

## Epreuve d'un candidat

### (Epreuve A - Chimie)

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'alliages contenant du Pb et Sb, certains des alliages pouvant être obtenus au moyens de ce procédé et leur utilisation, ainsi que des installations chimiques fabriquées au moyen de certains des alliages.

Dans le domaine de la construction d'installations chimiques ainsi que dans le domaine des matériaux pouvant être utilisés dans la construction d'installations, on se voit confronté à des problèmes de corrosion en particulier dans des installations de production d'urée. De plus, il ne faudrait pas que l'urée produite soit contaminée par des produits de corrosion.

De nombreuses solutions ont déjà été proposées pour réduire la corrosion dans de telles installations, mais ces solutions étaient très souvent soit très chères, soit très compliquées et donc difficilement réalisables, soit les deux à la fois.

Nous avons donc commencé par étudier la réaction chimique en tant que telle. En ce faisant, il s'agissait de trouver si les difficultés pourraient être résolues en modifiant les paramètres de la réaction. Mais il est bientôt apparu que la diminution de la corrosion par ce moyen avait comme effet secondaire non désiré de faire baisser le rendement à des valeurs non rentables. Il s'agissait donc de trouver la solution par une autre voie, à savoir par le choix pour le réacteur du matériau approprié et intéressant du point de vue du prix.

Il se trouve que depuis le début de la construction d'installations chimiques, on sait que le plomb (**Pb**) est très résistant à la corrosion vis-à-vis de nombreuses matières. Il suffit de se rappeler le procédé des chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique, mais également l'utilisation de tuyaux de plomb dans l'alimentation en eau potable. Cependant, dans nos projets, le plomb était d'ores et déjà exclu, ne serait-ce qu'à cause de sa trop faible résistance mécanique. Il est par conséquent inutile d'insister sur d'autres inconvénients du plomb, p. ex. sa toxicité. Il est également déjà connu que le plomb acquiert des propriétés nettement modifiées par la formation d'alliages avec des quantités même faibles d'autres métaux, p. ex. l'antimoine (**Sb**), l'étain (**Sn**) et/ou l'arsenic (**As**).

En effet, le document I décrit des alliages de plomb dont la teneur en plomb est d'au moins 80 % en poids, avec au moins un métal d'alliage, sélectionné dans le groupe bismuth, antimoine et étain, en des quantités de 1 à 15 % en poids dans chaque cas. D'autres éléments, p. ex. l'arsenic qui est toxique, devaient être maintenus au-dessous de 0,3 % en poids.

A titre de bons exemples de nos alliages (proportions pondérales) on cite : Pb 95/Bi 5; Pb 89/Sb 11; Pb 97,5/Sb 2,5; Pb 97,5/Bi 2,5; Pb 97,5/Sn 2,5; Pb 89/Sb 7/Sn 4; Pb 86/Sb 9/Sn 5.

Le document I enseigne en outre que ces alliages conviennent non seulement pour la construction de canalisations d'eau mais aussi à d'autres utilisations en raison de leur dureté, de leur résistance à la traction et de leur résistance à la corrosion améliorées, par exemple, comme métal d'imprimerie, métal anti-friction, toiture ou comme matériau de réparation d'autres matériaux métalliques.

Dans le document II, des alliages Pb-Sb sont fabriqués comme suit : du plomb est fondu dans un creuset fermé hermétiquement ; de l'antimoine est fondu dans un autre récipient se trouvant

.../...

près du premier. Lorsque l'antimoine a pris une couleur rouge foncé, il est versé dans le plomb sous agitation énergique. On laisse refroidir l'alliage.

Le document II enseigne que ces alliages résistent aux acides.

Il se trouve que nous avons constaté à présent que certains alliages Pb-Sb se distinguent par une très forte résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux agressifs. Cependant, s'il s'agit d'utiliser de tels alliages dans la construction d'installations chimiques, cette propriété seule ne suffit pas. Au contraire, ces alliages doivent satisfaire en plus à certaines exigences mécaniques. Nous avons à présent trouvé une voie pour fabriquer des alliages Pb-Sb possédant une très bonne résistance chimique et de bonnes propriétés mécaniques. Ces alliages répondent aux exigences et permettent donc d'envisager des très larges possibilités d'emploi du matériau dans la construction d'installations chimiques. Lorsque les parois intérieures du réacteur qui entrent en contact avec le mélange réactionnel sont fabriquées à l'aide de notre matériau, il devient possible, en raison de leur meilleure résistance propre, de concevoir la construction extérieure du réacteur de façon plus simple qu'il ne le fallait jusqu'à présent.

Le traitement du plomb et de l'antimoine, malgré une composition apparemment simple, ne va pas sans poser des difficultés, même dans un système binaire. Pb et Sb peuvent certes être mélangés, à l'état fondu, suivant pratiquement toutes les proportions, mais, lors du refroidissement, des inhomogénéités peuvent apparaître par démixtion à l'état solide. Les propriétés des alliages Pb-Sb dépendent donc largement des conditions de fabrication. Ceci est également vrai au voisinage de l'eutectique qui, comme connu, se situe à 11,1 % en poids de Sb. Un matériau de construction pour installations de productions chimiques doit bien évidemment être homogène pour arriver à une bonne résistance, sans différences dans les propriétés à l'intérieur du matériau, et par conséquent une faible corrosion, une haute sécurité et une longue durée d'utilisation (vie utile).

Pour y parvenir, l'alliage doit être fabriqué selon un procédé spécial qui sera décrit ci-après.

Pour ce faire, des quantités appropriées de Pb et Sb sont fondues ensemble. Plus exactement, la quantité correspondante de plomb est fondue généralement dans un four à induction à l'intérieur de moules en matériau inerte et est recouvert d'une masse fondue de protection contre l'oxydation, constituée d'un sel à bas point de fusion. La quantité nécessaire de Sb est ajoutée, sous agitation énergique, à travers cette masse fondue de protection à des températures habituellement supérieures à 400°C. Une teneur en Sb de 15 % en poids ne devrait en aucun cas être dépassée. Dans ce domaine, la dureté du matériau s'accroît avec l'augmentation des teneurs en Sb, mais la fragilité augmente aussi. En outre, au-dessus de cette limite de 15 %, les inhomogénéités déjà citées ont tendance à s'accroître et rendent les produits inutilisables pour l'objet considéré ici. Les propriétés souhaitées ne sont pas obtenues pour une teneur en Sb inférieure à 1 % en poids.

Pour la coulée, la masse fondue de protection est écumée et l'alliage en fusion peut être coulé à 400°C p. ex. dans des moules en acier. Jusque-là, notre procédé ne se différencie pas de la méthode usuelle employée jusqu'à présent pour la fabrication de tels alliages de plomb ou d'alliages semblables, par exemple comme décrit dans le document I.

Dans ce document, les alliages peuvent être obtenus facilement par fusion des métaux en présence les uns des autres, par dissolution des métaux d'addition dans du plomb fondu ou par mélange des métaux fondus dans le domaine d'environ 400°C. Il s'est souvent avéré avantageux,

pour lutter contre l'oxydation, de recouvrir la surface des métaux en fusion d'une masse fondue de protection, constituée de sels à bas point de fusion, qui peut être retirée facilement avant la solidification. Les alliages fondus sont coulés dans des moules où ils se solidifient. Ils peuvent ensuite être transformés de façon traditionnelle en tuyaux ou en plaques.

On utilise habituellement des moules préchauffés dans lesquels on laisse refroidir les alliages jusqu'à la température ambiante. Les alliages se solidifient alors déjà au-dessus d'environ 250°C. On les transforme ensuite de la façon souhaitée, p. ex. par laminage ou par refonte. Comme déjà exposé, une telle transformation ne conduirait pas à un matériau répondant à nos exigences.

C'est pour cette raison que, conformément à notre procédé, l'alliage encore liquide est transformé d'une façon différente à l'intérieur des moules. Immédiatement après la coulée, l'alliage est trempé à l'aide d'un agent de refroidissement à une température inférieure à 200°C, de telle sorte qu'aucune inhomogénéité ne puisse apparaître. Par conséquent, la solution apportée par la présente invention au problème de l'homogénéité est celle de la revendication 1.

Pour atteindre les valeurs de résistance mécanique souhaitées dans le domaine de la construction d'installations, les pièces brutes de fonderie (lingots) sont amenées à la température de 135 à 175°C avant les transformations ultérieures dans la mesure où elles avaient déjà été refroidies à une température plus basse. Elles sont ensuite laminées dans ce domaine de température, un lubrifiant (le plus souvent du kérosène) étant habituellement mis en oeuvre. L'épaisseur des pièces laminées est réduite à chaque passage de 10 à 20 %. Enfin, les lingots ou plaques ainsi laminés sont encore soumis à un laminage de finition qui consiste en une nouvelle réduction de l'épaisseur d'au moins 10 %, à raison de 1 à 5 % par passage. La température de laminage lors du finissage va de la température ambiante (20°C) à 125°C en fonction de la composition exacte de l'alliage et des exigences précises auxquelles il doit répondre.

Des essais ont montré que les alliages pour la construction d'installations, en particulier pour les installations de production d'urée, ne devraient pas contenir de préférence plus de 5 % en poids de Sb. Au-dessus de cette limite, le nombre des fissures qui peuvent se produire lors du laminage de finition (du fait de la fragilité déjà mentionnée) augmente fortement, ce qui affaiblit le matériau. Il convient en outre d'observer que l'alliage est mécaniquement d'autant plus solide que la température lors du laminage de finition est plus proche de la limite supérieure du domaine indiqué. De même, la réduction de l'épaisseur à chaque passage lors du laminage de finition indique une influence sur les propriétés mécaniques. Nous avons également constaté que nos alliages qui n'ont pas été soumis au procédé de laminage spécial étaient comparativement "plus mous", c'est-à-dire présentaient une résistance mécanique plus faible, en dépit du fait que leur résistance chimique correspondait à celle des produits soumis à un laminage de finition.

Il est ainsi désormais possible de construire un réacteur dont les parois intérieures qui entrent en contact avec le mélange réactionnel sont constituées par des plaques en alliage durci et de réaliser les éléments de jonctions entre les plaques en un alliage non durci de la même composition. Une telle construction a pour principal avantage d'éviter la corrosion par contact. Un autre avantage réside dans sa construction plus simple à l'égard de la dilatation et de la contraction sous l'influence des variations de température : le matériau plus mou dans les joints séparant les plaques est plus ductile et peut empêcher d'éventuelles fuites. Lors de la coulée du joint, il faut veiller à ce que la chaleur se dissipe rapidement, le cas échéant par un refroidissement supplémentaire, afin d'éviter les inhomogénéités à l'intérieur du remplissage du joint, ainsi que cela a déjà été mentionné pour la coulée des lingots.

Nous avons aussi étudié en détail les interactions entre l'alliage et l'urée, en particulier l'absorption des constituants de l'alliage par l'urée. Ceci était nécessaire car notre client envisage de convertir une partie de sa production d'urée en biuret qui est destiné à être utilisé comme additif pour l'alimentation animale. A cet égard, il est souhaitable de pouvoir faire l'économie d'étapes supplémentaires de purification du produit organique. Aucune trace d'éléments constitutifs de l'alliage n'a été retrouvée dans l'urée, même après un temps de séjour dans le réacteur sous les conditions de la réaction sensiblement plus long que la durée de contact habituelle.

Un point qui n'a pas encore été discuté jusqu'à présent concerne la pureté des métaux qui sont mis en oeuvre dans l'alliage. En règle générale, on part de métaux de qualité courante étant entendu toutefois que les métaux ne doivent pas de préférence contenir plus de 0,05 % en poids d'impuretés au total, faute de quoi les propriétés peuvent être modifiées de façon imprévisible et souvent défavorable pour nos buts. Mises à part ces impuretés, nos alliages présentent les compositions indiquées qui doivent faire 100 % au total.

Alors que, dans le cas des réacteurs chimiques, les alliages binaires donnent les résultats voulus, la présence d'un troisième métal d'alliage peut être souhaitée, en vue de l'utilisation de tels alliages ternaires comme métal anti-friction résistant à la corrosion, p. ex. comme métal anti-friction pour paliers pour des charges et vitesses modérées. Nous avons trouvé des compositions appropriées pour cette utilisation, comprenant de 84 à 89 % en poids de Pb, de 6 à 12 % en poids de Sb et de 2 à 8 % en poids de Sn. Les métaux constitutifs des alliages ont été fondus ensemble de la même façon que décrit plus haut. Les pièces brutes de fonderie constituées par ces alliages ont été coulées et durcies par solidification par trempe immédiatement après la coulée, comme déjà décrit plus haut, et par refroidissement direct supplémentaire au moyen de l'agent de refroidissement. A notre avis, cet aspect secondaire devrait être introduit dans la demande, de façon à être couvert.

Pour vous permettre de mettre au point la demande de brevet dans les meilleures conditions, des tableaux contenant les résultats de nos essais suivent ci-après et nous joignons en annexe ainsi que quelques publications relatives à l'arrière-plan technologique. Les valeurs en pourcentage se rapportent toujours au poids total de l'alliage.

Les alliages ont toujours été obtenus de la même façon, en rondant les métaux constitutifs ensemble comme décrit plus haut, puis les objets formés ont été fabriqués par coulée du produit dans des moules et trempe à une température inférieure à 200°C.

Tableau 1

Influence de la teneur en Sb et de la température du laminage de finition à raison d'une réduction de l'épaisseur de 1 % à chaque passage d'un ensemble de 12 passages

Température (°C)	Sb (% en poids)	Résistance à la traction (MPa)
20	1,0	20,3
20	2,0	22,4
20	5,0	25,2
20	10,0	25,2
125	1,0	23,1
125	2,0	28,0
125	5,0	34,6
125	10,0	34,7
130	2,0	19,5
160	2,0	18,7
160	5,0	18,5
200	2,0	17,8
225	10,0	13,7

Les résultats montrent que la résistance à la traction augmente avec la teneur en Sb, mais que dès que cette teneur atteint 5 % une quantité supplémentaire de Sb n'a plus guère d'effet et qu'en outre de petites fissures isolées apparaissent. Pour une même teneur en Sb, une température plus élevée donne au laminage de finition une résistance mécanique plus grande, mais au-dessus de 125°C l'effet s'inverse, la résistance à la traction tombant au-dessous de 20 MPa qui est la valeur minimale acceptable pour la construction d'installations.

Tableau 2

Influence de la réduction de l'épaisseur par passage lors du laminage de finition pour une teneur en Sb de 5 % en poids

Température (°C)	Réduction de l'épaisseur (%)	Résistance à la traction (MPa)	Surface
125	1	34,6	(a)
125	3	34,4	(a)
125	5	33,8	(b)

(a) totalement lisse      (b) fissures capillaires par endroit

De l'urée a été fabriquée conformément au procédé en continu, usuel et connu depuis longtemps, à partir de NH<sub>3</sub> et de CO<sub>2</sub> en passant par le stade intermédiaire du carbamate d'ammonium. Dans cette réaction, une pression d'environ 10 à 30 MPa s'établit dans le réacteur pour une température de 160 à 200°C.

Dans un réacteur d'essai I, trois plaques d'essai ont été utilisées en remplacement des plaques existantes. Toutes les plaques étaient de la même taille. La plaque 1 correspondait aux plaques usuelles des installations suivant l'état de la technique et était constituée de nickel pur (Ni), la

plaque 2 était en alliage plomb-bismuth (**Pb-Bi**), avec 2,5 % de Bi, et la plaque 3 était constituée d'un alliage Pb-Sb, avec 2,5 % de Sb, qui a été trempé conformément à notre invention, laminé deux fois à 175°C (avec une réduction de l'épaisseur de 15 % à chaque passage) et soumis six fois à un laminage de finition à 110°C avec une réduction de l'épaisseur de 2 % à chaque passage. Après 2 mois de fonctionnement en continu le réacteur a été arrêté et les plaques d'essai ont été retirées. Les plaques ont été soumises à un examen visuel et la profondeur de corrosion a été mesurée (voir tableau 3).

Tableau 3

Plaque 1 attaque de toute la surface, profondeur moyenne 3 mm  
2 attaque partielle (environ 25 % de la surface), profondeur moyenne 1,5 mm  
3 quelques petites taches (environ 1 mm de diamètre), 0,1 mm de profondeur.

L'effet positif de l'alliage Pb-Sb est clairement démontré. Toutefois, les faibles traces de corrosion sur la plaque 3 n'étaient pas réparties uniformément mais concentrées sur les zones de la plaque qui avaient été en contact avec les plaques constituées d'autres matériaux. Un peu de Ni, ainsi que des traces de Pb et de Bi ont été retrouvés dans l'urée.

Sur un réacteur d'essai II similaire, dans lequel toutes les plaques correspondaient à la plaque 3 susmentionnée, les joints entre les plaques ont de plus été remplis par coulée avec l'alliage de la même composition que les plaques. Les plaques éliminent alors une quantité de chaleur telle que ce refroidissement rapide empêche l'apparition d'inhomogénéités dans le matériau à l'intérieur des joints. Aucune trace de plomb ni d'antimoine n'a été décelée dans l'urée produite dans ce réacteur. Les plaques présentaient encore moins de corrosion que dans le cas du réacteur I décrit ci-dessus.

Pour vérifier la résistance à la corrosion, des bandes de test obtenues à partir de plaques dont les compositions sont données dans le tableau 4 ont été plongées pendant six semaines dans de l'acide sulfurique fumant dont la température était de 45°C. Les bandes ont été ensuite retirées, soigneusement rincées et séchées. La résistance à la corrosion a été évaluée à partir de la perte de poids. Un alliage Pb-Bi contenant 3 % de Bi (le matériau usuel dans le procédé de la chambre de plomb) a été utilisé comme matériau de référence.

Tableau 4

Chaque plaque du type Pb-Sb a été conditionnée par trois laminages avec réduction de l'épaisseur de 10 % à chaque passage à une température de 150°C et par un laminage de finition à 125°C et 12 passages avec 1 % de réduction de l'épaisseur à chacun d'entre eux.

Pb-Bi		10,0 % de perte
Pb -	0.1 % Sb	8.0 %
	0.5 %	6.0 %
	1.0 %	0.2 %
	1.5 %	0.09 %
	2.5 %	0.06 %
	3.0 %	0.08 %
	5.0 %	0.1 %
	6.0 %	4.0 %

Bien que l'alliage contenant 6 % de Sb soit encore très résistant à la corrosion, le matériau est du point de vue mécanique déjà moins approprié pour des utilisations sévères : la corrosion

progresses le long des fissures dans le matériau. De telles fissures n'ont pas été observées dans les alliages à faible teneur en Sb.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alliage fondu est obtenu en fondant la quantité correspondante de plomb généralement dans un four à induction à l'intérieur de moules en matériau inerte et en le recouvrant d'une masse fondue de protection contre l'oxydation, constituée d'un sel à bas point de fusion, en ajoutant la quantité nécessaire de Sb, sous agitation énergique, à travers cette masse fondue de protection à des températures habituellement supérieures à 400°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les métaux mis en oeuvre ne contiennent pas plus de 0,05 % en poids d'impuretés au total, par rapport au poids total de l'alliage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, pendant le laminage, un lubrifiant, par exemple le kérosène, est mis en oeuvre.
- 5bis. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la température lors du laminage de finition est proche de la limite supérieure du domaine indiqué.
6. Alliages binaires Pb-Sb pouvant être obtenus au moyen du procédé conforme à la revendication 2.
7. Alliages selon la revendication 6, ne contenant pas plus de 5 % en poids de Sb.
8. Alliages ternaires Pb-Sb-Sn pouvant être obtenus au moyen du procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant de 84 à 89 % en poids de Pb, de 6 à 12 % en poids de Sb et de 2 à 8 % en poids de Sn.
9. Utilisation des alliages conformes à la revendication 8 comme métal anti-friction résistant à la corrosion.
10. Utilisation des alliages selon la revendication 6 ou 7 pour la construction d'installations chimiques, en particulier pour les installations de production d'urée.
11. Installations chimiques fabriqués au moyen des alliages conformes à la revendication 6 ou 7.
12. Installations selon la revendication 11 dont les parois intérieures qui entrent en contact avec le mélange réactionnel sont constituées par des plaques en alliage conforme à la revendication 6 ou 7 et dont les éléments de jonctions entre les plaques sont réalisés en un alliage obtenu au moyen du procédé de la revendication 1 de la même composition.

Note à l'examineur

1. L'utilisation d'alliages binaires Pb-Sb en tant que tels, indépendamment de leur procédé d'obtention avec une teneur en Sb de 1 à 15 % en poids pour la construction d'installations chimiques, pourrait faire l'objet d'une demande distincte, cette utilisation ne formant pas une unité d'invention au sens de l'art. 82 CBE avec l'objet des revendications.

Note à l'examineur

2. Un procédé de laminage d'un alliage quelconque, caractérisé par la partie caractérisante de la revendication 2 (qui peut être appliquée à tout type d'alliage de métaux et qui n'est donc pas limité aux alliages Pb-Sb qui ont déjà subi un trempage comme dans la revendication 1) pourrait faire l'objet d'une demande distincte, car ce procédé ne forme pas une unité d'invention avec les revendications au sens de l'art. 82 CBE