



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **93402918.2**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C22C 30/00, C22C 19/05**

㉔ Date de dépôt : **02.12.93**

③① Priorité : **09.12.92 FR 9214828**

④③ Date de publication de la demande :
15.06.94 Bulletin 94/24

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

⑦① Demandeur : **SIMA S.A.**
41 rue de Villiers
F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR)

⑦② Inventeur : **Bourrat, Jean**
Les Teaux
F-63781 St. Georges de Mons (FR)

⑦④ Mandataire : **Cournarie, Michèle et al**
Office Blétry
2, boulevard de Strasbourg
F-75010 Paris (FR)

⑤④ **Alliage à base de nickel du système quaternaire Ni-Fe-Cr-Mo à durcissement par précipitation de phase gamma prime et résistant aux modes de corrosion rencontrés notamment dans l'industrie pétrolière.**

⑤⑦ Composition d'alliage comprenant, exprimés en poids,

- 42 à 49 % de nickel
- 3,8 à 5 % de molybdène
- 19,5 à 22,5 % de chrome
- 1,0 à 1,5 % de cuivre
- moins de 0,020 % de carbone
- 1,5 à 2,5 % de titane
- 0,5 à 1 % d'aluminium
- moins de 0,1 % de manganèse
- moins de 0,1 % de silicium
- moins de 0,010 % de soufre
- moins de 0,020 % de phosphore
- le reste étant constitué par le fer et des impuretés

Procédé de transformation d'un alliage de composition précitée ; pièce constituée d'un tel alliage ; et utilisation d'un tel alliage dans des conditions de corrosion sous contrainte.

La présente invention concerne la mise au point de la composition d'un alliage base nickel, durci par précipitation de la phase gamma prime et résistant à la corrosion, ainsi que la mise en forme de cet alliage par transformation thermomécanique et traitements thermiques.

5 L'invention s'applique typiquement à la réalisation de pièces pour l'industrie pétrolière, lorsque le milieu environnant est rendu fortement agressif par la présence d'espèces chimiques telles que H_2S , CO_2 , ions S^{--} , H^+ , Cl^- et porté à des températures et des pressions très élevées en service.

10 Ainsi, les pièces fabriquées dans la nuance évoquée plus haut, doivent présenter à la fois des caractéristiques de haute résistance mécanique et de haute résistance à la corrosion, notamment aux formes de corrosion sous contrainte, éventuellement assistées par les mécanismes de dégradation par l'hydrogène protonique.

Les milieux les plus agressifs rencontrés lors de l'exploration et la production de pétrole contiennent en pourcentage élevé, les espèces chimiques précédemment citées, ainsi que certains de leurs composés, et sont particulièrement actifs vis-à-vis des matériaux métalliques classiques dont les résistances décroissent quand la température et la pression en service s'élèvent.

15 Dans de tels environnements, des risques de dégradations sévères, voire de ruptures catastrophiques, apparaissent, conséquences du développement très rapide de phénomènes électrochimiques que l'on peut répertorier comme ci-dessous :

- corrosions localisées par piqûres et crevasses,
- corrosion sous contrainte de type intergranulaire et/ou transgranulaire,
- 20 - corrosion intergranulaire
- dégradations induites par l'hydrogène protonique (fragilisation, ruptures prématurées,...).

Les inhibiteurs de corrosion, en particulier les inhibiteurs organiques, voient leur action fortement limitée par les températures atteintes, dans ces milieux, et deviennent inefficaces au-delà de 120/150°C.

25 Les aciers à haute résistance mécanique ne peuvent plus être utilisés dans ces conditions et doivent être remplacés par des matériaux inoxydables résistant aux différentes formes de corrosion répertoriées.

Parmi les candidats possibles, on trouve des aciers inoxydables austénitiques pour lesquels les caractéristiques de résistance mécanique sont obtenues par écrouissage à la température ambiante ou à mi-chaud, parfois au détriment de la ductilité; ces aciers à teneur modérée en nickel, peuvent présenter une certaine susceptibilité à la corrosion sous contrainte dans les milieux chlorurés.

30 Les aciers "duplex" (austéno-ferritique) à résistance mécanique élevée peuvent être utilisés avec sécurité, dans des milieux contenant H_2S et $ClNa$ à des concentrations relativement élevées, tant que la température est voisine de l'ambiante; en revanche, dès que la température s'élève, par exemple à 80°C ou au-delà, ce type d'acier est sujet à la corrosion sous contrainte en milieu sulfureux, même pour de faibles concentrations en ions chlorures.

35 Il a été trouvé, à présent, une composition d'alliage base nickel quaternaire Ni-Fe-Cr-Mo à hautes caractéristiques mécaniques à d'importantes sollicitations qui résistent dans les milieux provoquant la corrosion sous contrainte et tout particulièrement adaptée aux milieux pétroliers riches en chlorures, en dioxyde de carbone, et saturés en hydrogène sulfureux, pouvant contenir en outre, des ions d'hydrogène protonique.

Plus précisément, cette composition d'alliage présente d'excellentes propriétés en ce qui concerne

- 40 - la tenue à la corrosion sous contrainte,
- la tenue aux corrosions localisées et à la corrosion sous tension, par stabilisation des films passifs à la surface des pièces, dans les milieux oxydants et dans les milieux réducteurs,
- la résistance à la corrosion généralisée dans les milieux réducteurs,
- son durcissement par précipitation de phases gamma prime ou gamma seconde selon une gamme de
- 45 - traitements thermiques appropriée,
- la minimalisation de la précipitation de carbures qui fixent des éléments de la solution solide austénitique, éléments essentiels pour leur participation à la résistance à la corrosion ou au durcissement par précipitation,
- la minimalisation de la fragilisation de l'alliage, et de la diminution de sa résistance à la corrosion, dues
- 50 - au soufre et au phosphore,
- la minimalisation des ségrégations lors de la solidification des lingots, en particulier de celles qui aboutissent à la formation de phases massives indésirables pour les propriétés de transformation mécanique des alliages,
- la minimalisation de la précipitation de phases intermétalliques fragilisantes au cours de la gamme de
- 55 - fabrication, en particulier de la formation de la phase sigma lors des traitements thermiques de durcissement effectués vers 600/900°C.

A cet effet, l'invention a pour objet une composition d'alliage comprenant, exprimés en poids,

- 42 à 49 % de nickel

- 3,8 à 5 % de molybdène
- 19,5 à 22,5 % de chrome
- 1,0 à 1,5 % de cuivre
- moins de 0,020 % de carbone
- 5 - 1,5 à 2,5 % de titane
- 0,5 à 1 % d'aluminium
- moins de 0,1 % de manganèse
- moins de 0,1 % de silicium
- moins de 0,010 % de soufre
- 10 - moins de 0,020 % de phosphore
- le reste étant constitué par le fer et des impuretés.

Bien que la teneur pondérale en carbone ne puisse en aucun cas excéder 0,020 %, il importe de la minimiser le plus possible en-dessous de cette valeur.

De préférence, la composition selon l'invention comprend, exprimés en poids

- 15 - 46 à 48 % de nickel
- 3,8 à 4,5 % de molybdène
- 20 à 22 % de chrome
- 1 à 1,5 % de cuivre
- moins de 0,020 % de carbone
- 20 - 1,7 à 2,2 % de titane
- 0,5 à 0,8 % d'aluminium
- moins de 0,1 % de manganèse
- moins de 0,1 % de silicium
- moins de 0,010 % de soufre
- 25 - moins de 0,020 % de phosphore
- le reste étant constitué par le fer et des impuretés

Selon une variante, la composition selon l'invention comprend de plus, en quantités pondérales n'excédant pas 0,5%, du tungstène et/ou du niobium.

Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de transformation d'un alliage de composition précédemment définie, avant son utilisation, dans lequel

- selon une première variante, on met en solution l'alliage entre 980 et 1050°C, on le refroidit rapidement jusqu'à température ambiante, puis on le durcit par vieillissement entre 760°C et 620°C, le dernier refroidissement étant suffisamment lent (de l'ordre de 5 heures); ou
- selon une seconde variante, on met en solution l'alliage à une température de 980° à 1050°C, on le refroidit de façon contrôlée jusqu'à 760°C, on le maintient ou on ne le maintient pas à cette température, on le refroidit jusqu'à 620°C à une vitesse de refroidissement n'excédant pas 100°C/heure, on le maintient à 620°C puis on le refroidit jusqu'à température ambiante; ou
- selon une troisième variante, on met en solution l'alliage à une température de 980 à 1050°C, on le refroidit jusqu'à température ambiante, puis on effectue un ou plusieurs vieillissements dont les températures sont comprises entre 760 et 620°C.

Dans ce procédé de transformation qui vient d'être décrit, on effectue de préférence la mise en solution avec maintien en température de l'alliage de 2 minutes par mm d'épaisseur d'alliage, on refroidit rapidement à l'eau, à l'huile ou à l'air suivant l'importance de la pièce, les durées de maintien aux paliers de vieillissement par étapes ou par cycles différenciés avec retour à la température ambiante entre chacun des cycles, étant comprises entre 2 heures et 24 heures.

De façon souhaitable, l'élaboration de l'alliage est effectuée sous vide, et suivie d'une refusion par électrode consommable sous vide ou sous laitier.

Un troisième objet de la présente invention est une pièce constituée d'alliage de composition selon la revendication 1, notamment une pièce destinée à faire ou faisant partie d'un tubing, d'une tête de puits ou d'un autre dispositif pour l'industrie pétrolière.

Enfin, l'invention a également pour objet l'utilisation d'alliage de composition selon la revendication 1 dans des milieux provoquant les mécanismes de dégradation par corrosion sous contrainte, notamment dans la réalisation de pièces pour l'industrie pétrolière. Le présent alliage excelle tout particulièrement dans ce type d'applications par sa résistance à la corrosion et le maintien de propriétés mécaniques élevées, malgré de longs séjours en milieux corrosifs.

L'invention est maintenant illustrée par l'exemple qui suit.

Exemple

On réalise trois coulées d'essai repérées A, B et C dont les compositions, exprimées en % en poids, sont rapportées dans le tableau ci-dessous :

Coulées	A	B	C
C	0,022	0,013	0,005
Si	0,08	0,08	0,08
Mn	0,035	0,035	0,035
S	0,0046	0,0047	0,0035
Ni	41,5	41,4	43,3
Cr	22,1	22,35	19,8
Mo	3,73	2,27	3,93
Al	0,22	0,27	0,67
Cu	1,11	2,85	1,11
Ti	0,70	0,70	2,11
Nb	3,63	3,7	-
Fe	Compl.	Compl.	Compl.

Seule la composition d'alliage de la coulée C est conforme à la présente invention.

Les coulées A et B diffèrent essentiellement par les teneurs en molybdène et cuivre.

Les coulées A et C diffèrent par la nature des éléments durcissants ajoutés (niobium, titane, aluminium).

Ces coulées, élaborées sous vide, sont transformées par un procédé thermomécanique dont la gamme est la suivante :

- homogénéisation à 1165°C/8 h
- transformation en barres de section 40 x 40 mm, à une température inférieure à 1100°C,
- traitement thermique, comportant une mise en solution à 980°C, refroidissement par air ou eau, suivie de divers vieillissements entre 760°C et 620°C.

Les produits forgés ont été caractérisés selon quatre critères principaux :

1.- En ce qui concerne la corrosion sous contrainte, des éprouvettes en anneau (type C-ring selon ASTM G 38) ont été sollicitées à contrainte constante dans des milieux propres à provoquer la corrosion sous contrainte, dont le plus classique est un milieu $\text{MgCl}_2\text{-6H}_2\text{O}$ à 44 % à l'ébullition à 154°C, (essai selon ASTM G 36), ou encore en milieu d'essai à la rupture différée par l'hydrogène, dont le plus courant est une solution de NaCl à 50 g/l, tamponnée à pH = 3 par l'acide acétique et saturée par H_2S , à température ambiante (essai selon NACE TM 01-77).

Les éprouvettes, contraintes à des sollicitations de 2/3 de la limite élastique $\text{Rp}_{0,2}$, n'ont montré aucune fissuration à la suite de 720 h d'essai, dans les deux milieux.

2.- Pour évaluer la résistance à la corrosion par crevasse, le test dit "pH de dépassement" a été mis en oeuvre dans une solution aqueuse de NaCl 2M désaérée et acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique (le pH de dépassement, ou pH_d est déterminé en prenant pour critère la densité de courant de dissolution de l'échantillon égale à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Le meilleur résultat à ce test est obtenu par la coulée A ($\text{pH}_d \approx 0,3 \pm 0,1$), tandis que les coulées B et C ont un comportement similaire ($\text{pH}_d \approx 0,4 \pm 0,1$), qui les classe très favorablement parmi les alliages résistants à la corrosion par crevasse, pH_d inférieur à celui de l'alliage Inconel®925 et supérieur à celui de l'alliage Inconel®625 (voir figure 1).

3.- En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, la coulée C se distingue nettement des deux autres (voir Tableau ci-dessous) :

les coulées A et B sont caractérisées par une relative fragilité à l'état vieilli : le niveau d'énergie de rupture en flexion par choc d'éprouvettes KV ne dépasse pas 30 J, quel que soit le niveau de résistance au-delà de 1000 MPa; ces deux coulées ont le plus important potentiel de durcissement.

La coulée C, en revanche, fait état d'une énergie de flexion par choc élevée, qui décroît progressive-

ment lorsque le niveau de résistance s'élève on peut ajuster avec précision le compromis limite élastique $R_{p0,2}$ /énergie de flexion par choc.

5 Pour une limite élastique $R_{p0,2}$ de 650 MPa, l'énergie de rupture en flexion par choc sur éprouvette KV est encore de 70 J. Des vieillissements isothermes à 620, 650, 680, 720 et 760°C montrent que le durcissement se produit le plus rapidement à 760°C. Et à cette température, la cinétique de durcissement est encore suffisamment lente (plusieurs heures) pour que l'on puisse choisir le niveau de résistance mécanique et optimiser le compromis $R_{p0,2}$ /énergie de flexion par choc dans les conditions de traitement industriel.

10 A la suite du palier à 760°C, un refroidissement en four suivi d'un maintien isotherme dans le domaine inférieur de précipitation de la phase gamma prime ($\approx 620^\circ\text{C}$) permettent un complément du taux de précipitation.

Dans le domaine des températures inférieures à l'ambiante, l'énergie de flexion par choc de l'alliage est peu sensible à la température en particulier, on note l'absence de transition ductile/fragile.

15 4.- L'observation des microstructures montre que les coulées A et E sont marquées par une ségrégation majeure, particulièrement de l'élément niobium, et par des structures assez hétérogènes, difficiles à résorber.

En revanche, la coulée C apparaît tout à fait homogène.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU: Caractéristiques mécaniques des coulées d'essai, à divers états thermiques de vieillissement.

Coulée A

TRAITEMENT THERMIQUE	TRACTION					Energie de flexion par choc KV (Joules)	DURETE HB
	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	A5d (%)	A4d (%)	Z (%)		
MINIMUM REQUIS	≥ 827	≥ 621	≥ 14	≥ 15	≥ 20	≥ 27	
I	1126	769	17,4	18	28	21-22	331
II	1173	852	18,4	19	34	11-12	
III	1093	734	21	21,7	41	19-25	295
IV	1129	792	19,8	20,4	38	23-24	
V	1084	715	21,6	22,3	39	19-19	302
VI	1117	766	20,9	21,6	40	21-29	323

Coulée B

TRAITEMENT THERMIQUE	TRACTION					Energie de flexion par choc KV (Joules)	DURETE HB
	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	A5d (%)	A4d (%)	Z (%)		
MINIMUM REQUIS	≥ 827	≥ 621	≥ 14	≥ 15	≥ 20	≥ 27	
I	1115	798	20,4	21	34	20-22	331
II	1175	878	18,4	18,6	38	13-13	
III	1124	803	21	21,7	36	18-18	309
IV	1140	833	21,4	22,1	34	23-23	
V	1079	750	20,2	20,8	37	19-19	298
VI	1140	844	19,8	20,4	35	14-22	321

5

10

15

Coulée C

TRAITEMENT THERMIQUE	TRACTION					Energie de flexion par choc KV (Joules)	DURETE HB
	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A5d (%)	A4d (%)	Z (%)		
MINIMUM REQUIS	≥ 827	≥ 621	≥ 14	≥ 15	≥ 20	≥ 27	
I	1158	673	27,5	28,4	37	67-67	307
II	1144	657	24,4	25,2	38	70-74	
III	1108	571	33	34	47	98-100	
IV	1105	574	29	30	43	110-111	
V	1154	672	26	29,2	39	67-68	307
VI	1116	591	29	30	43	97-99	

20 Traitements thermiques

- A = température ambiante

25

30

35

I 980°C/1 h 30/A + 760°C/8 h $\xrightarrow{60^\circ\text{C/h}}$ 620°C/8 h/A
 II 1050°C/1 h/A
 III 980°C/1 h 30/A + 760°C/3 h/A + 620°C/4 h/A
 IV 1050°C/1 h/A
 V 980°C/1 h 30/A + 760°C/8 h $\xrightarrow{100^\circ\text{C/h}}$ 620°C/4 h/A
 VI 980°C/1 h 30/A + 760°C/3 h/A + 650°C/4 h/A

- R_m = résistance maximum
- R_{p0,2} = limite élastique conventionnelle à 0,2%
- A5d, 4d = allongement en % sur les bases 4 d et 5d (d = diamètre de l'éprouvette)
- Z = striction
- HB = dureté Brinell

45 **Revendications**

45

50

55

- 1.- Composition d'alliage comprenant, exprimés en poids,
- 42 à 49 % de nickel
 - 3,8 à 5 % de molybdène
 - 19,5 à 22,5 % de chrome
 - 1,0 à 1,5 % de cuivre
 - moins de 0,020 % de carbone
 - 1,5 à 2,5 % de titane
 - 0,5 à 1 % d'aluminium
 - moins de 0,1 % de manganèse
 - moins de 0,1 % de silicium
 - moins de 0,010 % de soufre
 - moins de 0,020 % de phosphore
 - le reste étant constitué par le fer et des impuretés.

2.- Composition d'alliage selon la revendication 1 comprenant, exprimés en poids,

- 46 à 48 % de nickel
- 3,8 à 4,5 % de molybdène
- 20 à 22 % de chrome
- 1 à 1,5 % de cuivre
- moins de 0,020 % de carbone
- 1,7 à 2,2 % de titane
- 0,5 à 0,8 % d'aluminium
- moins de 0,1 % de manganèse
- moins de 0,1 % de silicium
- moins de 0,010 % de soufre
- moins de 0,020 % de phosphore
- le reste étant constitué par le fer et des impuretés.

3.- Composition d'alliage selon la revendication 1 ou 2, comprenant de plus, en quantités pondérales n'excédant pas 0,5%, du tungstène et/ou du niobium.

4.- Procédé de transformation d'un alliage de composition selon l'une des revendications 1 à 3, avant son utilisation, caractérisé en ce que l'on met en solution l'alliage à une température de 980 à 1050°C, on le refroidit rapidement jusqu'à température ambiante, puis on le durcit par vieillissement entre 760°C et 620°C.

5.- Procédé de transformation d'un alliage de composition selon l'une des revendications 1 à 3, avant son utilisation, caractérisé en ce que l'on met en solution l'alliage à une température de 980° à 1050°C, on le refroidit de façon contrôlée jusqu'à 760°C, on le maintient ou on ne le maintient pas à cette température, on le refroidit jusqu'à 620°C à une vitesse de refroidissement n'excédant pas 100°C/heure, on le maintient à 620°C puis on le refroidit jusqu'à température ambiante.

6.- Procédé de transformation d'un alliage de composition selon l'une des revendications 1 à 3, avant son utilisation, caractérisé en ce que l'on met en solution l'alliage à une température de 980 à 1050°C, on le refroidit jusqu'à température ambiante, puis on effectue un ou plusieurs vieillissements dont les températures sont comprises entre 760 et 620°C.

7.- Procédé de transformation selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on effectue la mise en solution avec maintien en température de l'alliage de 2 minutes par mm d'épaisseur d'alliage, on refroidit rapidement à l'eau, à l'huile ou à l'air suivant l'importance de la pièce, les durées de maintien aux paliers de vieillissement par étapes ou par cycles différenciés avec retour à la température ambiante entre chacun des cycles, étant comprises entre 2 heures et 24 heures.

8.- Procédé de transformation selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préliminaire d'élaboration sous vide de l'alliage, suivie d'une refusion par électrode consommable sous vide ou sous laitier.

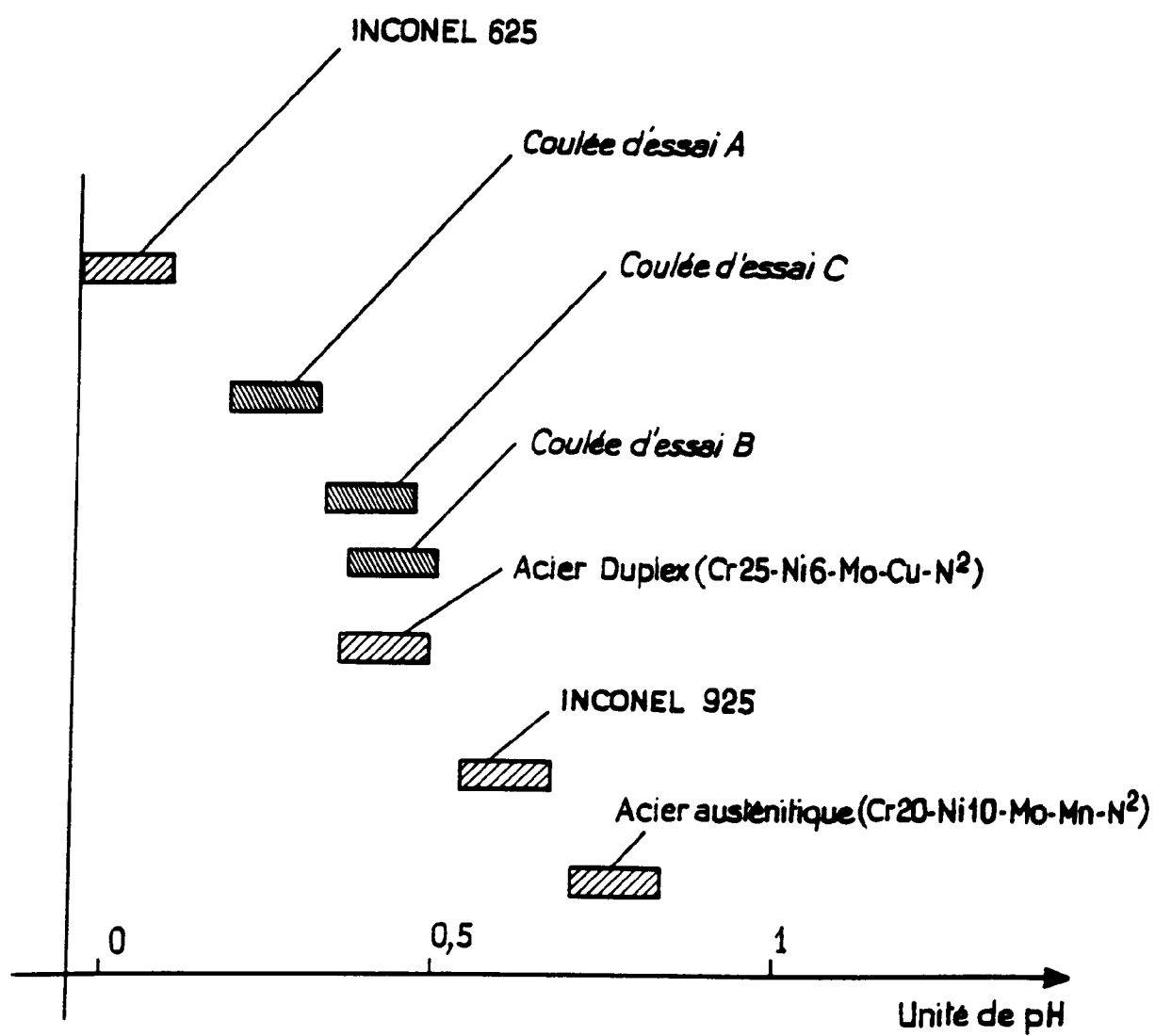
9.- Pièce constituée d'alliage de composition selon la revendication 1.

10.- Pièce selon la revendication 9, destinée à faire ou faisant partie d'un tubing, d'une tête de puits ou d'un autre dispositif pour l'industrie pétrolière.

11.- Utilisation d'alliage de composition selon la revendication 1 dans des milieux provoquant les mécanismes de dégradation par corrosion sous contrainte.

12.- Utilisation selon la revendication 11, dans la réalisation de pièces pour l'industrie pétrolière.

FIG. 1 : pH de dépassement de quelques aciers et alliages
 en solution aqueuse de ClNa, 2M et
 pour $i(pH_p) = 10 \mu A.cm^{-2}$





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 40 2918

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	EP-A-0 136 998 (VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE AKTIENGESELLSCHAFT (VEW)) *Revendications 1,3,5; page 4,1.18-31* ---	1,4,5, 9-12	C22C30/00 C22C19/05
A	GB-A-2 123 031 (K.K. KOBE SEIKO) *Revendications 1-9; page 1,1.3-9* ---	1,9-12	
A	EP-A-0 132 055 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES) *Revendications 1-10* ---	1,9-12	
A	US-A-2 777 766 (BINDER) * le document en entier * ---	1-3	
A	US-A-2 994 605 (GILL ET AL.) * le document en entier * ---	1-3	
A	FR-A-1 363 417 (ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION) * le document en entier * -----	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 9 Février 1994	Examineur Lippens, M
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			

EPO FORM 1503 01.92 (P04C02)