

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 457 658 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
20.03.1996 Bulletin 1996/12

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/38**

(21) Numéro de dépôt: **91401215.8**

(22) Date de dépôt: **07.05.1991**

(54) **Acier inoxydable pour utilisation en milieux aquatiques naturels**

Rostfreier Stahl zur Verwendung in Naturwasserumgebungen

Stainless steel for use in native water environments

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB IT SE

(30) Priorité: **17.05.1990 FR 9006170**

(43) Date de publication de la demande:
21.11.1991 Bulletin 1991/47

(73) Titulaire: **CREUSOT LOIRE INDUSTRIE**
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Desestret, André**
F-43330 Pont-Salomon (FR)

• **Audouard, Jean-Pierre**
F-42100 St-Etienne (FR)

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

(56) Documents cités:
DE-C- 731 409 DE-C- 764 286
FR-A- 2 591 612 US-A- 4 101 347
US-A- 4 812 287

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**, vol. 8, no. 96
(M-294)[1533], 4 mai 1984; & JP-A-59 010 494
(KAWASAKI SEITETSU K.K.) 19-01-1984
• **J. P. Audouard, G. Hernandez, J. Guezennec**,
8th Intern. Congress on Marine Corrosion and
Fouling, September 21-25, 1992 Taranto, Italy,

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).

EP 0 457 658 B1

Description

La présente invention concerne un acier inoxydable pour une utilisation en milieux aquatiques naturels : eaux douces, saumâtres et milieux marins.

On sait que l'eau de mer "vivante" est un milieu particulièrement agressif pour Les aciers inoxydables qui peuvent y subir des corrosions sévères par piquûre ou par crevasse.

Cette agressivité est beaucoup plus forte que celle de l'eau de mer "morte" ou synthétique. Des phénomènes électrochimiques spécifiques expliquent L'agressivité particulière de l'eau de mer "vivante".

En effet, ces phénomènes qui sont liés à la formation et au développement d'un voile biologique à la surface des matériaux immergés en eau de mer, se traduisent dans tous les cas par une montée initiale du potentiel électrochimique des aciers inoxydables, qui peut atteindre des valeurs élevées selon la nuance de l'acier, ce qui suffit le plus souvent à expliquer l'amorçage de la corrosion localisée.

Jusqu'à présent, pour lutter contre l'effet spécifique du voile biologique sur la corrosion des aciers inoxydables, soit on augmente leur teneur en élément d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, ce qui s'avère très coûteux, ou soit on traite l'eau de mer par chloration, ce qui, d'une part, n'est possible que pour des circuits fermés ou avec de faibles débits, et d'autre part, s'avère dangereux car un surdosage conduit à des montées de potentiels néfastes.

On connaît dans le brevet FR-A-2 591 612 un acier inoxydable austénitique comprenant au moins un élément additionnel choisi parmi l'étain, le germanium et l'antimoine à une teneur totale allant de plus de 0,02% en poids à 1% en poids.

Cet acier comprend en poids : 10 à 28% de nickel, 1 à 3% de molybdène, 8 à 18% de chrome, jusqu'à 0,12% de carbone, jusqu'à 2% de manganèse, jusqu'à 1% de silicium, de 0 à 0,03% de soufre, de 0 à 0,2% de phosphore, de 0 à 0,65% de titane, de 0 à 0,008% de bore, plus de 0,02 jusqu'à 1% au total d'au moins un élément choisi parmi l'étain, le germanium et l'antimoine, le reste étant constitué par du fer et des impuretés accidentelles.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en luttant contre les effets néfastes du voile biologique, par l'introduction dans l'acier d'éléments "poisons" pour les organismes vivants constituant ce voile.

L'acier inoxydable selon l'invention est caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante :

- 0,5 à 4% d'étain,
- 0,010 à 0,040% de carbone,
- 0,050 à 5% de manganèse,
- 0,050 à 1% de silicium,
- 16 à 27% de chrome,
- 0 à 25% de nickel,

- 0 à 0,40% d'azote,
- 0 à 6% de molybdène,
- 0 à 3% de cuivre

5 à l'exclusion de la composition suivante :

- étain inférieur ou égal à 1%,
- manganèse inférieur ou égal à 2%,
- chrome inférieur ou égal à 18%,
- 10 - nickel supérieur ou égal à 10%,
- molybdène compris entre 1 et 3%.

Les mesures électrochimiques et les analyses du biofilm effectuées dans le cadre de la présente invention montrent que, en milieu marin, l'effet de la colonisation de la surface sur les phénomènes électrochimiques n'est pas dû au voile qui se forme pendant les premiers stades de la colonisation, mais est essentiellement lié au changement dans la composition du voile biologique qui se produit après une dizaine de jours d'immersion de l'acier inoxydable.

Les comportements des aciers en eau de mer "vivante" et en eau de mer "synthétique" sont en effet peut différents dans les premiers stades de l'immersion.

25 Par contre, au bout d'un certain temps d'immersion, les événements suivants se produisent:

- une modification de la composition du voile biologique,
- 30 - une augmentation du potentiel de corrosion,
- une dépolarisation des réactions cathodiques,
- une augmentation importante des courants anodiques dans le domaine de passivité,
- et une chute de la valeur de la résistance de transfert à des valeurs très faibles qui semblent peu dépendantes de la nuance et de sa cinétique de corrosion.

L'addition d'étain selon une teneur comprise entre 0,5 et 4% en masse dans un acier inoxydable contenant notamment du chrome et du nickel diminue d'une façon significative l'effet néfaste du voile biologique.

En effet, les essais ont montré que l'addition d'étain limite le processus de montée du potentiel de corrosion et modifie la colonisation des surfaces par le voile biologique.

En particulier, le développement des espèces responsables de l'agressivité du voile biologique, qui apparaissent après une dizaine de jours d'immersion, est fortement inhibé en présence d'étain dans l'acier inoxydable.

L'effet favorable de l'étain est dû à une action fongicide qui retarde et limite la formation du voile biologique qui est le principal responsable de l'agressivité de l'eau de mer.

55

Revendications

1. Acier inoxydable pour utilisation en milieux aquatiques naturels, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante :

5

- 0,5 à 4% d'étain,
- 0,010 à 0,040% de carbone,
- 0,050 à 5% de manganèse,
- 0,050 à 1% de silicium,
- 16 à 27% de chrome,
- 0 à 25% de nickel,
- 0 à 0,40% d'azote,
- 0 à 6% de molybdène,
- 0 à 3% de cuivre,

10

15

à l'exclusion de la composition suivante :

- étain inférieur ou égal à 1%,
- manganèse inférieur ou égal à 2%,
- chrome inférieur ou égal à 18%,
- nickel supérieur ou égal à 10%,
- molybdène compris entre 1 et 3%.

20

25

Patentansprüche

1. Rostfreier Stahl für die Verwendung in natürlichen Wasserumgebungen, dadurch gekennzeichnet, daß seine gewichtsanalytische Zusammensetzung die folgende ist:

30

- 0,5 bis 4 % Zinn,
- 0,010 bis 0,040 % Kohlenstoff,
- 0,050 bis 5 % Magnesium,
- 0,050 bis 1 % Silicium,
- 16 bis 27 % Chrom,
- 0 bis 25 % Nickel,
- 0 bis 0,40 % Stickstoff,
- 0 bis 6 % Molybdän,
- 0 bis 3 % Kupfer,

35

40

unter Ausschluß der folgenden Zusammensetzung:

- Zinn weniger oder gleich 1 %,
- Magnesium weniger oder gleich 2 %
- Chrom weniger oder gleich 18 %
- Nickel mehr oder gleich 10 %
- Molybdän im Bereich von 1 bis 3 %.

45

50

Claims

1. Stainless steel for use in natural aquatic media, characterised in that its composition by weight is as follows:

55

0.5 to 4% tin,

0.010 to 0.040 % carbon,
0.050 to 5 % manganese,
0.050 to 1 % silicon,
16 to 27 % chromium,
0 to 25 % nickel,
0 to 0.40 % nitrogen,
0 to 6 % molybdenum,
0 to 3 % copper,

but excluding the following composition:

tin less than or equal to 1 %,
manganese less than or equal to 2 %,
chromium less than or equal to 18 %,
nickel greater than or equal to 10 %,
molybdenum between 1 and 3 %.