



FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
08.01.2020 Bulletin 2020/02

(51) Int Cl.:
C22F 1/10 (2006.01) **C21D 1/74** (2006.01)
C21D 3/02 (2006.01) **C21D 6/00** (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) **C22F 1/02** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07871802.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2007/002006

(22) Date de dépôt: **06.12.2007**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/081118 (10.07.2008 Gazette 2008/28)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE DESENSIBILISATION A LA FISSURATION ASSISTEE PAR L'ENVIRONNEMENT D'UN ALLIAGE A BASE NICKEL, NOTAMMENT POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE DE REACTEUR NUCLEAIRE ET POUR REACTEUR NUCLEAIRE, ET PIECE REALISEE EN CET ALLIAGE AINSI TRAITE**

VERFAHREN FÜR RISSDESENSIBILISIERUNG MITTELS LEGIERUNGSUMGEBUNG AUF NICKELBASIS, HAUPTSÄCHLICH FÜR EIN KERNBRENNSTABBÜNDEL UND FÜR EINEN KERNREAKTOR SOWIE AUS DERARTIG VERARBEITETER LEGIERUNG HERGESTELLTES TEIL
PROCESSING METHOD FOR CRACKING DESENSITISATION USING A NICKEL BASED ALLOY ENVIRONMENT, MAINLY FOR A NUCLEAR REACTOR FUEL ASSEMBLY AND FOR A NUCLEAR REACTOR, AND PART MADE OF THE ALLOY THUS PROCESSED

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorité: **29.12.2006 FR 0611538**

(43) Date de publication de la demande:
02.12.2009 Bulletin 2009/49

(73) Titulaire: **FRAMATOME
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:
• **CLOUE, Jean-Marc
69210 Nuelles (FR)**
• **GARAT, Véronique
69001 Lyon (FR)**
• **ANDRIEU, Eric
31590 Verfeil (FR)**
• **DELEUME, Julien
73200 Albertville (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A1- 0 860 507 WO-A-94/24320
US-A- 5 244 515 US-A1- 2002 006 524**

- **SMIALEK J L ET AL: "Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: A review" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 253, no. 1/2, 15 décembre 1994 (1994-12-15), pages 285-292, XP004012569 ISSN: 0040-6090**
- **SMIALEK J L: "OXIDATION RESISTANCE AND CRITICAL SULFUR CONTENT OF SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS" JOURNAL OF ENGINEERING FOR GAS TURBINES AND POWER, ASME, NEW YORK, NY, US, vol. 120, no. 2, avril 1998 (1998-04), pages 370-374, XP008016453 ISSN: 0742-4795 cité dans la demande**
- **LIU L ET AL: "Study of the effect of delta phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests" CORROSION SCIENCE, OXFORD, GB, vol. 47, no. 2, février 2005 (2005-02), pages 355-367, XP004655785 ISSN: 0010-938X**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

- SARIOGLU S ET AL: "The Effects of reactive element additions, sulfur removal and specimen thickness on the oxidation behaviour of alumina-forming Ni-and-Fe-Base alloys", MATERIALS SCIENCE F, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD- SWITZERLAND, CH, vol. 251-254, 1 May 1996 (1996-05-01), pages 405-412, XP009086234, ISSN: 0255-5476

Description

[0001] L'invention concerne la métallurgie des alliages à base nickel, et plus précisément les alliages utilisés pour fabriquer des composants de structure pour des réacteurs nucléaires ou pour des assemblages de combustible insérés dans lesdits réacteurs.

[0002] Certains composants des réacteurs nucléaires, tels que les échangeurs de chaleur, les broches de guides de grappe, les tuyauteries, la visserie et la boulonnerie servant à assurer la fixation des composants en acier utilisés pour réaliser les circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires à eau légère ou des réacteurs nucléaires à fluide caloporteur gaz ou sel fondu ou métal liquide, sont réalisés en alliages à base nickel, par exemple en différents types d'Inconel®. Ces composants doivent, à haute température et à haute pression, présenter une bonne résistance à l'oxydation, à la corrosion, au fluage et à des contraintes cycliques à la fois thermiques et mécaniques, et ce pendant des durées élevées (plusieurs dizaines d'années), et les alliages à base nickel sont bien adaptés à ces usages.

[0003] Les assemblages de combustible de réacteurs nucléaires à eau légère peuvent eux aussi avoir certains de leurs composants de structure réalisés en un alliage à base nickel, dont l'alliage 718 est un exemple privilégié. C'est, en particulier, le cas des ressorts de grille, fabriqués usuellement à partir de feuillets de tels alliages, et des ressorts de maintien réalisés soit à partir de demi-produits plats pour les ressorts à lames, soit à partir de fils pour les ressorts hélicoïdaux, et des éléments de visserie, fabriqués à partir de barres.

[0004] Les alliages à base nickel utilisables dans ces contextes ont pour composition générale, exprimée en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,10\%$; $Mn \leq 0,5\%$; $Si \leq 0,5\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0,1-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0,01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0,1-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration. Les éléments pour lesquels on ne fixe pas de valeur minimale peuvent être totalement absents, ou présents seulement à l'état de traces. On peut éventuellement trouver aussi, à faibles teneurs, d'autres éléments plus rarement utilisés, dans le but d'ajuster certaines propriétés mécaniques ou chimiques, et qui ne vont pas radicalement modifier le comportement de l'alliage du point de vue de la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement, qui, en milieu aqueux, se traduit par un phénomène de corrosion sous contrainte.

[0005] Typiquement, la composition de l'alliage 718, exemple particulier de tels alliages, est : $C \leq 0,08\%$; $Mn \leq 0,35\%$; $Si \leq 0,35\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni = 50-55\%$; $Cr = 17-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0,2-0,8\%$; $Mo = 2,8-3,3\%$; $Ti = 0,65-1,15\%$; $B \leq 0,006\%$; $Cu \leq 0,3\%$; $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$; le reste étant du fer et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration. Il peut aussi contenir quelques centaines de ppm de Mg.

[0006] Un problème dont l'importance va croissant dans l'exploitation des réacteurs renfermant de tels composants est la tenue desdits composants à la fissuration assistée par l'environnement. En effet, d'une part, on souhaite allonger autant que possible la durée des cycles d'exploitation des assemblages de combustible. Ainsi, il est souhaité de la porter de 12 mois, qui est la durée habituelle actuelle, à 18 mois, voire à 24 mois. D'autre part, les conditions propres du milieu primaire des réacteurs à eau légère (LWR en anglais) sont favorables au développement de la fissuration assistée par l'environnement. Il en est de même pour les réacteurs à fluide caloporteur gaz ou sel fondu ou métal liquide, du fait des très hautes températures atteintes qui exacerbent les phénomènes d'oxydation. L'expérience en réacteur à eau pressurisée a, en particulier, montré que des ruptures de ressorts de grille en alliage 718 pouvaient survenir en cours d'utilisation, du fait d'un processus de fissuration assistée par l'environnement, en l'occurrence de la corrosion sous contrainte (CSC). Des ruptures ou des fissurations de broches de guide de grappe en alliage X750, de tuyauteries de générateur de vapeur en alliage 600, de traversées de fond de cuve, de zones soudées, toutes ces pièces étant en alliages base nickel de différentes nuances, ont également été rencontrées.

[0007] Pour améliorer la fiabilité des composants en alliage à base nickel, notamment en alliage 718 il est donc nécessaire de trouver des moyens pour diminuer la sensibilité de ces composants à la fissuration assistée par l'environnement.

[0008] Jusqu'à présent, les solutions retenues ont relevé surtout de la bonne pratique industrielle ou de mesures palliatives.

[0009] Ainsi, on a proposé de modifier l'état de surface des éléments de structure, par voie mécanique (grenaillage, microbillage, sablage...) ou chimique (électro-polissage). Par exemple, le document JP-A-2000 053 492 enseigne de pratiquer sur un matériau coulé monocristallin en superalliage à base Ni l'enlèvement de la couche la plus superficielle du matériau, en procédant à une oxydation de ladite couche, puis à un polissage électrochimique. Après quoi, un traitement thermique à une température égale ou supérieure à la température de recristallisation est pratiqué. On supprime ainsi les contraintes résiduelles en surface du matériau qui le rendent sensible à la fissuration assistée par l'environnement. La surface est ensuite recouverte d'une couche céramique. Ce document enseigne d'appliquer cette méthode aux pales de turbines à gaz, mais la modification de l'état de surface du matériau pour en supprimer les contraintes résiduelles a aussi été pratiquée sur des tubes de générateurs de vapeur en alliages 600 et 690.

[0010] Une autre méthode consiste à appliquer un revêtement adapté sur les matériaux. Ainsi il est courant de pratiquer un nickelage des ressorts de grille en alliage 718 pour réduire le nombre de leurs ruptures en service. D'autres types

de revêtements, par exemple des traitements de surface par diffusion, sont également possibles. Ainsi, le document US-A-5 164 270 propose de réaliser une implantation de Nb et/ou de Zr sur la surface d'un alliage ferreux à 9-30% de Cr et de l'exposer à un mélange gazeux O_2/S . Cela serait aussi applicable à un alliage à base Ni.

[0011] Une autre solution consiste à réaliser des traitements thermiques globaux ou locaux à haute température (1100°C) sur les éléments de structure, provoquant des modifications de la microstructure du matériau. On exécute ainsi des traitements locaux sur les coudes de générateurs à vapeur en alliage 600. On a également cherché de cette façon à éliminer toute trace de phase δ dans l'alliage 718 (voir le document US-A-5 047 093).

[0012] Une autre solution consiste à modifier la composition chimique du matériau, de façon plus ou moins radicale, ce qui peut parfois conduire à la mise au point d'une nouvelle nuance d'alliage. On a ainsi remplacé l'alliage 600 par l'alliage 690 pour la fabrication de tubes de générateurs à vapeur. C'est une approche coûteuse en temps de recherche-développement, et elle ne conduit pas toujours à des résultats viables techniquement et/ou économiquement pour des applications industrielles.

[0013] Enfin, on a également joué non plus sur les matériaux eux-mêmes, mais sur la conception des structures, en diminuant le niveau de contraintes auxquelles elles sont soumises. Là encore, cette démarche est de toute façon coûteuse en temps de développement, et aboutit souvent à des échecs.

[0014] De manière générale, ces règles de bonne pratique tendent davantage à optimiser la tenue des structures au regard des sollicitations vues par celles-ci, plutôt qu'à améliorer durablement et définitivement les propriétés des matériaux et à se rapprocher de leurs caractéristiques intrinsèques.

[0015] Le document "The effects of reactive Element Additions, Sulfur Removal, and Specimen thickness on the Oxidation Behaviour of Alumina-Forming Ni- and Fe-Basis Alloys" de S.Sarioglu et al, Materials Science Forum Vols.251-254 (1997) pp.405-412 divulgue une étude des effets de la concentration de soufre, de l'épaisseur de l'échantillon, et des additions d'éléments réactifs pendant l'oxydation isotherme et cyclique d'alliages formeurs d'alumine qui comprennent les superalliages monocristallins à base de nickel, les alliages ferritiques Fe-Cr-Al et NiAl. La désulfuration par un recuit dans l'hydrogène diminue la formation de porosité interfaciale et peut améliorer la tenue en oxydation cyclique jusqu'à la rendre comparable à celle obtenue par addition d'éléments réactifs. De plus, l'article "Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys", J.L. Smialek et al.; Thin solid films 253 (1994), pp.285-292 divulgue une désulfuration efficace réalisée par recuit à l'hydrogène qui résulte en une excellente résistance à l'oxydation cyclique pour un certain nombre de superalliages avancés. Le but de l'invention est de proposer un moyen d'améliorer les performances et la fiabilité des composants de réacteurs nucléaires en alliage à base nickel soumis à des conditions susceptibles de favoriser l'apparition de fissuration assistée par l'environnement, quelle que soit leur conception, en particulier pour des cycles d'exploitation de longue durée. Ce moyen devrait également être un moyen de supprimer la sensibilité du matériau à la fissuration assistée par l'environnement, en n'interférant pas ou peu avec les autres caractéristiques du matériau.

[0016] A cet effet, l'invention selon la revendication 1 a pour objet un procédé de traitement thermique de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement d'un alliage à base Ni de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,10\%$; $Mn \leq 0,5\%$; $Si \leq 0,5\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0,1-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0,01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0,1-15\%$, $Nb = 0-10\%$, $Ta \leq 10\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, caractérisé en ce qu'on exécute un maintien dudit alliage à 950-1160°C, dans une atmosphère renfermant au moins 100ppm d'hydrogène mélangé à un gaz neutre ou dans de l'hydrogène pur.

[0017] Ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement peut être effectué entre 950 et 1010°C.

[0018] Ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement peut être effectué entre 1010 et 1160°C.

[0019] Ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement peut être effectué sur un demi-produit, destiné à subir ensuite un traitement visant à modifier sa structure métallurgique.

[0020] Ledit traitement peut être un traitement de recuit, de recristallisation, de mise en solution ou de durcissement, également appelé vieillissement.

[0021] Ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement peut être effectué sur un produit ne subissant plus ensuite de traitement visant à modifier sa structure métallurgique.

[0022] On peut procéder à un usinage et/ou à un polissage de l'alliage postérieurement à sa désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement.

[0023] Ledit traitement de désensibilisation peut être effectué en présence d'un composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage.

[0024] Ledit composé est un métal tel que Al, Zr, Ti, Hf, ou un alliage renfermant au moins un de ces métaux, ou un élément ou un composé d'éléments tels que Mg, Ca.

[0025] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, l'alliage à base Ni peut être enveloppé dans un feuillard dudit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande affinité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.

[0026] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni peut être placé dans un boîtier comportant une ou des parois en ledit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.

[0027] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni peut être placé dans une poudre en ledit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.

[0028] L'alliage peut avoir la composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,08\%$; $Mn \leq 0,35\%$; $Si \leq 0,35\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni = 50-55\%$; $Cr = 17-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0,2-0,8\%$; $Mo = 2,8-3,3\%$; $Ti = 0,65-1,15\%$; $B \leq 0,006\%$; $Cu \leq 0,3\%$; $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

[0029] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce en un alliage à base nickel de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,10\%$; $Mn \leq 0,5\%$; $Si \leq 0,5\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0,1-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0,01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0,1-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, caractérisé en ce qu'il comporte un traitement thermique de désensibilisation de l'alliage à la fissuration assistée par l'environnement du type précédent.

[0030] L'invention selon la revendication 15 a également pour objet une pièce réalisée en un alliage à base nickel, caractérisée en ce que ledit alliage a subi un traitement thermique de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement du type précédent.

[0031] Ladite pièce peut être un élément de structure d'assemblage de combustible de réacteur nucléaire.

[0032] Ladite pièce peut alors être un ressort de grille ou de système de maintien, ou une vis.

[0033] Ladite pièce peut alors être réalisée en un alliage à base nickel de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,08\%$; $Mn \leq 0,35\%$; $Si \leq 0,35\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni = 50-55\%$; $Cr = 17-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0,2-0,8\%$; $Mo = 2,8-3,3\%$; $Ti = 0,65-1,15\%$; $B \leq 0,006\%$; $Cu \leq 0,3\%$; $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

[0034] Ladite pièce peut être un élément des circuits de refroidissement d'un réacteur nucléaire.

[0035] Ladite pièce peut alors être une tuyauterie, ou une broche de guide de grappe, ou un ressort, ou un échangeur de chaleur, ou une vis, ou un boulon, ou tout autre composant en alliage à base nickel en contact avec le fluide caloporteur.

[0036] Ladite pièce peut être un demi-produit à partir duquel on pourra réaliser des pièces par un procédé de mise en forme, ou par usinage, ou par découpe.

[0037] Ladite pièce peut alors être une tôle, ou un feuillard, ou un fil, ou une barre ou une ébauche.

[0038] Comme on l'aura compris, l'invention repose d'abord sur le développement d'un traitement thermique du matériau, réalisé sous hydrogène ou sous une atmosphère hydrogénée, dans ce dernier cas généralement en présence d'un réducteur puissant. Ce traitement conduit à une désensibilisation durable de l'alliage vis-à-vis de la fissuration assistée par l'environnement, par un mécanisme que l'on va expliquer.

[0039] Ce traitement de désensibilisation ne se substitue pas aux éventuels traitements thermiques classiquement appliqués par l'homme du métier pour obtenir les caractéristiques mécaniques recherchées, mais peut s'y ajouter.

[0040] Il a été constaté qu'après un traitement de maintien isotherme à 980°C pendant 100h dans un mélange gazeux Ar-H₂ (5%) d'une éprouvette prélevée dans un feuillard d'alliage 718 le matériau ainsi obtenu voyait sa sensibilité à la rupture intergranulaire fragile par fissuration assistée par l'environnement significativement réduite, et même annulée après un polissage de l'extrême surface de l'éprouvette.

[0041] Cette constatation a mis les inventeurs sur la voie d'une adaptation de la composition de l'alliage 718 et des matériaux voisins, par réduction de la teneur en carbone, oxygène et azote au moins au voisinage de la surface des pièces. Ils ont pu ainsi diminuer radicalement leur sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement et à la fissuration intergranulaire à haute température ($> 350^\circ\text{C}$), et les rendre ainsi très bien adaptés à la constitution d'éléments de structure d'assemblages de combustible, ou des circuits de refroidissement, destinés à travailler dans des conditions où, normalement, la fissuration assistée par l'environnement est susceptible d'être un problème. C'est en particulier le cas des réacteurs à eau pressurisée (REP). Mais l'invention est également applicable aux réacteurs à eau bouillante (REB), et aux réacteurs refroidis par gaz ou par sel fondu ou métal liquide, ainsi qu'à d'autres appareils utilisant des éléments de structure en alliage base nickel fonctionnant dans des conditions oxydantes, à moyennes (200-500°C) et hautes (500-1200°C) températures en milieu liquide ou gazeux.

[0042] Toutefois, le traitement de désensibilisation doit, si la température de désensibilisation conduit à une microstructure mal adaptée à l'application, être complété par d'autres traitements thermiques et/ou thermomécaniques, visant à restituer à l'alliage une structure et des propriétés mécaniques le rendant optimalement adapté aux utilisations envisagées.

[0043] Le mécanisme le plus probable permettant d'expliquer la fissuration des alliages à base Ni par fissuration assistée par l'environnement dans un milieu aqueux, par exemple le fluide primaire d'un réacteur à eau légère, est le suivant. Il repose sur la diffusion intergranulaire d'atomes d'oxygène issus de la dissociation de l'eau constituant le fluide primaire. Il peut alors se produire au niveau des joints de grains plusieurs mécanismes qui vont dégrader leur résistance mécanique, à savoir :

- la formation de CO et de CO₂ par oxydation du carbone ;
- la formation d'un ou plusieurs oxydes fragilisants tels que Cr₂O₃ ;
- une fragilisation intrinsèque des joints de grains par l'oxygène ;
- un relâchement de soufre, très fragilisant lui aussi, par réaction de l'oxygène avec les précipités contenant du soufre, ceux-ci résultant de l'élaboration en tant qu'impuretés.

[0044] Un mécanisme similaire existe pour les autres fluides caloporteurs. Dans ce cas les atomes d'oxygène proviennent des impuretés présentes dans le milieu environnant voire du matériau lui-même, la moindre quantité d'oxygène étant compensée par la température plus élevée de fonctionnement du composant en alliage base nickel.

[0045] Des études antérieures (article « Oxidation Resistance and critical sulfur content of single crystal superalloys, J.L. Smialek, International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition, Birmingham, 10-13.06.1996) ont montré qu'une exposition prolongée (8 à 100h) à haute température (1200-1300°C) dans une atmosphère hydrogénée permettait de désulfurer la surface d'un alliage à base Ni monocristallin par évaporation de H₂S. On vise ainsi à réduire les problèmes d'écaillage du matériau. Ce procédé ne peut, toutefois, être transposé tel quel à tout superalliage à base Ni non monocristallin. En effet, dans ce cas, les températures élevées provoqueraient une croissance des grains et des modifications de la structure cristalline qui ne sont pas forcément souhaitées.

[0046] Les inventeurs ont donc réalisé un premier essai de traitement d'une éprouvette issue d'un feuillard de composition C = 0,016% ; Ni = 53,7% ; B = 0,0009% ; Mn = 0,11% ; Mg = 0,0087% ; Mo = 2,88% ; Fe = 18,03% ; Si = 0,12% ; Al = 0,54% ; Co = 0,04% ; P = 0,005% ; Cu = 0,03% ; S = 0,00034% ; Ti = 1,04% ; Cr = 18,1% ; Nb + Ta = 5,15% sous un flux de mélange Ar-H₂(5%), avec une poudre NiCoCrAlYTa recouvrant l'échantillon pour diminuer la pression partielle d'oxygène. On a réalisé successivement :

- un traitement à 980°C pendant 100h ; cette température permet de limiter le grossissement des grains, mais elle provoque la précipitation d'une phase δ qui, habituellement est considérée comme indésirable lorsqu'on veut éviter la fissuration assistée par l'environnement ;
- une remise en solution de la phase δ par un séjour à 1080°C pendant 1h, qui provoque également une croissance des grains ;
- un durcissement (vieillissement) à 720°C pendant 8h ou à 620°C pendant 8h.

[0047] Après le traitement, une odeur de H₂S s'est dégagée du four. Cependant des analyses fines par spectrométrie de masse à décharge lumineuse n'ont pas montré de baisse significative de la teneur en soufre, mais, en revanche, une réduction très forte des teneurs en éléments carbone, azote et, surtout, oxygène.

[0048] Un essai de traction à 650°C sous air, avec une vitesse de traction de 10⁻³ s⁻¹ montre un faciès de rupture de l'éprouvette avec quelques amorces de rupture intergranulaire, mais en quantité significativement plus faible que sur des échantillons de référence non traités.

[0049] Un polissage sur 15 μ m de chaque face d'une éprouvette identique à la précédente permet d'obtenir un faciès de rupture totalement ductile et transgranulaire, grâce à l'élimination de la zone de surface non totalement désensibilisée.

[0050] Le polissage est une opération facultative. Son introduction dans le processus de désensibilisation permet de réduire la durée du traitement thermique.

[0051] En revanche, une éprouvette traitée dans les conditions précédentes, mise à part l'absence de H₂ dans l'atmosphère de traitement, puis polie, présentait toujours un faciès de rupture intergranulaire.

[0052] Les avantages du traitement proviennent vraisemblablement du caractère fortement réducteur de l'atmosphère du traitement thermique, qui :

- entraîne un dégazage de l'oxygène, du carbone et de l'azote présents dans l'alliage, et plus particulièrement aux joints de grains ;
- empêche une oxydation de la surface des échantillons.

[0053] Cette suppression de la fragilité aux joints de grains est favorable à une désensibilisation des matériaux à la fissuration assistée par l'environnement.

[0054] On a alors effectué un programme d'essais visant à confirmer les bons résultats précédents et à déterminer la gamme des traitements convenables.

[0055] Les échantillons étaient des feuillards d'épaisseur 0,27mm dont la forte sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement était connue (ruptures constatées lors d'utilisation en réacteur).

[0056] La température de traitement thermique pour la désensibilisation était de 990°C $\pm$ 10°C, pour éviter un grossissement du grain austénitique et limiter la précipitation de phase δ .

[0057] L'atmosphère de traitement était Ar-H₂ (5%).

[0058] Les échantillons étaient enveloppés dans une feuille d'alliage FeCrAlY de composition : Al = 5% ; C = 0,02% ;

EP 2 126 152 B1

Cr = 22% ; Mn = 0,2% ; Si = 0,3% ; Y = 0,1 % ; Zr = 0,1% ; Fe = le reste.

[0059] La durée du traitement de désensibilisation est allée jusqu'à 100h.

[0060] La qualité de la désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement a été déterminée :

- 5 - par des essais de traction sous air à 650°C à une vitesse de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} , les résultats en terme de mode de rupture étant considérés comme représentatifs de ceux qui seraient obtenus dans des conditions hautes températures en milieu gaz ou sel fondu ou métal liquide;
- par des essais de traction lente (vitesse de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) à 350°C en milieu primaire REP (eau pure désaérée présentant un pH à 25°C égal à 6,4, contenant 2ppm de lithium ajouté sous forme de lithine et 1200ppm de bore ajouté sous forme d'acide borique, et une pression partielle d'hydrogène réglée à 0.5bar avec des teneurs en F^- , Cl^- et SO_4^{2-} inférieures à 30ppb, effectués sur des éprouvettes en V d'une forme simulant au plus près la géométrie des pieds de ressorts de grille, qui sont les zones les plus sensibles à la fissuration assistée par l'environnement ;
- et par des essais de compression lente de ressorts de grille après désensibilisation.

15 **[0061]** Les éprouvettes en alliage 718 testées, de section $2 \times 0,27\text{mm}^2$ ou $3 \times 0,27\text{mm}^2$, avaient pour composition : C = 0,016% ; Ni = 53,7% ; B = 0,0009% ; Mn = 0,11% ; Mg = 0,0087% ; Mo = 2,88% ; Fe = 18,03% ; Si = 0,12% ; Al = 0,54% ; Co = 0,04% ; P = 0,005% ; Cu = 0,03% ; S = 0,00034% ; Ti = 1,04% ; Cr = 18,1% ; Nb + Ta = 5,15%.

20 **[0062]** Elles ont subi un traitement thermique de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement par séjour à 980°C sous une atmosphère Ar - H_2 (5%) pendant une durée de 0h30 à 100h selon les essais, suivi par un vieillissement sous la même atmosphère ou sous vide à 720°C pendant 8h, puis à 620°C pendant 8h, conformément aux traitements de vieillissement habituellement appliqués aux produits concernés. Pour deux essais de référence, la désensibilisation à 980°C n'a pas été effectuée. Pour un essai, l'enrobage de l'échantillon dans une feuille de FeCrAlY a été remplacé par l'introduction de l'éprouvette dans un boîtier en FeCrAlY.

25 **[0063]** A la suite de ce traitement, on a examiné le faciès de rupture, afin de déterminer s'il était intergranulaire (IG), transgranulaire (TG) ou mixte (IG+TG).

[0064] Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Conditions de traitement des échantillons des essais de traction à 650°C dans l'air et à 350°C dans le milieu primaire REP - résultats des essais.

Essai	Traitement	Atmosphère	Type de rupture
1	720°C/8h+620°C/8h	vide	Mixte
2	720°C/8h+620°C/8h puis polissage	vide	Mixte
3	980°C/100h+1080°C/1h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	TG
4	980°C/96h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	TG
5	980°C/48h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	TG
6	980°C/48h+720°C/8h+620°C/8h, boîtier FeCrAlY	Ar- H_2	TG
7	980°C/48h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	TG
8	980°C/39h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	TG ou mixte
9	980°C/36h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	TG ou mixte
10	980°C/33h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	Mixte
11	980°C/30h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	Mixte
12	980°C/27h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	Mixte
13	990°C/24h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	Mixte
14	980°C/24h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2	Mixte
15	980°C/21h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	Mixte
16	980°C/18h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	Mixte
17	980°C/15h+720°C/8h+620°C/8h	Ar- H_2 /vide	Mixte

EP 2 126 152 B1

(suite)

Essai	Traitement	Atmosphère	Type de rupture
18	980°C/12h+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂	Mixte
19	980°C/9h+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂ /vide	Mixte
20	980°C/6h+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂ /vide	Mixte
21	980°C/3h+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂ /vide	Mixte
22	980°C/1h+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂ /vide	Mixte
23	980°C/0h30+720°C/8h+620°C/8h	Ar-H ₂ /vide	Mixte

[0065] Les modes de rupture ont été identiques pour les deux conditions d'essai.

[0066] Les éprouvettes 1 et 2, qui n'ont pas subi de traitement de désensibilisation, présentent un faciès de rupture mixte intergranulaire fragile et transgranulaire ductile.

[0067] Les éprouvettes 3 à 23 qui ont subi un tel traitement présentent :

- soit un faciès de rupture mixte intergranulaire fragile et transgranulaire ductile,
- soit un faciès de rupture purement transgranulaire ductile.

[0068] Le caractère transgranulaire ductile des faciès est d'autant plus marqué que le traitement de désensibilisation a été long. A partir de 36h, on trouve des faciès purement transgranulaires, et les faciès deviennent systématiquement purement transgranulaires au-delà de 39h de traitement. Pour des durées de traitement de 36 à 39 h, on se trouve donc à la limite de la désensibilisation totale des échantillons, et l'obtention d'une désensibilisation partielle ou totale est, dans ce cas, dépendante de la variabilité des conditions de traitement, telles que la température.

[0069] Un traitement de désensibilisation à 980°C pendant au moins 40h est donc pleinement efficace sur ces feuillards pour obtenir dans tous les cas une désensibilisation totale du matériau à la fissuration assistée par l'environnement dans l'air à 650°C.

[0070] Concernant les effets du traitement thermique de désensibilisation sur la microstructure du matériau, on peut dire ce qui suit.

[0071] Lorsqu'un alliage 718 est traité à 850-1010°C, on assiste à la précipitation d'une phase δ dont la quantité dépend de la température et du temps de traitement. La vitesse de chauffage a également une influence importante sur la quantité de phase δ présente, particulièrement aux températures élevées, supérieures à 950°C. Pour les vitesses de chauffage les plus faibles, la phase δ peut se former pendant le chauffage. Donc, en fonction de la température de maintien, la fraction volumique de phase δ tend à augmenter si la température est basse, ou à diminuer puis à se stabiliser si la température est dans le haut de la fourchette admissible.

[0072] Au-delà de environ 1010°C (température de solvus de la phase δ , qui peut varier de quelques degrés en fonction de la composition exacte de l'alliage), la croissance des grains s'accroît considérablement, rendant la microstructure moins bien adaptée pour les applications privilégiées de l'invention.

[0073] En revanche, entre 980 et 1000°C, pour un temps de maintien suffisant et pour toutes les compositions possibles d'un alliage 718, on peut éliminer les petites particules intergranulaires de phase δ et sphéroïdiser les précipités non solubles.

[0074] On a également vérifié que l'atmosphère de traitement avait une importance capitale sur la réussite du traitement de désensibilisation, en réalisant des essais comparatifs sur des échantillons ayant subi un traitement de 96h à 980°C soit en atmosphère Ar-H₂ (5%), soit sous vide. Il est nettement apparu que les échantillons ayant été traités sous vide se rompaient avec un faciès de rupture intergranulaire fragile lors d'un essai de traction, alors que ceux ayant été traités sous atmosphère hydrogénée avaient un faciès de rupture transgranulaire ductile. La présence d'une atmosphère hydrogénée, renfermant au moins 100ppm de H₂ mélangé à un gaz neutre tel que Ar, ou de H₂ pur, est donc bien essentielle dans le cadre de l'invention.

[0075] Concernant le traitement de vieillissement qui suit la désensibilisation dans le cas de certaines applications privilégiées de l'invention comme les ressorts de grille d'assemblages de combustible, il est habituellement conseillé de ne pas effectuer de tels traitements à une température supérieure ou égale à 760°C. A partir de cette température, on observe la précipitation de phase δ sous forme de films ou de cordons aux joints de grains et un déficit de précipités γ' et γ'' à ces mêmes endroits. En conséquence, lors de tests en autoclave (350°C) représentatifs des conditions primaires d'un REP, on observe souvent une fissuration des échantillons soumis à une contrainte supérieure ou égale à la limite d'élasticité de l'alliage. Selon les conceptions habituelles, la phase δ formée en excès à relativement basse température serait davantage dommageable pour la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement que la phase δ formée

à relativement haute température (plus de 950°C) lors du traitement de désensibilisation.

[0076] En fait, les expériences réalisées par les inventeurs montrent que lorsqu'un traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement (980°C, 40h) est réalisé avant le vieillissement (de 740 à 780°C, 8h, puis refroidissement dans le four), la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement est supprimée de toute façon, et les vieillissements ainsi effectués n'ont, dans cette gamme de traitements, pas d'influence différenciée sur la fissuration assistée par l'environnement. Ils jouent simplement leur rôle habituel de réglage des propriétés mécaniques du matériau. Dans le cas présent, ils augmentent sa limite d'élasticité.

[0077] Une condition indispensable à la désensibilisation de l'alliage est que l'atmosphère de traitement thermique ne soit pas oxydante, et, plus encore, l'atmosphère doit permettre la réduction de la couche d'oxyde généralement naturellement présente en surface du matériau. A moins que l'on n'utilise une atmosphère d'hydrogène pur, il est très préférable de réaliser le traitement de désensibilisation en présence d'un composé qui capte l'oxygène présent avec plus d'avidité que la pièce à traiter.

[0078] A cet effet, un métal ou autre composé très avide d'oxygène, tel que Al, Ti, Hf, Zr, ou un alliage renfermant au moins un tel métal à une forte teneur, ou un élément ou un composé d'éléments tels que Mg, Ca peuvent être utilisés.

[0079] Il est possible de recouvrir la surface de la pièce avec une poudre de cet alliage, il existe alors un risque d'assister à un frittage de la poudre et à la pollution de la surface de la pièce, surtout lors des traitements les plus longs, ce qui rend difficile la récupération de la pièce. Toutefois, ce procédé a été testé avec succès dans le cadre de ce développement.

[0080] On peut donc préférer utiliser deux autres techniques qui s'avèrent efficaces et ne comportent pas les risques présentés par l'emploi de poudre.

[0081] Une première technique consiste à envelopper la pièce dans un feillard ayant la composition du métal ou de l'alliage jouant le rôle de piège à oxygène.

[0082] Une deuxième technique consiste à placer la pièce dans un boîtier comportant une ou des parois en ce métal ou en cet alliage.

[0083] Comme exemple privilégié, mais non exclusif, d'un tel alliage, on peut citer l'alliage FeCrAlY utilisé lors des essais de désensibilisation décrits ci-dessus. Ce matériau, utilisé comme constituant de pots catalytiques pour l'industrie automobile, ou comme constituant de pièces pour machines-outils ou de résistances électriques, est couramment disponible sur le marché et s'avère très efficace.

[0084] On a également réalisé des essais destinés à tester la sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement de ressorts de grilles réalisés en un alliage 718 de même composition que les éprouvettes de traction précitées. Ils ont été testés à 350°C en milieu primaire REP avec une vitesse de déplacement de 10^{-7} s⁻¹ et un déplacement imposé adapté aux conceptions testées.

[0085] Sur les ressorts qui n'ont subi qu'un traitement de vieillissement, sans désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement préalable, on a constaté un multi-amorçage de rupture sur trois des quatre pieds du ressort, avec un faciès de rupture intergranulaire.

[0086] L'exécution, préalablement au vieillissement, d'un traitement de désensibilisation de 30h à 990°C en atmosphère Ar-H₂ 5%, a apporté une amélioration, dans la mesure où les fissures amorçant les ruptures intergranulaires n'ont été constatées que sur un seul pied et étaient moins nombreuses qu'en l'absence de traitement. Mais la désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement n'était donc pas totale.

[0087] En revanche, les ressorts dont le traitement de désensibilisation a duré 42h à 990°C ne présentaient pas d'amorçages de ruptures intergranulaires. Ils étaient donc totalement désensibilisés à la fissuration assistée par l'environnement, ce qui confirmait les résultats expérimentaux précédents acquis sur éprouvettes.

[0088] D'autres essais ont été effectués sur des éprouvettes d'alliage 718 de composition très voisine de celles précédemment citées, mais dont l'expérience montrait qu'elles avaient une moindre sensibilité à la fissuration assistée par l'environnement, avant désensibilisation, que les précédentes, probablement à cause de différences entre les quantités d'interstitiels (C, N et O) présents dans les divers lots de feillards.

[0089] Dans certains cas, il s'est avéré que l'on pouvait obtenir une désensibilisation totale à la fissuration assistée par l'environnement au bout de 15h de traitement à 990°C $\pm$ 10°C. Une désensibilisation très significative, mais pas toujours totale, pouvait, dans tous les cas, être obtenue après 30h de traitement à 990°C $\pm$ 10°C. A partir de 40h de traitement, la désensibilisation totale à la fissuration assistée par l'environnement, aussi bien dans l'air à 650°C qu'en milieu primaire REP à 350°C, était systématique.

[0090] Dans ces conditions, on propose comme conditions de traitement conformes à l'invention, de réaliser la désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement d'un alliage à base nickel en général, de composition C $\leq$ 0,10% ; Mn $\leq$ 0,5% ; Si $\leq$ 0,5% ; P $\leq$ 0,015% ; S $\leq$ 0,015% ; Ni $\geq$ 40% ; Cr = 12-40% ; Co $\leq$ 10% ; Al $\leq$ 5% ; Mo = 0,1-15% ; Ti $\leq$ 5% ; B $\leq$ 0,01% ; Cu $\leq$ 5% ; W = 0,1-15%, Nb = 0-10%, Ta $\leq$ 10% ; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, et dont l'alliage 718 est un exemple privilégié mais non exclusif, au moyen du traitement thermique suivant.

[0091] L'atmosphère est constituée soit d'hydrogène pur, soit d'un gaz neutre, tel que l'argon, mélangé à au moins

100ppm d'hydrogène, l'absence d'oxygène étant de préférence garantie par la présence dans l'environnement de la pièce à traiter d'un composé présentant une plus grande affinité pour l'oxygène que ledit alliage à base Ni. Ledit composé peut être un métal tel que Al, Zr, Ti, Hf ou un alliage renfermant au moins un de ces métaux, tel qu'un alliage FeCrAlY, ou un élément ou un composé d'un ou plusieurs éléments tels que Mg ou Ca...

[0092] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, l'alliage à base Ni peut être enveloppé dans un feuillard dudit composé présentant une plus grande affinité pour l'oxygène, le carbone et l'azote que ledit alliage à base Ni.

[0093] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni peut être placé dans un boîtier comportant une ou des parois réalisées avec ledit composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage à base Ni.

[0094] Au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni peut être plongé dans une poudre dudit composé présentant une plus grande affinité pour l'oxygène que ledit alliage à base Ni.

[0095] Les conditions précises de durée minimale et de température de traitement dépendent de la géométrie des produits et demi-produits à désensibiliser, ainsi que de la qualité de la désensibilisation qui est recherchée.

[0096] La température du traitement thermique de désensibilisation peut se situer entre 950 et 1160°C. On choisira généralement l'une des deux gammes 950-1010°C et 1010-1160°C.

La durée dudit traitement thermique de désensibilisation peut être déterminée en utilisant des formulations empiriques déduites de l'expérience. Par exemple, pour un feuillard d'épaisseur 0.3 mm et traité à 980-1000°C, la formulation suivante permet de déterminer la durée minimale de traitement nécessaire pour obtenir un produit totalement désensibilisé :

- t (en heures) = $3.4 \times (F\%)$ si la fragilité initiale F est comprise entre 0 et 10%
- t (en heures) = $0.2 \times (F\%)$ si la fragilité initiale F est comprise entre 10 et 50%

[0097] La fragilité F du matériau est ici définie comme étant le rapport de la longueur cumulée des zones à fissuration intergranulaire et de la longueur totale du périmètre du faciès de rupture, lors d'un essai réalisé en milieu représentatif des conditions de fonctionnement du composant.

[0098] Le choix de la gamme de températures du traitement (gamme 950-1010°C ou gamme 1010-1160°C) dépend essentiellement de la phase d'élaboration du matériau sur lequel ce traitement est réalisé et des exigences requises sur la microstructure en fin de traitement.

[0099] Le traitement à plus haute température est, de préférence, réalisé au stade du demi-produit, les traitements ultérieurs de la gamme d'élaboration permettant de régénérer la microstructure du matériau si celle-ci a été défavorablement affectée par la désensibilisation.

[0100] Le traitement à plus basse température est, de préférence, réalisé au stade du produit fini, et constitue donc la dernière étape de l'élaboration, la taille de grain n'étant alors généralement pas notablement influencée par le traitement de désensibilisation.

[0101] Ce choix n'est cependant pas limitatif : le traitement à haute température peut être réalisé sur produit fini lorsqu'aucune exigence de microstructure n'est imposée, comme par exemple sur les broches de guide de grappe. De même, le traitement à plus basse température peut être réalisé sur demi-produit, un traitement plus long qu'à plus haute température étant, dans ce cas, nécessaire pour obtenir une désensibilisation totale, toutes choses étant égales par ailleurs.

[0102] On peut, cependant, désirer réduire la durée du traitement thermique, notamment lorsque celui-ci est réalisé au stade du demi-produit. Le demi-produit ainsi obtenu sera encore, en fin de traitement, légèrement sensible à la fissuration assistée par l'environnement en surface, du fait des effets de bord qui conduisent à une concentration des éléments sensibilisants à l'interface métal / atmosphère de traitement. Dans ce cas, pour obtenir un produit totalement désensibilisé, le traitement thermique est complété par une opération d'élimination de la couche superficielle non totalement désensibilisée.

[0103] L'élimination de la couche superficielle peut-être réalisée par usinage et/ou polissage chimique, électrochimique ou mécanique.

[0104] Le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, dudit alliage à base Ni peut être suivi, si nécessaire, de traitements thermiques de recuit, de recristallisation, de mise en solution ou de durcissement (également appelés traitements de vieillissement) classiquement appliqués par l'homme du métier au cours de l'élaboration des demi-produits et produits en alliages à base nickel pour faciliter les opérations de fabrication ultérieures et obtenir in fine la microstructure et les caractéristiques mécaniques nécessaires au bon comportement en service des composants. Une condition indispensable est que ces éventuels traitements thermiques soient réalisés en atmosphère non oxydante pour éviter de resensibiliser le matériau à la fissuration assistée par l'environnement.

[0105] L'invention permet d'obtenir des pièces et demi-produits dont on va donner une liste non exhaustive.

- [0106] Une pièce ainsi réalisée peut être un élément de structure d'assemblage de combustible de réacteur nucléaire.
- [0107] Ladite pièce peut alors être un ressort de grille ou de système de maintien, ou une vis.
- [0108] Ladite pièce peut être un élément des circuits de refroidissements d'un réacteur nucléaire.
- [0109] Ladite pièce peut alors être une tuyauterie, une broche de guide de grappe, un ressort, un échangeur de chaleur, une vis ou un boulon, ou tout autre composant en alliage à base nickel en contact avec le fluide caloporteur.
- [0110] Un demi-produit peut être une tôle, un feuillard, un fil, une barre ou bien encore une ébauche obtenue, par exemple, par forgeage, estampage, moulage ou bien encore par frittage, à partir desquels on pourra réaliser des pièces par divers procédés classiques de mise en forme, ou usinage, ou découpe.
- [0111] L'alliage 718 ainsi traité, en particulier, trouve une application privilégiée dans la fabrication de ressorts de grilles et de composants de ressorts de système de maintien pour assemblages de combustible de réacteurs nucléaires, mais peut être utilisé pour constituer d'autres pièces dont l'usage est compatible avec ses propriétés mécaniques et qui seraient destinées à être exposées en service à un environnement favorable au développement de fissuration assistée par l'environnement.

Revendications

1. Procédé de traitement thermique de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement d'un alliage à base Ni de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,10\%$; $Mn \leq 0,5\%$; $Si \leq 0,5\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0,1-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0,01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0,1-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, **caractérisé en ce qu'on exécute un maintien dudit alliage à 950-1160°C**, dans une atmosphère renfermant au moins 100ppm d'hydrogène mélangé à un gaz neutre ou dans de l'hydrogène pur, ladite désensibilisation se traduisant par le fait qu'on observe, après un essai de traction sous air à 650°C à une vitesse de $10^{-3}s^{-1}$, un faciès de rupture mixte transgranulaire fragile et transgranulaire ductile, ou un faciès de rupture purement transgranulaire ductile.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement est effectué entre 950 et 1010°C.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement est effectué entre 1010 et 1160°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement est effectué sur un demi-produit, destiné à subir ensuite un traitement visant à modifier sa structure métallurgique.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ledit traitement est un traitement de recuit, de recristallisation, de mise en solution ou de durcissement, réalisé en atmosphère non oxydante.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement est effectué sur un produit ne subissant plus ensuite de traitement visant à modifier sa structure métallurgique.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on procède à un usinage et/ou à un polissage de l'alliage postérieurement à sa désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement.**
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit traitement de désensibilisation est effectué en présence d'un composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** ledit composé est un métal tel que Al, Zr, Ti, Hf, ou un alliage renfermant au moins un de ces métaux ou un élément ou un composé d'éléments tels que Mg, Ca.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que**, au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, l'alliage à base Ni est enveloppé dans un feuillard dudit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande affinité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.
11. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni est placé dans un boîtier comportant une ou des

parois en ledit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.

12. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** au moins pendant le traitement de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement, ledit alliage à base Ni est placé dans une poudre en ledit métal ou alliage ou composé présentant une plus grande avidité pour l'oxygène que ledit alliage base Ni.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** l'alliage a la composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,08\%$; $Mn \leq 0,35\%$; $Si \leq 0,35\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni = 50-55\%$; $Cr = 17-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0,2-0,8\%$; $Mo = 2,8-3,3\%$; $Ti = 0,65-1,15\%$; $B \leq 0,006\%$; $Cu \leq 0,3\%$; $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

14. Procédé de fabrication d'une pièce en un alliage à base nickel de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,10\%$; $Mn \leq 0,5\%$; $Si \leq 0,5\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0,1-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0,01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0,1-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration, **caractérisé en ce qu'il** comporte un traitement thermique de désensibilisation de l'alliage à la fissuration assistée par l'environnement selon l'une des revendications 1 à 12.

15. Pièce réalisée en un alliage à base nickel, **caractérisée en ce que** ledit alliage a subi un traitement thermique de désensibilisation à la fissuration assistée par l'environnement selon l'une des revendications 1 à 13, ladite désensibilisation se traduisant par le fait qu'on observe, après un essai de traction sous air à $650^{\circ}C$ à une vitesse de $10^{-3}s^{-1}$, un faciès de rupture mixte transgranulaire fragile et transgranulaire ductile, ou un faciès de rupture purement transgranulaire ductile.

16. Pièce selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** ladite pièce est un élément de structure d'assemblage de combustible de réacteur nucléaire.

17. Pièce selon la revendication 16, **caractérisée en ce que** ladite pièce est un ressort de grille ou de système de maintien, ou une vis.

18. Pièce selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisée en ce qu'elle** est réalisée en un alliage à base nickel de composition, en pourcentages pondéraux : $C \leq 0,08\%$; $Mn \leq 0,35\%$; $Si \leq 0,35\%$; $P \leq 0,015\%$; $S \leq 0,015\%$; $Ni = 50-55\%$; $Cr = 17-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0,2-0,8\%$; $Mo = 2,8-3,3\%$; $Ti = 0,65-1,15\%$; $B \leq 0,006\%$; $Cu \leq 0,3\%$; $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$; le reste étant du Fe, et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

19. Pièce selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** ladite pièce est un élément des circuits de refroidissement d'un réacteur nucléaire.

20. Pièce selon la revendication 19, **caractérisée en ce que** ladite pièce est une tuyauterie, ou une broche de guide de grappe, ou un ressort, ou un échangeur de chaleur, ou un vis, ou un boulon, ou tout autre composant en alliage à base nickel en contact avec le fluide caloporteur.

21. Pièce selon la revendication 15, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'un demi-produit à partir duquel on pourra réaliser des pièces par un procédé de mise en forme, ou par usinage, ou par découpe.

22. Pièce selon la revendication 21, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'une tôle, ou d'un feuillard, ou d'un fil, ou d'une barre, ou d'une ébauche.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wärmebehandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung einer Legierung basierend auf Ni der Zusammensetzung in Gewichtsprozent: $C \leq 0,10\%$, $Mn \leq 0,5\%$, $Si \leq 0,5\%$, $P \leq 0,015\%$, $S \leq 0,015\%$, $Ni \geq 40\%$, $Cr = 12-40\%$, $Co \leq 10\%$, $Al \leq 5\%$, $Mo = 0,1-15\%$, $Ti \leq 5\%$, $B \leq 0,01\%$, $Cu \leq 5\%$, $W = 0,1-15\%$, $Nb = 0-10\%$, $Ta \leq 10\%$, der Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen, die aus der Erstellung resultieren, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Halten besagter Legierung durchgeführt wird bei $950-1160^{\circ}C$ in einer Atmosphäre, die wenigstens 100ppm Wasserstoff gemischt mit einem neutralen Gas enthält oder in reinem Wasserstoff, wobei sich besagtes Desensibilisieren durch die Tatsache äußert, dass man nach einer Zugprüfung an Luft bei $650^{\circ}C$

°C bei einer Geschwindigkeit von 10^{-3}s^{-1} eine gemischt transgranulare, spröde und transgranulare, duktile Bruchfläche oder eine rein transgranulare, duktile Bruchfläche beobachtet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Behandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung zwischen 950 und 1010 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Behandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung zwischen 1010 und 1160 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Behandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung auf einem Halbzeug durchgeführt wird, das dazu bestimmt ist, nachfolgend ein Behandeln zu erfahren, das darauf abzielt, seine metallurgische Struktur zu verändern.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Behandeln ein Glühbehandeln, Rekristallisationsbehandeln, Lösungsbehandeln oder Härtebehandeln ist, welches in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre realisiert wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Behandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung auf einem Erzeugnis durchgeführt wird, das nachfolgend kein Behandeln mehr erfährt, das darauf abzielt, seine metallurgische Struktur zu verändern.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Bearbeiten und/oder ein Polieren der Legierung nach ihrem Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung vornimmt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Behandeln zum Desensibilisieren in Anwesenheit einer Verbindung, die eine größere Gier nach Sauerstoff wie besagte Legierung zeigt, durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagte Verbindung ein Metall wie Al, Zr, Ti, Hf oder eine Legierung, die wenigstens eines dieser Metalle oder ein Element oder eine Verbindung von Elementen wie Mg, Ca enthält, ist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens während des Behandelns zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung die Legierung basierend auf Ni in ein Band des besagten Metalls oder der besagten Legierung oder Verbindung, die eine größere Sauerstoffaffinität als besagte Legierung basierend auf Ni zeigt, eingewickelt ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens während des Behandelns zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung besagte Legierung basierend auf Ni in ein Gehäuse gesetzt wird, das eine oder mehrere Wände aus besagtem Metall oder besagter Legierung oder Verbindung, die eine größere Gier nach Sauerstoff als besagte Legierung basierend auf Ni zeigt, aufweist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens während des Behandelns zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung besagte Legierung basierend auf Ni in ein Puder von besagtem Metall oder besagter Legierung oder Verbindung, die eine größere Gier nach Sauerstoff als besagte Legierung basierend auf Ni zeigt, gesetzt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung die Zusammensetzung in Gewichtsprozent hat: $C \leq 0,08\%$, $Mn \leq 0,35\%$, $Si \leq 0,35\%$, $P \leq 0,015\%$, $S \leq 0,015\%$, $Ni = 50-55\%$, $Cr = 17-21\%$, $Co \leq 1\%$, $Al = 0,2-0,8\%$, $Mo = 2,8-3,3\%$, $Ti = 0,65-1,15\%$, $B \leq 0,006\%$, $Cu \leq 0,3\%$, $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$, der Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen, die aus der Erstellung resultieren.
14. Verfahren zum Herstellen eines Werkstücks aus einer Legierung basierend auf Nickel der Zusammensetzung in Gewichtsprozent: $C \leq 0,10\%$, $Mn \leq 0,5\%$, $Si \leq 0,5\%$, $P \leq 0,015\%$, $S \leq 0,015\%$, $Ni > 40\%$, $Cr = 12-40\%$, $Co \leq 10\%$, $Al \leq 5\%$, $Mo = 0,1-15\%$, $Ti \leq 5\%$, $B \leq 0,01\%$, $Cu \leq 5\%$, $W = 0,1-15\%$, $Nb = 0-10\%$, $Ta \leq 10\%$, der Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen, die aus der Erstellung resultieren, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Wärmebehandeln zum Desensibilisieren der Legierung gegen die Rissbildung durch die Umgebung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweist.

15. Werkstück, das aus einer Legierung basierend auf Nickel realisiert ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagte Legierung ein Wärmebehandeln zum Desensibilisieren gegen die Rissbildung durch die Umgebung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erfahren hat, wobei sich besagtes Desensibilisieren durch die Tatsache äußert, dass man nach einer Zugprüfung an Luft bei 650 °C bei einer Geschwindigkeit von 10^{-3}s^{-1} eine gemischt transgranulare, spröde und transgranulare, duktile Bruchfläche oder eine rein transgranulare, duktile Bruchfläche beobachtet.
16. Werkstück gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Werkstück ein Strukturelement zum Montieren eines Kernreaktorbrennelements ist.
17. Werkstück gemäß Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Werkstück eine Gitterfeder oder Systemhaltefeder oder eine Schraube ist.
18. Werkstück gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einer Legierung basierend auf Nickel der Zusammensetzung in Gewichtsprozent: $C \leq 0,08\%$, $Mn \leq 0,35\%$, $Si \leq 0,35\%$, $P \leq 0,015\%$, $S \leq 0,015\%$, $Ni = 50-55\%$, $Cr = 17-21\%$, $Co \leq 1\%$, $Al = 0,2-0,8\%$, $Mo = 2,8-3,3\%$, $Ti = 0,65-1,15\%$, $B \leq 0,006\%$, $Cu \leq 0,3\%$, $Nb + Ta = 4,75-5,5\%$, der Rest Fe und unvermeidbare Verunreinigungen, die aus der Erstellung resultieren, realisiert ist.
19. Werkstück gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Werkstück ein Element des Kühlkreislaufs eines Kernreaktors ist.
20. Werkstück gemäß Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** besagtes Werkstück eine Rohrleitung oder ein Brennelementführungsstab oder eine Feder oder ein Wärmetauscher oder eine Schraube oder ein Bolzen oder jedes andere Bauteil aus der Legierung basierend auf Nickel ist, das in Kontakt mit dem Wärmeträgermedium ist.
21. Werkstück gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Halbzeug handelt, von dem ausgehend Erzeugnisse mittels eines Verfahrens zum Formen oder mittels Bearbeitens oder mittels Zuschneidens realisiert werden können.
22. Werkstück gemäß Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um eine Platte oder ein Band oder einen Draht oder eine Stange oder einen Rohling handelt.

Claims

1. Thermal processing method for desensitising a nickel-based alloy with respect to environmentally-assisted cracking, the alloy having the following composition in percentages by weight: $C \leq 0.10\%$; $Mn \leq 0.5\%$; $Si \leq 0.5\%$; $P \leq 0.015\%$; $S \leq 0.015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12\%-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0.1\%-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0.01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0.1\%-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; the balance being Fe and inevitable impurities resulting from the production operation, **characterised in that** the alloy is kept at 950°C-1160°C in an atmosphere containing at least 100 ppm of hydrogen mixed with an inert gas of pure hydrogen, said desensitization being considered as obtained by the fact that, after a tensile test in air at 650°C with a speed of 10^{-3}s^{-1} , a fracture surface having both fragile intergranular and ductile transgranular features, or a fracture surface having purely ductile transgranular features, is observed.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking is performed at a temperature of between 950°C and 1010°C.
3. Method according to claim 1, **characterised in that** the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking is performed at a temperature of between 1010°C and 1160°C.
4. Method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking is performed on a semi-finished product which is then intended to be subjected to a treatment intended to modify its metallurgical structure.
5. Method according to claim 4, **characterised in that** said treatment is a treatment for annealing, recrystallisation, dissolution or hardening, carried out in a non-oxidising atmosphere.
6. Method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the treatment for desensitisation with respect

to environmentally-assisted cracking is performed on a product which is not subsequently subjected to a treatment intended to modify its metallurgical structure.

7. Method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that**, following desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking, the alloy is subjected to machining and/or polishing.
8. Method according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** said desensitisation treatment is performed in the presence of a compound having greater avidity for oxygen than said alloy.
9. Method according to claim 8, **characterised in that** said compound is a metal such as Al, Zr, Ti, Hf, or an alloy containing at least one of those metals, or an element or a compound of elements such as Mg, Ca.
10. Method according to claim 9, **characterised in that**, at least during the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking, the Ni-based alloy is wrapped in a strip of the metal or alloy or compound having greater affinity for oxygen than the Ni-based alloy.
11. Method according to claim 9, **characterised in that** at least during the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking, the Ni-based alloy is placed in a casing having one or more walls composed of the metal or alloy or compound having greater avidity for oxygen than the Ni-based alloy.
12. Method according to claim 9, **characterised in that** at least during the treatment for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking, the Ni-based alloy is placed in a powder of the metal or alloy or compound having greater avidity for oxygen than the Ni-based alloy.
13. Method according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** the alloy has the following composition in percentages by weight: $C \leq 0.08\%$; $Mn \leq 0.35\%$; $Si \leq 0.35\%$; $P \leq 0.015\%$; $S \leq 0.015\%$; $Ni = 50\%-55\%$; $Cr = 17\%-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0.2\%-0.8\%$; $Mo = 2.8\%-3.3\%$; $Ti = 0.65\%-1.15\%$; $B \leq 0.006\%$; $Cu \leq 0.3\%$; $Nb + Ta = 4.75\%-5.5\%$; the balance being Fe and inevitable impurities resulting from the production operation.
14. Method for producing a component from a nickel-based alloy having the following composition in percentages by weight: $C \leq 0.10\%$; $Mn \leq 0.5\%$; $Si \leq 0.5\%$; $P \leq 0.015\%$; $S \leq 0.015\%$; $Ni \geq 40\%$; $Cr = 12\%-40\%$; $Co \leq 10\%$; $Al \leq 5\%$; $Mo = 0.1\%-15\%$; $Ti \leq 5\%$; $B \leq 0.01\%$; $Cu \leq 5\%$; $W = 0.1\%-15\%$; $Nb = 0-10\%$; $Ta \leq 10\%$; the balance being Fe and inevitable impurities resulting from the production operation, **characterised in that** it comprises a thermal processing operation for desensitising the alloy with respect to environmentally-assisted cracking according to any one of claims 1 to 12.
15. Component produced from a nickel-based alloy, **characterised in that** the alloy has been subjected to a thermal processing operation for desensitisation with respect to environmentally-assisted cracking according to any one of claims 1 to 13, said desensitization being considered as obtained by the fact that, after a tensile test in air at $650^{\circ}C$ with a speed of $10^{-3} s^{-1}$, a fracture surface having both fragile intergranular and ductile transgranular features, or a fracture surface having purely ductile transgranular features, is observed.
16. Component according to claim 15, **characterised in that** the component is a structural element of a nuclear reactor fuel assembly.
17. Component according to claim 16, **characterised in that** the component is a grid spring or a retention system, or a screw.
18. Component according to any one of claims 15 to 17, **characterised in that** it is produced from a nickel-based alloy having the following composition in percentages by weight: $C \leq 0.08\%$; $Mn \leq 0.35\%$; $Si \leq 0.35\%$; $P \leq 0.015\%$; $S \leq 0.015\%$; $Ni = 50\%-55\%$; $Cr = 17\%-21\%$; $Co \leq 1\%$; $Al = 0.2\%-0.8\%$; $Mo = 2.8\%-3.3\%$; $Ti = 0.65\%-1.15\%$; $B \leq 0.006\%$; $Cu \leq 0.3\%$; $Nb + Ta = 4.75\%-5.5\%$; the balance being Fe and inevitable impurities resulting from the production operation.
19. Component according to claim 15, **characterised in that** the component is an element of the cooling systems of a nuclear reactor.
20. Component according to claim 19, **characterised in that** the component is a pipe, or a cluster guide pin, or a spring,

or a heat-exchanger, or a screw, or a bolt, or any other component which is made from nickel-based alloy and which comes into contact with the coolant fluid.

5 **21.** Component according to claim 15, **characterised in that** it is a semi-finished product from which components can be made using a shaping, machining or cutting method.

22. Component according to claim 21, **characterised in that** it is a sheet, or a strip, or a wire, or a bar, or a blank.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- JP 2000053492 A [0009]
- US 5164270 A [0010]
- US 5047093 A [0011]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **S.SARIOGLU et al.** The effects of reactive Element Additions, Sulfur Removal, and Specimen thickness on the Oxidation Behaviour of Alumina-Forming Ni- and Fe-Basis Alloys. *Materials Science Forum*, 1997, vol. 251-254, 405-412 [0015]
- **J.L. SMIALEK et al.** Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys. *Thin solid films*, 1994, vol. 253, 285-292 [0015]
- **J.L. SMIALEK.** Oxidation Resistance and critical sulfur content of single crystal superalloys. *International Gas Turbine and Aeroengine Congress & Exhibition*, 10 Juin 1996 [0045]