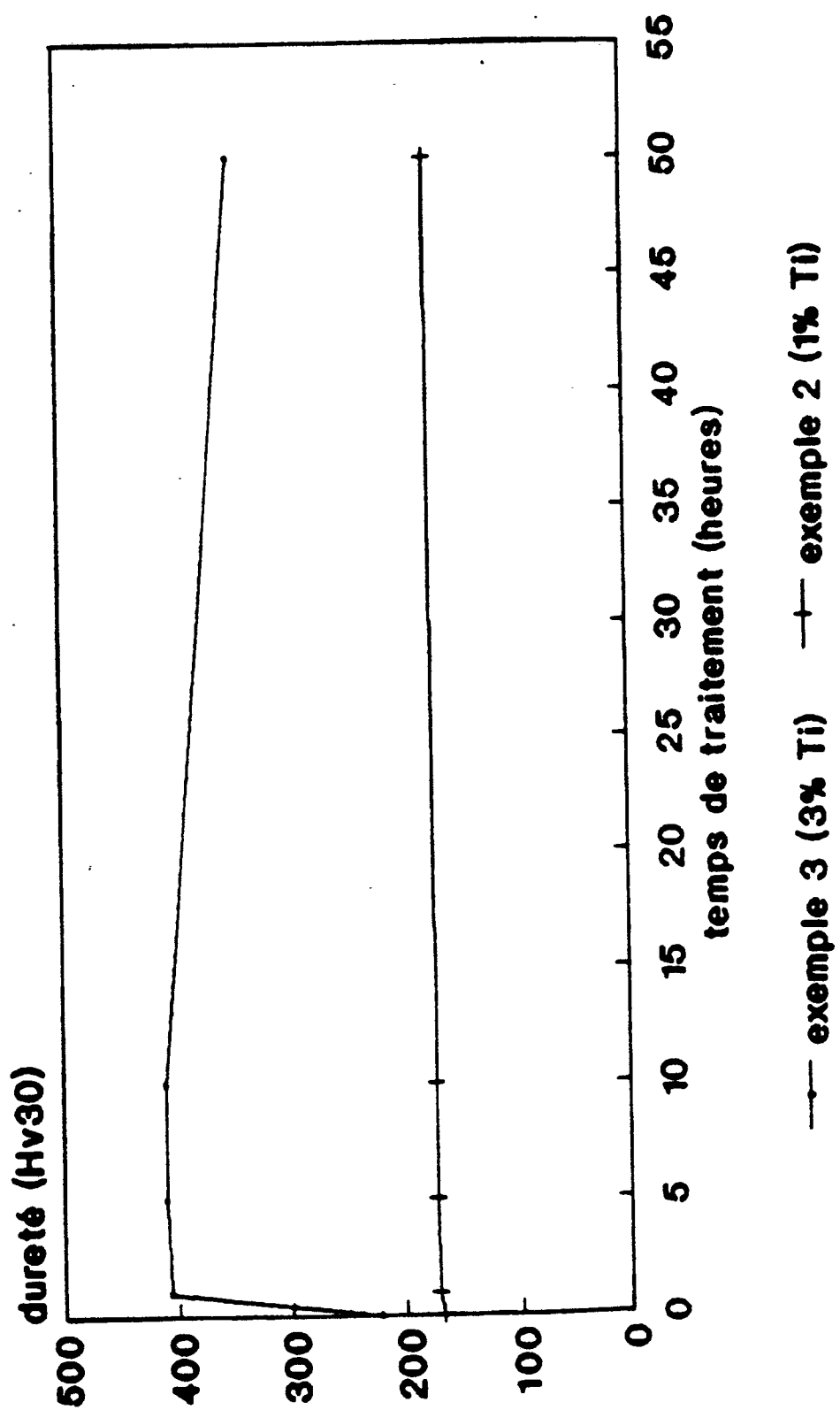
A titre de comparaison un acier pour soupape de composition : C : 0,5%, Mn : 9%, Si : 0,3%, Cr : 21%, Ni : 4%, N : 0,45%, Nb : 2%, W : 0,45%, a été testé en corrosion en sels fondus dans les mêmes conditions. La prise de poids a été de 100 g/m²/h à 927 °C.

Les aciers selon l'invention peuvent être utilisés particulièrement dans toutes les installations industrielles.

les fonctionnant à température élevée avec des ambiances très corrosives comme notamment, les installations de gazéification du charbon (cuves et échangeurs de chaleur), les installations de méthanisation (enceintes de méthanisation et supports de catalyseur), les usines d'incinération d'ordures (tabliers) et aussi dans la construction de moteurs thermiques (chambre de précombustion pour les moteurs Diesel, les soupapes, les pots d'échappement et les pots d'échappement catalytiques).

Revendications

1. Acier ferritique résistant à des atmosphères corrosives oxydantes, carburantes et sulfurantes préférentiellement à température élevée, contenant notamment du chrome, de l'aluminium et du titane, caractérisé par la composition chimique pondérale suivante :
 - 9 à 13% de chrome,
 - 1,5 à 5% d'aluminium,
 - 1 à 4 % de titane,
 - 0 à 2 % de molybdène,
 - moins de 0,15% de carbone,
 le reste étant du fer et des impuretés résiduelles résultant de la fusion des matières nécessaires à l'élaboration.
2. Acier selon la revendication 1, caractérisé en ce que le titane renforce le rôle protecteur de l'aluminium.
3. Procédé d'élaboration d'un acier ferritique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie des éléments fer et chrome formant une charge sont soumis à une fusion, les éléments aluminium, molybdène et titane étant introduits ensuite dans la charge sous forme de ferroalliages et/ou de métal pur, la coulée d'un lingot contenant les éléments de composition de l'acier étant suivie :
 - d'un corroyage à une température supérieure à 900 °C
 - d'un traitement thermique de formation d'une microstructure par précipitation contrôlée d'une phase durcissante.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la fusion est réalisée sous vide primaire.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la fusion est réalisée sous air avec un laitier.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le corroyage est suivi d'un traitement d'homénéisation et de remise en solution à une température supérieure à 1000 °C.
7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la précipitation de la phase durcissante est celle du composé intermétallique Fe₂ Ti, (Mo) généré par l'élément titane.
8. Procédé selon les revendications 3 et 7, caractérisé en ce que le traitement thermique de formation de la microstructure est réalisé à partir d'un matériau brut de corroyage soumis à une opération:
 - de précipitation de la phase Fe₂ Ti, (Mo) à une température comprise entre 700 °C et 900 °C pendant sensiblement une heure sous atmosphère contrôlée.
 - de déformation à froid par écrouissage.
 - de recristallisation à une température comprise entre 700 °C et 900 °C pendant sensiblement une heure sous atmosphère contrôlée.
9. Procédé selon les revendications 3 et 7, caractérisé en ce que le traitement thermique de formation de la microstructure est réalisé a partir d'un matériau brut de corroyage soumis à une opération:
 - de déformation à froid par écrouissage.
 - de traitement thermique de précipitation de la phase Fe₂ [Ti, (Mo)] à une température comprise entre 500 °C et 700 °C pendant sensiblement une heure sous atmosphère contrôlée.
 - de recristallisation à une température supérieure à 700 °C pendant sensiblement une heure sous atmosphère contrôlée.

FIG.1

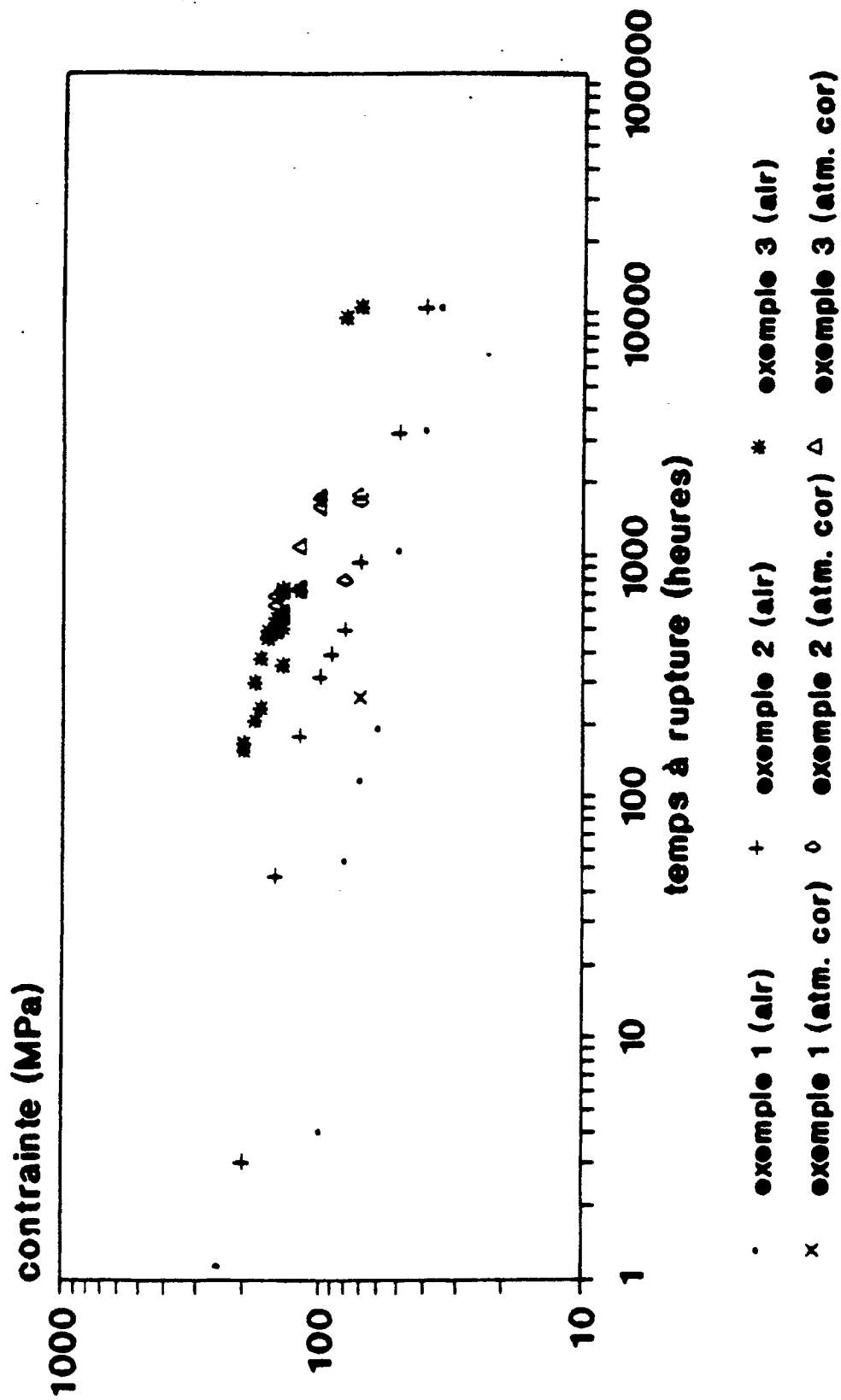
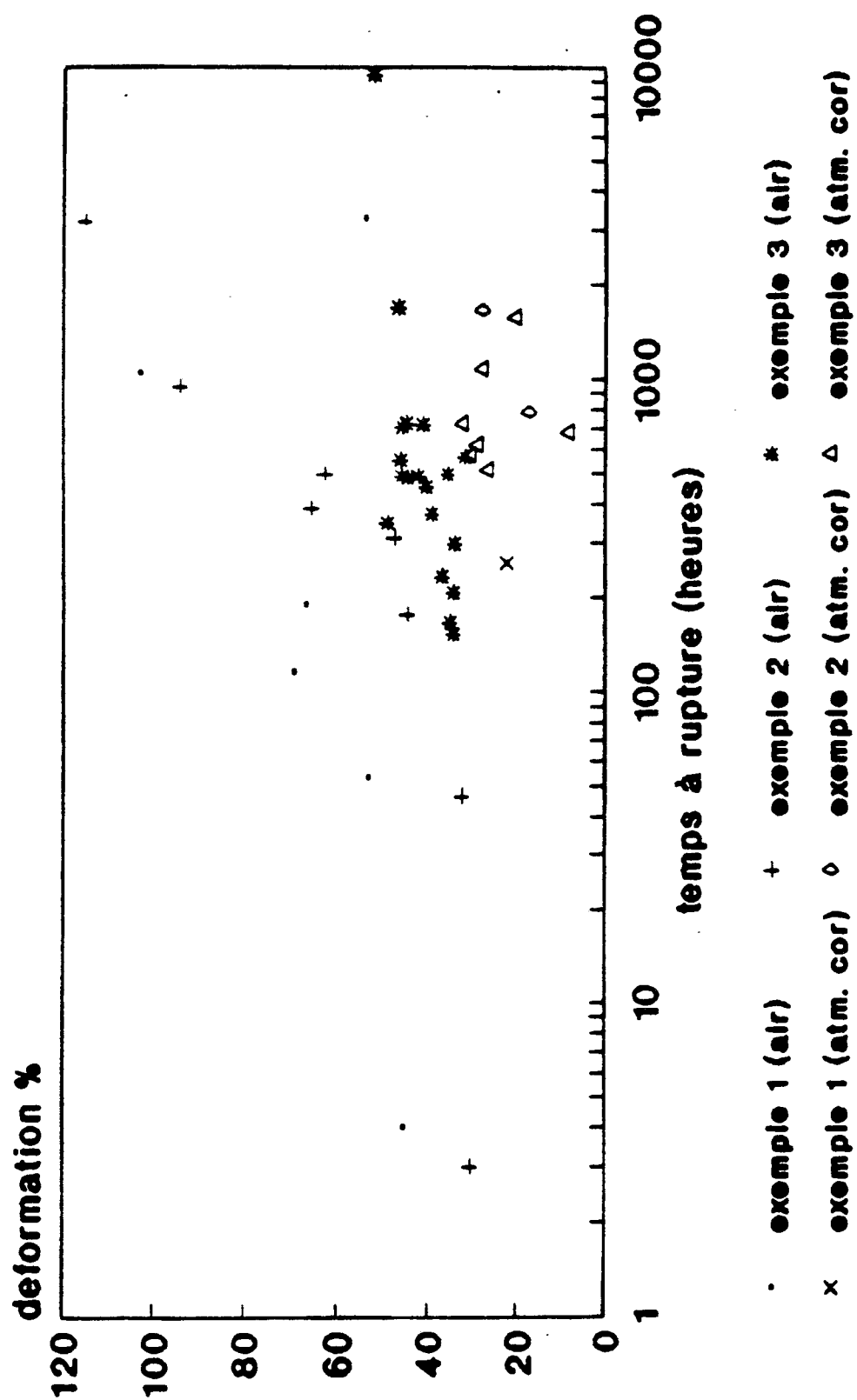


FIG.2

**FIG.3**



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 1375

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 070 642 (FIRTH BROWN LTD) * Revendications 1,3,4 *	1	C 22 C 38/28
A	* Page 1, lignes 45-60 *	3-5	C 21 D 6/00
Y	FR-A-2 165 453 (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GmbH) * Revendication 1 * & GB-A-1 356 897		
Y	DE-A-2 031 495 (TOYO KOGYO K.K.) * Revendication 1; page 11, alinéa 1 complet *	1,2	
A	DE-A-1 932 147 (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORP.) * Revendications 1,2 *	1	
A	GB-A-2 058 133 (ARMCO INC.) * Revendications 1,2,4,6,13 *	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 22 C 38/28 C 21 D 6/00
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-08-1990	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	