

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 543 577

②1 N° d'enregistrement national :

84 05215

⑤1 Int Cl³ : C 22 C 19/05.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 3 avril 1984.

③0 Priorité : US, 4 avril 1983, n° 481.617.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 5 octobre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *GENERAL ELECTRIC COMPANY.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : Michael Francies Xavier Gigliotti, Jr., Swe-
Wong Yang, Melvin Robert Jackson, Charles Andrew
Bruch et Xuan Nguyen-Dinh.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Alain Catherine.

⑤4 Superalliages à base de nickel renforcés par du monocarbure et pièces solidifiées unidirectionnellement obtenues à
partir de ces alliages.

⑤7 Superalliage de phases stables ayant une résistance à la
rupture sous contrainte à haute température améliorée, une
résistance améliorée à la formation de carbures nucléés super-
ficiels.

Il comprend une matrice en superalliage à base de nickel et
une phase de renforcement en monocarbure fibreux aligné, et
comporte essentiellement, Ta, Nb, C, un ou plusieurs éléments
choisis parmi Cr, Al, Co, W, Mo, Re, V, Hf, et Zr; B jusqu'à
0,05 % en poids, le reste étant du nickel et des impuretés
éventuelles, à la condition que, en pour-cent en poids :

a. $3,4 \leq \sum (Mo + W) \leq 10,4$, et

b. $1 \leq (Nb/Ta) \leq 4,5$.

Application à la fabrication des aubes de moteur à turbine à
gaz d'avions.

FR 2 543 577 - A1

D

La présente invention concerne d'une manière générale des superalliages à base de nickel qu'il est possible de solidifier unidirectionnellement pour former des pièces ayant une microstructure composite d'une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyée dans une matrice de superalliage à base de nickel. Plus particulièrement, cette invention concerne des eutectiques de superalliages à base de nickel renforcés au monocarbure qui sont de phase essentiellement stable et qui ont une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée et une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels durant la solidification unidirectionnelle.

Les eutectiques de superalliages à base de nickel renforcés par du monocarbure du type renforcé de façon prédominante par du TaC décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 904 402, 4 284 430 et 4 292 076 sont principalement conçus pour être utilisés comme corps métalliques anisotropiques solidifiés unidirectionnellement sous la forme d'aubes fixes et tournantes de moteur à turbine à gaz d'avions. Ces moteurs d'avions présentent un environnement fonctionnel qui exige, par exemple, une résistance à l'oxydation cyclique, une résistance à la corrosion à chaud, et une résistance mécanique élevée à haute température pour des pièces telles que des aubes fixes et tournantes.

Une caractéristique non souhaitable de beaucoup de superalliages eutectiques renforcés par du monocarbure, y compris les alliages recommandés et les plus recommandés des brevets des Etats Unis d'Amérique n° 4 284 430 et 4 292 076, est la propension à la formation d'instabilités de microstructure après un long temps d'exposition à des températures élevées. Ces instabilités de microstructure sont des précipités en forme de plaquettes ou globulaires de phases, c'est-à-dire, M_6C ou σ , qui résultent d'une réaction entre des éléments de la matrice de superalliage de façon principale le tungstène et le molybdène, et les fibres ou trichites de carbure de tantale. La phase précipitée est considérée comme indésirable car elle a potentiellement la possibilité de diminuer la résistance mécanique en appauvrissant la matrice en éléments de renforcement, constitue un site potentiel pour une initiation précoce de fissures dans sa morphologie semblable à des plaquettes due à sa faible teneur en aluminium et à sa teneur élevée en métaux réfractaires.

Une autre caractéristique indésirable de ces superalliages eutectiques, en particulier sous la forme de moulage de parties aérodynamiques creuses refroidies par air, est la présence de carbures nucléés superficiels, en blocs. Dans ces superalliages, ces carbures forment un film essentiellement continu sur toutes les surfaces coulées, et pénètrent jusqu'à une ----- profondeur typiquement d'environ 150 micromètres dans la pièce coulée. La nucléation de ces carbures sur le moule ou les parois du noyau apparaît dans le liquide en avant du front de solidification pendant la solidification unidirectionnelle. Les dimensions du carbure superficiel dépendent du gradient de température dans le liquide et des vitesses de croissance (solidification) car ces carbures continuent à croître jusqu'à ce que le front avançant ait consommé tout le liquide disponible pour le carbure. Ces carbures nucléés superficiels sont indésirables

car ils réduisent la résistance mécanique, c'est-à-dire, dans certaines sections creuses à parois minces de parties aérodynamiques, ces carbures peuvent réduire la surface supportant la charge de 40%. De plus, ces carbures peuvent
5 agir comme des sites de nucléation de fissures, nuisant donc à la résistance à la fatigue et à la résistance à la rupture sous contrainte. Normalement, ces carbures superficiels doivent être éliminés par des procédés d'usinage mécanique coûteux afin de rendre les pièces coulées
10 appropriées pour l'utilisation finale dans des moteurs à turbine à gaz d'avions.

Alors que les alliages des brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 284 430 et 4 292 076 sont sujets à la formation routinière de grandes quantités de carbures
15 nucléés superficiels, d'autres tels les alliages de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 904 402 ne le sont pas. Il y a une très grande différence de compositions entre ces alliages. Les éléments dont la quantité varie grandement entre ces alliages sont Ta, V, Mo, W et Cr. Par exemple,
20 les alliages des brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 284 430 et 4 292 076 contiennent du Mo, de grandes quantités de Ta et pas de V alors que les alliages du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 904 402 contiennent du vanadium, des quantités moindres de Ta et pas de Mo. De
25 plus, il est connu que les alliages eutectiques renforcés avec TiC et NbC sont également sujets à la formation de grandes quantités de carbures nucléés superficiels.

Ainsi, bien que les superalliages eutectiques décrits ci-dessus représentent des avances importantes dans la
30 technique de la métallurgie, il y a encore de la place pour des améliorations. Il serait particulièrement souhaitable de trouver des superalliages eutectiques qui sont de phases stables et ont une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels, mais qui également ont une
35 ductilité transversale suffisante, une résistance à l'oxydation cyclique suffisante, une résistance à la corrosion à

chaud et des propriétés de résistance mécanique à haute température suffisantes, y compris la résistance à la rupture sous contrainte, pour les rendre acceptables pour l'utilisation dans des environnements agressifs ; en particulier ceux trouvés dans les moteurs à turbine à gaz d'avions.

La présente invention fournit des superalliages eutectiques renforcés avec du monocarbure qui sont essentiellement de phases stables et ont une résistance à la rupture sous contrainte à température élevée, c'est-à-dire, environ 1800°C et plus, améliorée, et une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels. Ces nouveaux superalliages sont capables de développer dans une pièce anisotropique solidifiée unidirectionnellement, une microstructure comprenant une matrice en superalliage à base de nickel avec une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice. Les pièces principales envisagées sont des aubes fixes et tournantes destinées à être utilisées dans des moteurs à turbine à gaz d'avions. Les nouveaux superalliages de cette invention ont les propriétés, c'est-à-dire, résistance à l'oxydation cyclique et à la corrosion à chaud, et résistance mécanique aux hautes températures, nécessaires à ces pièces fonctionnant dans des environnements agressifs tels ceux trouvés dans des moteurs à turbine à gaz d'avions.

Les superalliages de cette invention peuvent être considérés comme ayant une substitution partielle de Ta par Nb comparés aux alliages du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 292 076. Ainsi, les résistances à la rupture des superalliages de cette invention sont égales ou supérieures à celles de ce brevet sur une base absolue, et, dues au poids atomique inférieur de Nb comparé à Ta, sont supérieures sur une base relative, c'est-à-dire, ils ont des rapports résistance mécanique/poids supérieurs.

De façon générale, les superalliages de l'invention

se composent essentiellement, de tantale, niobium et carbone ; un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le chrome, l'aluminium, le cobalt, le tungstène, le molybdène, le rhénium, le vanadium, l'hafnium et le zirconium ; du bore en une quantité supérieure à la quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le complément étant du nickel et des impuretés éventuelles, à la condition que, en pourcent en poids,

10 a) $3,4 \leq \Sigma (\text{Mo} + \text{W}) \leq 10,4$

et

b) $1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5$

De même, l'invention fournit également des pièces composites anisotropiques solidifiées unidirectionnellement ayant une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée et une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels comprenant :

a) une matrice en superalliage à base de nickel et

b) une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice,

la pièce étant en un alliage de phases stables se composant essentiellement de tantale, niobium et carbone ; un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le chrome, l'aluminium, le cobalt, le tungstène, le molybdène, le rhénium, le vanadium, l'hafnium, et le zirconium ; du bore en une quantité supérieure à la quantité consistant en impuretés jusqu'à environ 0,05 %, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles, à la condition que, en pourcent en poids,

30 i) $3,4 \leq (\text{Mo} + \text{W}) \leq 10,4$

et

ii) $1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5$

La suite de la description se réfère aux figures annexées qui représentent respectivement :

Figure 1, une vue schématique en coupe suivant la longueur d'un lingot solidifié unidirectionnellement, d'un superalliage eutectique renforcé par du monocarbure illustrant la terminologie communément utilisée avec de tels lingots ;

figure 2, un graphique de la fraction solidifiée (g_t) où les carbures superficiels s'arrêtent en fonction du rapport du niobium au tantale en pourcentage atomique ;

figure 3, une courbe de rupture sous contrainte pour des éprouvettes testées à 1149°C et 11,72 daN/mm² dans l'air en fonction de la somme du molybdène et du tungstène en pourcentage atomique ;

figure 4, la résistance des alliages FS, FT et de l'alliage 2 de référence à l'oxydation cyclique ; et

figure 5, la résistance à la corrosion à chaud cyclique des alliages FS, FT et de l'alliage de référence 2.

On a fait fondre les alliages indiqués aux tableaux I et II (en pourcentages atomiques et pondéraux, respectivement) et on les a solidifiés directionnellement à une vitesse de 0,63 cm par heure sous forme de barreaux de 1,3 cm ou 2,2 cm de diamètre pour la mesure des propriétés selon l'axe (longitudinal). On a solidifié directionnellement les alliages choisis à la même vitesse sous la forme de brames mesurant 0,8 cm d'épaisseur x 3,8 cm de large x 10,2 cm de long pour obtenir des éprouvettes pour la mesure des propriétés hors de l'axe (transversal) (toutes les dimensions des barreaux et brames sont approchées). L'alliage de référence 1 correspond à l'alliage le plus recommandé du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 292 076 et l'alliage de référence 2 correspond à un alliage connu de ceux qui sont familiers avec la technologie des matériaux de moteurs à turbine à gaz haute température comme le René 125.

TABLEAU I
COMPOSITIONS DES ALLIAGES 1,2

	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	V	Nb	Ta	C	B	W ⁺ Mo	Nb/Ta	ρ^3 (g/cm ³)
	(pourcents atomiques)													
Réf 1.	4,1	4,7	2,0	1,5	2,2	12,6	0	0	4	2,28	0,06	3,5	0	8,619
Réf 2 ⁴	10,1	10,2	1,2	2,3	0	10,6	0	0	1,3	0,5	0,08	3,5	0	8,533
CB1	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	2,0	1,0	2,0	0,11	3,0	2,0	8,327
CB2	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	2,4	1,2	1,8	0,11	3,0	2,0	8,353
CB3 ⁵	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	2,8	1,4	1,5	0,11	3,0	2,0	8,387
CB4	3,0	6,0	1,0	1,0	2,3	13,0	2,0	1,2	0,8	2,0	0,11	2,0	1,5	8,246
CB5	3,0	6,0	1,0	1,0	2,3	13,0	2,0	1,5	1,0	1,8	0,11	2,0	1,5	8,214
CB6	3,0	6,0	1,0	1,0	2,3	13,0	2,0	1,8	1,2	1,5	0,11	2,0	1,5	8,174
CB7	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	2,9	0,7	1,8	0,11	3,0	4,1	8,312
CB8	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	3,2	0,4	1,8	0,11	3,0	8,0	8,288
CB9	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	3,4	0,2	1,8	0,11	3,0	17,0	8,271
CB10	3,0	6,0	2,0	1,0	2,3	13,0	0	3,6	0	1,8	0,11	3,0	-	8,255
CB11 ⁶	3,0	6,0	1,0	1,8	2,3	12,6	0	3,2	0,8	1,8	0,11	2,8	4,0	8,414
CB14 ⁶	3,0	5,0	0	1,8	2,1	13,0	0,4	3,6	0,9	2,25	0,11	1,8	4,0	8,333
CB15	4,0	5,0	1,6	0,8	2,3	13,0	0,8	3,6	0,6	2,0	0,11	2,4	4,3	8,262

TABLEAU I (suite)

COMPOSITIONS DES ALLIAGES

	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	V	Nb	Ta	C	B	Mo	Nb/Ta	ρ^3 (g/cm ³)
(Pourcents atomiques)														
CB16	8,0	4,0	1,6	1,0	2,3	13,2	0	2,9	0,7	1,8	0,11	2,6	4,1	8,256
CB17	8,0	4,0	1,4	1,2	2,3	13,2	0	2,9	0,7	1,8	0,11	2,6	4,1	8,274
CB19	8,5	4,0	1,4	0,7	2,3	13,0	0	3,0	1,0	1,8	0,11	2,1	3,0	8,250
CB20	8,0	5,0	1,6	0,8	2,3	13,0	0	3,2	0,8	2,0	0,11	2,4	4,0	8,217
CB21	8,0	5,0	1,6	0,8	2,3	12,6	0	3,2	0,8	2,0	0,11	2,4	4,0	8,242
EK	4,1	4,7	1,5	1,5	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	3,0	3,0	8,387
ED	4,1	4,7	1,5	1,0	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	2,5	3,0	8,335
FE	4,1	4,7	1,0	1,5	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	2,5	3,0	8,380
FF	4,1	4,7	1,0	1,0	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	2,0	3,0	8,332
FG	4,1	4,7	1,0	0,5	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	1,5	3,0	8,276
FI	4,1	4,7	0,5	1,0	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	1,5	3,0	8,321
FJ	4,1	4,7	0	1,0	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	1,0	3,0	8,315
FS	4,1	4,7	1,7	1,1	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	2,8	3,0	8,348
FT	4,1	4,7	1,3	1,5	2,2	12,6	0	3,0	1,0	2,28	0,06	2,8	3,0	8,384
FU	4,1	4,7	1,2	1,4	2,0	12,6	0,8	2,7	0,9	2,28	0,06	2,6	3,0	8,321

1 Complément nickel plus impuretés éventuelles

2 Spécification de fusion

3 Calculé

4 L'alliage contient aussi 3,1at % Ti, 0,5at% Hf,

5 Alliage hypoeutectique

6 Alliage contenant aussi 0,034 at % Hf.

2543577

TABLEAU II
COMPOSITIONS DES ALLIAGES^{1,2}

	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	V	Nb	Ta	C	B	W+ Mo	Nb/Ta
	(pourcents en poids)												
Ref 1.	3,8	3,8	3,0	4,3	6,4	5,3	0	0	11,4	0,43	0,01	7,3	0
Ref.2.	10,0	8,9	2,0	7,0	0	4,8	0	0	3,8	0,11	0,02	9,0	0
CB1	2,9	5,2	3,2	3,1	7,1	5,8	0	3,1	3,0	0,40	0,02	6,3	1,0
CB2	2,9	5,2	3,2	3,0	7,1	5,8	0	3,7	3,6	0,36	0,02	6,2	1,0
CB3 ⁴	2,9	5,1	3,1	3,0	7,0	5,8	0	4,3	4,2	0,30	0,02	6,1	1,0
CB4	3,0	5,3	1,6	3,1	7,3	6,0	1,7	1,9	2,5	0,41	0,02	4,7	0,8
CB5	3,0	5,3	1,6	3,1	7,3	5,9	1,7	2,4	3,1	0,55	0,02	4,7	0,8
CB6	3,0	5,3	1,6	3,1	7,3	6,0	1,7	2,8	3,7	0,71	0,02	4,7	0,8
CB7	2,9	5,2	3,2	3,1	7,1	5,8	0	4,5	2,2	0,36	0,02	6,3	2,0
CB8	3,0	5,2	3,2	3,1	7,2	5,9	0	5,0	1,2	0,36	0,02	6,3	4,2
CB9	3,0	5,2	3,2	3,1	7,2	5,9	0	5,3	0,6	0,36	0,02	6,3	8,8
CB10	3,0	5,2	3,2	3,1	7,2	5,9	0	5,6	0	0,36	0,02	6,3	∞
CB11 ⁵	3,9	5,1	1,6	5,4	7,0	5,6	0	4,9	2,4	0,35	0,02	7,0	2,0
CB14 ⁵	2,9	4,3	0	5,5	6,5	5,8	0,34	5,5	2,7	0,45	0,02	5,5	2,0
CB15	4,0	4,4	2,6	2,5	7,2	5,9	0,7	4,0	2,0	0,40	0,02	5,1	2,0

TABLEAU II
COMPOSITIONS DES ALLIAGES 1,2

	Co	Cr	Mo	W	Re	Al	V	Nb	Ta	C	B	W+ Mo	Nb/Ta
	(Pourcents en poids)												
CB16	7,9	3,5	2,6	3,1	7,1	5,9	0	4,5	2,1	0,36	0,02	5,7	2,1
CB17	7,8	3,5	2,2	3,7	7,1	5,9	0	4,5	2,1	0,36	0,02	5,9	2,1
CB19	8,4	3,5	2,2	2,1	7,1	5,8	0	4,6	3,0	0,36	0,02	4,3	1,5
XB20	7,9	4,3	2,6	2,5	7,2	5,9	0	5,0	2,4	0,40	0,02	5,1	2,1
CB21	7,9	4,3	2,6	2,5	7,1	5,7	0	5,0	2,4	0,40	0,02	5,1	2,1
EK	4,0	4,0	2,4	4,5	6,7	5,6	0	4,6	3,0	0,45	0,01	6,9	1,5
FD	4,0	4,1	2,4	3,1	6,8	5,7	0	4,6	3,0	0,46	0,01	5,5	1,5
FE	4,0	4,0	1,6	4,6	6,8	5,7	0	4,7	3,0	0,46	0,01	6,2	1,6
FF	4,0	3,9	1,6	3,1	6,8	5,7	0	4,7	3,0	0,46	0,01	4,7	1,6
FG	4,1	4,1	1,6	1,6	6,9	5,7	0	4,7	3,1	0,46	0,01	3,2	1,5
FI	4,0	4,1	0,8	3,1	6,9	5,7	0	4,7	3,0	0,46	0,01	3,9	1,6
FJ	4,1	4,1	0	3,1	6,9	5,7	0	4,7	3,0	0,46	0,01	3,1	1,6
FS	4,0	4,1	2,7	3,4	6,8	5,6	0	4,6	3,0	0,45	0,01	6,1	1,5
FT	4,0	4,0	2,0	4,5	6,8	5,6	0	4,6	3,0	0,45	0,01	6,5	1,5
FU	4,0	4,1	1,8	4,2	6,3	5,7	0,7	4,2	2,7	0,46	0,01	6,0	1,6

1 Complément nickel plus impuretés éventuelles

2 Spécification de fusion

3 L'alliage contient aussi 1,5p% Hf, 0,05 p% Zr et 2,5 p% Ti

4 Alliage hypoeutectique

5 L'alliage contient aussi 0,10 p% Hf

On a poli une bande longitudinale sur des lingots bruts de solidification directionnelle pour mettre en évidence les caractéristiques de la microstructure et l'alignement des fibres. En général, les lingots faits
5 des alliages du tableau I avaient une microstructure fibreuse alignée typique des superalliages eutectiques à base de nickel renforcés au monocarbure. La terminologie utilisée ici, par exemple, longueur de la zone de réarrangement, vis-à-vis des lingots solidifiés directionnel-
10 ment est détaillée sur la figure 1.

On a fait des observations qualitatives de la présence de carbures superficiels par l'investigation métallographique des lingots des alliages du tableau I. On a préparé les lingots en attaquant les lingots bruts de coulée
15 dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique plus du peroxyde d'hydrogène pour nettoyer la surface et accentuer la présence des carbures. Les mesures ont été fait au moyen d'un microscope binoculaire de faible puissance et d'une règle. En général, les surfaces des lingots immédiatement
20 au-dessus de la zone de réarrangement étaient pratiquement complètement couvertes de carbures dans une relation de contact étroit. Dans une série de mesure, on a déterminé la fraction solidifiée (g_t) à laquelle disparaissaient les carbures superficiels, c'est-à-dire, diminués pratiquement
25 à zéro. Dans une autre série de mesures, on a mesuré le g_t auquel se terminait la population de carbures de haute densité (environ 1 mm d'espace entre des carbures adjacents) et le g_t auquel se terminait la population de carbure de faible densité (supérieure à environ 5 mm d'espace entre
30 les carbures adjacents). Les observations métallographiques de la densité des carbures superficiels sont indiquées sous forme de tableau dans le tableau III. La figure 2 est un graphe de certaines des données du tableau III sur lequel la fraction solidifiée (g_t) à laquelle se termine
35 la formation de carbures superficiels est présentée en

TABLEAU III

OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES					Instabilités microstructure
Alliage	g _t auquel les carbures superficiels se terminent	g _t auquel se termine la popu- lation de carbure de haute densité > 0,7	g _t auquel se termine la population de carbures de faible densité		
5	Ref. 1 (typique)	>0,7	>0,7		Importantes
	Ref. 2 "	---			Aucune
	CB1	0,135			Importantes
10	CB2	0,15			Importantes
	CB3	0,34			----
	CB4	0,13			Aucune
	CB5	0,16			Aucune
	CB6	----			Aucune
15	CB7	0,11			Importantes
	CB8	0,25			Importantes
	CB9	0,19			Modérées
	CB10	0,26			Importantes
	CB11		0,12	0,20	Modérées
20	CB14		0,01	0,80	Aucune
	CB15		0,09	0,27	Aucune
	CB16		0,08	----	Modérées
	CB17		0,07	0,12	----
	CB19		0,04	0,12	----
25	CB20		----	----	----
	CB21		----	----	----
	EK		----	----	Modérées
	FD		0,45	0,50	Légères
	FE		0,15	0,35	légères
30	FF				Aucune
	FG		----	----	----
	FI		----	----	----
	FJ		----	----	----
	FS		0,40*	>0,7*	légères
35	FT		0,35*	>0,7*	légères
	FU		0,20*	0,30*	----

¹ de barreaux de rupture à 1093,3°C

* de barreaux de 2,2 cm de diamètre - Tous les autres barreaux de 1,27 cm de diamètre.

5 fonction du rapport du pourcentage atomique de niobium au pourcentage atomique de tantale présent dans les alliages. On doit noter, à partir des données du tableau III et de la figure 2 qu'il y a un effet de taille sur la population de carbures qui est présentement attribuée aux différences
10 de diamètres (1,27 cm contre 2,2 cm).

Les éprouvettes pour les essais de rupture sous contrainte étaient traitées thermiquement avant l'usinage et l'essai final. Pour les alliages des séries E et F, on a utilisé le traitement thermique "A", c'est-à-dire,
15 le traitement de solution à 1270°C pendant 2 heures suivi d'une trempe dans l'hélium, un premier vieillissement à 1080°C pendant 16 heures suivi par une trempe dans l'hélium, et un second vieillissement à 900°C pendant 16 heures suivi par une trempe dans l'hélium. Pour les séries
20 d'alliages "CB", on a utilisé le traitement thermique "B", c'est-à-dire, le traitement thermique "A" avec le premier traitement de vieillissement à 4 heures et pas de second vieillissement. On a déterminé séparément que les traitements thermiques "A" et "B" sont essentiellement équivalents
25 c'est-à-dire, le raccourcissement du vieillissement à 1080°C avec diminution du second vieillissement n'altère pas de façon appréciable les propriétés de rupture sous contrainte des alliages.

Les conditions dans lesquelles on a effectué
30 les essais de rupture sous contrainte et les résultats obtenus sont indiqués au tableau IV. Les résultats du tableau IV pour la condition 1149°C/11,72 daN/mm²/air ont été graphiquement représentés sur la figure 3 en fonction de la teneur en molybdène plus tungstène de l'alliage.

(Longitudinal)

Temp. (°C)	849	871	982	1093	1749	1190,5	900	1000
Contrainte (dyn/mm ²)	55,15	55,15	37,23	17,92	11,72	7,58	48,26-	16,20
Atmosphère	Air	Air	Air	Air	Air	Air	Argon	Argon
Ref 1 (typique)	590	220	90	160	120	120		
Ref 2 (typique)			2,2		2,5			
CB1			64,0		78,7			
CB2			73,5		93,3			
CB3			--		--			
CB4			87,3		32,7			
CB5			137,7		19,2			
CB6			94,6		33,3			
CB7			61,9		75,8			
CB8			54,2		122,5			
CB9			45,3		16,0			
CB10			65,9		98,6			
CB11			48,8		57,8			
CB14			43,7		67,0			
CB15			45,6		122,0			
CB16			49,6		72,3			

TABLEAU IV (suite)
DUREE DE VIE JUSQU'A RUPTURE SOUS CONTRAINTE (heures)

Temp. (°C) Contrainte (daN/mm ²) Atmosphère	(Longitudinal)									
	Air	871	982	1093	1749	1190,5	900	1000	1000	1000
	55,15	55,15	37,23	17,92	11,72	7,58	48,26	27,57	27,57	16,20
Atmosphère	Air	Air	Air	Air	Air	Air	Argon	Argon	Argon	Argon
	Air	60,9	55,3	136,6	158,9	252,0	289,4	923,1	1099,6	1099,6
EK			---		---	---	212,0	798,7	378,9	157,1
EK										274,0
FD			40,2		118,8					121,0
FE			33,3		119,4					24,0
FF			13,9		34,4					
FG			7,3		6,1		9,2	23,1	24,0	15,7
FG			---		---					37,7
FI			5,3		15,2					6,7
FI			0,9		0,1					
FS	465,6		45,9	135,5	224,5	201,5				
FT		171,0	65,5		210,9	288,0				
FU			49,1		77,0					

On a observé une amélioration prononcée de la résistance à la rupture sous contrainte à la température d'essai la plus élevée de 1149°C. En se basant sur les résistances à la rupture sous contrainte à 982°C on considère que

5 l'amélioration dans les propriétés de rupture sous contrainte à haute température observées à 1149°C persisteront à une température aussi basse qu'environ 1038°C.

On a sectionné parallèlement à l'axe longitudinal, dans la longueur entre repères, et examiné métal-

10 lographiquement pour déterminer la stabilité de phases, divers échantillons de rupture sous contrainte testés à des températures supérieures à 1093°C qui vivent plus de 100 heures. Les données de stabilité de phases sont également indiquées dans le tableau III et sont reliées

15 aux données de rupture sous contrainte portées sur la figure 3. Dans le tableau III, la stabilité de microstructure "légère" se réfère à la précipitation de petites quantités de phases semblables à des plaquettes ou globulaires, généralement considérées comme étant M_6C et/ou σ , dans une

20 enveloppe γ' dans certains, mais non tous, les joints de grains. Au contraire, dans le cas d'une précipitation "importante", il y a une précipitation générale et uniforme de précipités du type plaque, déterminée par les mesures sur l'alliage de référence 1 comme étant de façon prédominante M_6C avec un peu de σ , dans tout l'échantillon.

25

On a déterminé la ductilité transversale par rapport à l'axe longitudinal (croissance) au moyen d'essais de traction transversale sur des éprouvettes découpées dans des lingots en forme de brames. Les résultats des

30 essais de traction transversales sont reportés au tableau V. Comme c'est le cas de l'alliage de référence 1, la bonne ductilité transversale des alliages FS, FT, et EK est attribuée à la présence de bore qui jusqu'à environ 0,1% en poids est de même considérée comme étant bénéfique

35 aux alliages de la présente invention. Par un raisonnement

similaire, on peut inclure facultativement de l'hafnium et du zirconium dans les alliages de l'invention jusqu'à environ 1,0 % en poids.

Les essais d'oxydation cyclique et de corrosion à chaud ont été effectués sur des éprouvettes en forme de broche d'alliages expérimentaux FS et FT et les résultats sont indiqués sous forme graphique aux figures 4 et 5, respectivement. Des broches de René 125, un alliage généralement reconnu pour avoir une très bonne résistance à l'environnement, ont été testés au même moment pour la comparaison avec les alliages expérimentaux. Des essais d'oxydation ont été effectués en chauffant cycliquement les broches dans l'air à 1100°C, en les maintenant pendant 50 minutes, en refroidissant encore dans l'air ambiant pendant 10 minutes et en réchauffant à 1100°C. Les essais d'oxydation cyclique, tels que l'essai à 1100°C que l'on vient de décrire, ont été déterminés comme étant un indicateur plus fiable de la résistance à l'oxydation des alliages conçus pour fonctionner dans des moteurs à turbine à gaz d'avions que des essais d'oxydation statiques (à température constante). Généralement, on ne peut pas corréler les résultats des essais d'oxydation cyclique avec les résultats des essais d'oxydation statique. Les essais de corrosion à chaud ont été effectués en faisant subir un cycle aux broches à 870°C pendant 10 minutes, ensuite à 1000°C pendant 10 minutes et ensuite à la température ambiante pendant 10 minutes. Toutes les 24 heures on pulvérisait une solution aqueuse de Na_2SO_4 sur les éprouvettes pour fournir environ 10 mg/cm² de Na_2SO_4 sur les surfaces des éprouvettes.

La figure 2 montre que la formation des carbures superficiels peut être réduite si le rapport en pourcentage atomique de niobium au tantale est maintenu dans la gamme d'environ 1,5 à 5. En terme de pourcentages pondéraux, la gamme va d'environ 1 à environ 4,5. En

TABLEAU V

Essais de traction transversale

	Alliage	Condition	Temp. (°C)	Allongement à la rupture (%)
5	Ref. I (typique)	brut de coulée	538	4,9
			649	1,3
			760	1,6
			899	2,0
			949	2,0
			1038	4,3
10	FS	brut de coulée	600	11,8
			750	2,0
			750	6,6
			850	12,2
			900	2,9
15	FS	traitement thermique "A"	900	2,5
			1050	2,2
			750	3,6
			750	5,8
			900	2,4
20	FT	Brut de coulée	900	1,0
			1050	0,3
			600	12,8
			750	2,7
			750	4,2
25	EK	Brut de coulé	900	0,4
			1050	10,6
			750	2,3
			900	0,7
			1050	23,2
30	CB7	Traitement thermique "B"	750	2,1 (ductilité minimum)
	CB11	"	750	0,2 "
	CB15	"	900	1,1 "
	CB16	"	1050	0 "
	CB17	"	1050	0 "

convertissant, on a amené les teneurs en tungstène et molybdène aux extrêmes pour obtenir les rapports pondéraux les plus faibles et les plus hauts de Nb/Ta, par exemple, le tungstène égal à 3,5 % en poids et le molybdène à 0% en poids donnent le rapport minimum de Nb/Ta.

Sur la figure 3 on a tiré deux traits verticaux interrompus. Le trait vertical à environ 2,5 atomes-pourcent (Mo + W) représente le minimum de (Mo + W) qui doit être présent dans les alliages de l'invention pour fournir une résistance à la rupture sous contrainte acceptable. Le trait vertical à environ 3,5 atomes pourcent (Mo + W) représente le maximum de (Mo + W) qui peut être présent dans les alliages de l'invention sans créer une propension inacceptable à la formation d'instabilités de microstructure. Ces limites sont environ 3,4 et 10,4 respectivement, en termes de pourcentages pondéraux.

Avant de convertir le minimum et le maximum de la gamme pour la somme de (Mo + W) de la figure 3, du pourcentage atomique au pourcentage pondéral, les pourcentages atomiques correspondant au minimum (2,25 atomes %) et au maximum (3,5 atomes %) ont été minimisés et maximisés, respectivement. Pour le maximum, par exemple, on portait le molybdène à 0 et le tungstène à 3,5. Egalement, la quantité de (niobium + tantale) et le carbone était réduite au niveau représentant un alliage ayant une zone de réarrangement minimale, mais en-dessous des niveaux auxquels il y aurait un réarrangement de la matrice. A l'intérieur de la quantité (Nb + Ta), le rapport Nb/Ta a été maximisé jusqu'au point permis par la figure 2.

Basés sur les deux gammes décrites ci-dessus, les nouveaux superalliages eutectiques de phases stables ayant une rupture sous contrainte à haute température améliorée, une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels, qui sont capables de développer dans une pièce anisotropique solidifiée unidirectionnellement une

microstructure comprenant une matrice de superalliage à base de nickel avec une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice, peuvent être définis comme des superalliages se composant essentiellement de tantale, niobium et carbone ; un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le chrome, l'aluminium, le cobalt, le tungstène, le molybdène, le rhénium, le vanadium, l'hafnium et le zirconium ; du bore en une quantité supérieure à une quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles, à la condition que, en pourcent en poids,

$$a) 3,4 \leq \Sigma (Mo + W) \leq 10,4$$

et

$$b) 1 \leq (Nb/Ta) \leq 4,5.$$

En considérant encore les deux gammes décrites ci-dessus et les gammes des éléments alliants des alliages dans les limites des traits interrompus verticaux de la figure 3 et ayant des durées de vie jusqu'à rupture supérieures à environ 110 heures à 1149°C et 1195 kg/cm² dans l'air sans une propension indésirable à la formation de carbures superficiels, et en appliquant des tolérances de fusion commerciales raisonnables à ces gammes d'éléments alliants (c'est-à-dire $\pm 0,2\%$ en poids pour Co, Cr, Mo, Al et Nb ; $\pm 0,3\%$ en poids pour W, Re et V ; $\pm 0,4\%$ en poids pour Ta ; $\pm 0,08\%$ en poids pour C ; et $\pm 0,05\%$ en poids pour B) on peut encore spécifier les nouveaux superalliages eutectiques de l'invention comme consistant essentiellement, en poids, de 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,6 % de chrome, 1,4 à 2,9 % de molybdène, 2,2 à 4,9% de tungstène, 6,4 à 7,5% de rhénium, 5,4 à 6,1% d'aluminium, 0 à 1,4 % de vanadium, 2,7 à 6,0% de niobium, 0,8 à 4,1 % de tantale, 0,17 à 0,75% de carbone, du bore en une quantité supérieure à une quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés

éventuelles, à la condition que, en pourcent en poids,

$$a) 3,6 \leq (Mo + W) \leq 7,8$$

et

$$b) 1 \leq (Nb/Ta) \leq 4,5$$

5 En arrivant à la définition ci-dessus des
superalliages de l'invention, on a encore élargi les
gammas des tolérances de fusion pour les éléments
V, Nb, Ta et C pour inclure des compositions qui seraient
obtenues si un lingot, une fois solidifié directionnelle-
10 ment, était coupé en un endroit juste au-dessus de la zone
de réarrangement et à nouveau solidifié directionnellement
De manière similaire, en considérant juste les domaines
des éléments alliants pour les alliages FS, FT et EK, et
en appliquant les tolérances de fusion et les domaines
15 élargis pour les éléments V, Nb, Ta et C, les nouveaux
superalliages eutectiques de la présente invention peuvent
être encore caractérisés comme se composant essentiellement
d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,3% de
chrome, 1,8 à 2,9% de molybdène, 3,1 à 4,8 % de tungstène,
20 6,4 à 7,1% de rhénium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 2,7 à 6,0%
de niobium, 0,8 à 4,1% de tantale, 0,17 à 0,75% de carbone,
0,01 à 0,05 % de bore, le complément étant essentiellement
du nickel et des impuretés éventuelles.

REVENDICATION

1. Alliage de phases stables ayant une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée, une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels, capable de développer dans une pièce anisotropique solidifiée unidirectionnellement une microstructure comprenant une matrice de superalliage à base de nickel avec une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans cette matrice, l'alliage se composant essentiellement de tantale, niobium et carbone ; un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe composé du chrome, de l'aluminium, du cobalt, du tungstène, du molybdène, du rhénium, du vanadium, de l'hafnium et du zirconium ; du bore en une quantité supérieure à une quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le reste étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles, à la condition, en pourcent en poids, que :

$$a) 3,4 \leq \Sigma(\text{Mo} + \text{W}) \leq 10,4$$

et

$$b) 1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5.$$

2. Alliage de phase stable ayant une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée, une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels, capable de développer dans une pièce anisotropique solidifiée unidirectionnellement une microstructure comprenant une matrice de superalliage à base de nickel avec une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice, l'alliage se composant essentiellement, en poids, de 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,6% de chrome, 1,4 à 2,9% de molybdène, 2,2 à 4,9% de tungstène, 6,4 à 7,5% de rhénium, 5,4 à 6,1% d'aluminium, 0 à 1,4% de vanadium, 2,7 à 6,0 % de niobium, 0,8 à 4,1% de tantal, 0,17 à 0,75% de carbone, du bore en une quantité supérieure à une quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le complément étant essen-

tiellement du nickel et des impuretés éventuelles, à la condition que, en pourcent en poids,

$$a) 3,6 \leq \Sigma (\text{Mo} + \text{W}) \leq 7,8$$

et

5

$$b) 1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5.$$

3. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,3% de chrome, 1,8 à 2,9% de molybdène, 3,1 à 4,8% de tungstène, 6,4 à 7,1% de rhénium, 10 5,4 à 5,8% d'aluminium, 2,7 à 6,0% de niobium, 0,8 à 4,1% de tantale, 0,17 à 0,75% de carbone, 0,001 à 0,05% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

4. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement d'environ, en poids, 15 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,2% de chrome, 2,2 à 2,6% de molybdène, 4,2 à 4,8% de tungstène, 6,4 à 7,0% de rhénium, 5,4 à 5,8 % d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 2,6 à 3,4% de tantale, 0,37 à 0,53% de carbone, 0,001 à 0,02% de bore, 20 le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

5. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement, d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,9 à 4,3% de chrome, 2,5 à 2,9% de 25 molybdène, 3,1 à 3,7% de tungstène, 6,5 à 7,1% de rhénium, 5,4 à 5,8% de d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 2,6 à 3,4% de tantale, 0,37 à 0,53% de carbone, 0,001 à 0,2% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

30 6. Alliage selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il se compose essentiellement, d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,2% de chrome, 1,8 à 2,2% de molybdène, 4,2 à 4,8% de tungstène, 6,5 à 7,1% de rhénium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 35 2,6 à 3,4% de tantale, 0,37 à 0,53% de carbone, 0,001 à

0,02% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

- 5 7. Pièce composite anisotropique solidifiée unidirectionnellement ayant une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée et une résistance améliorée à la formation de carbures nucléés superficiels comprenant :
- 10 (a) une matrice en superalliage à base de nickel et,
- 15 (b) une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice, cette pièce étant en un alliage de phase stable se composant essentiellement de tantale, de niobium et de carbone ; d'un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant le chrome, l'aluminium, le cobalt, le tungstène, le molybdène, le rhénium, le vanadium, l'hafnium, et le zirconium ;
- 20 du bore en une quantité supérieure à une quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,05%, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles à la condition que, en pourcent en poids :

$$i) 3,4 \leq \Sigma(\text{Mo} + \text{W}) \leq 10,4$$

et

$$ii) 1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5$$

- 25 8. Pièce métallique composite anisotropique solidifiée unidirectionnellement ayant une résistance à la rupture sous contrainte à haute température améliorée et une résistance améliorée à la formation de carbure nucléé superficiel comprenant :

- 30 (a) une matrice en superalliage à base de nickel, et
- 35 (b) une phase de renforcement eutectique en monocarbure fibreux aligné noyé dans la matrice, Cette pièce étant essentiellement en un alliage de phase stable se composant essentiellement en poids, de 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,6% de chrome, 1,4 à 2,9% de molybdène,

de 2,2 à 4,9 % de tungstène, 6,4 à 7,5% de rhénium, 5,4 à 6,1% d'aluminium, 0 à 1,4% de vanadium, 2,7 à 6,0 % de niobium, 0,8 à 4,1% de tantale, 0,17 à 0,75% de carbone, du bore en une quantité supérieure à une
5 quantité d'impuretés jusqu'à environ 0,5%, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles à la condition que, en pourcent en poids ;

$$i) 3,6 \leq \Sigma(\text{Mo} + \text{W}) \leq 7,8$$

et

10 $ii) 1 \leq (\text{Nb}/\text{Ta}) \leq 4,5.$

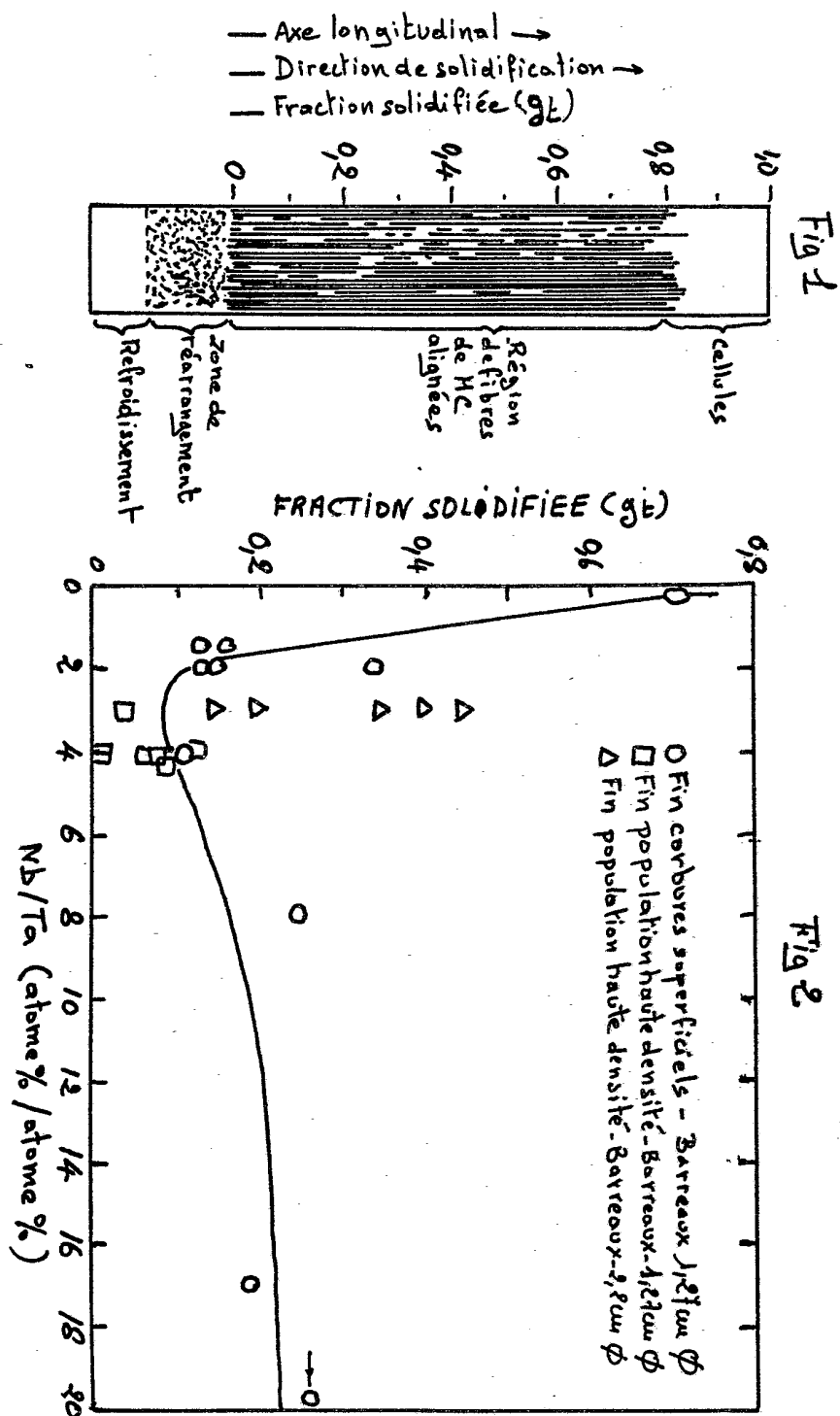
9. Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle se compose essentiellement d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,3% de chrome, 1,8 à 2,9% de molybdène, 3,1 à 4,8 % de tungstène, 6,4 à 7,1% de rhé-
15 nium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 2,7 à 6,0% de niobium, 0,8 à 4,1% de tantale, 0,17 à 0,75% de carbone, 0,001 à 0,5% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

10. Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle se compose essentiellement d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,2% de chrome, 2,2 à 2,6% de molybdène, 4,2 à 4,8% de tungstène, 6,4 à 7,0% de rhénium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 2,6 à 3,4% de tantale, 0,37 à 0,53% de carbone, 0,001 à
25 0,2% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

11. Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle se compose essentiellement d'environ, en poids, 3,8 à 4,2 % de cobalt, 3,9 à 4,3% de chrome, 2,5 à 2,9% de molybdène, 3,1 à 3,7% de tungstène, 6,5 à 7,1% de rhénium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 2,6 à 3,4% de tantale, 0,27 à 0,53% de carbone, 0,001 à
30 0,2% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.

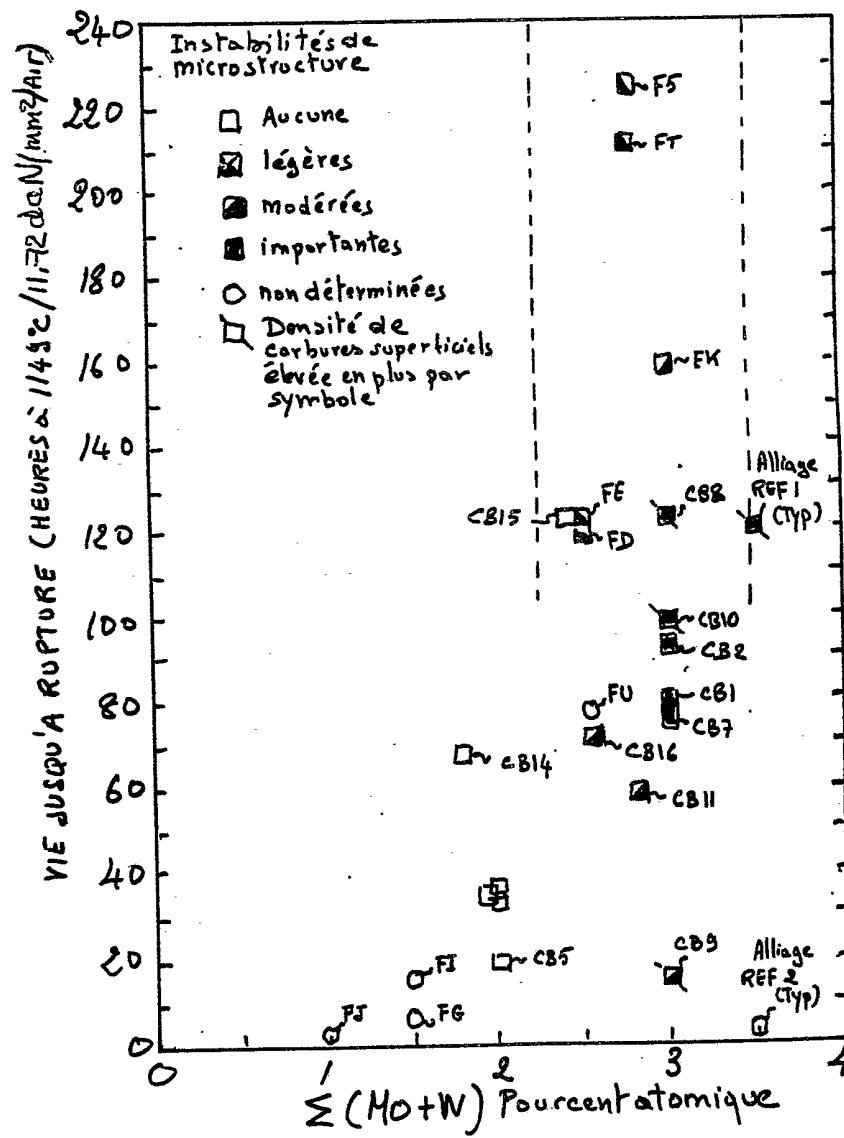
35 12. Pièce selon la revendication 8, caractérisée

en ce qu'elle se compose essentiellement d'environ, en poids, 3,8 à 4,2% de cobalt, 3,8 à 4,2% de chrome, 1,8 à 2,2% de molybdène, 4,2) 4,8% de tungstène, 6,5 à 7,1% de rhénium, 5,4 à 5,8% d'aluminium, 4,2 à 4,8% de niobium, 5 2,6 à 3,4% de tantale, 0,37 à 0,53% de carbone, 0,001 à 0,02% de bore, le complément étant essentiellement du nickel et des impuretés éventuelles.



II-4

Fig 3



III-4

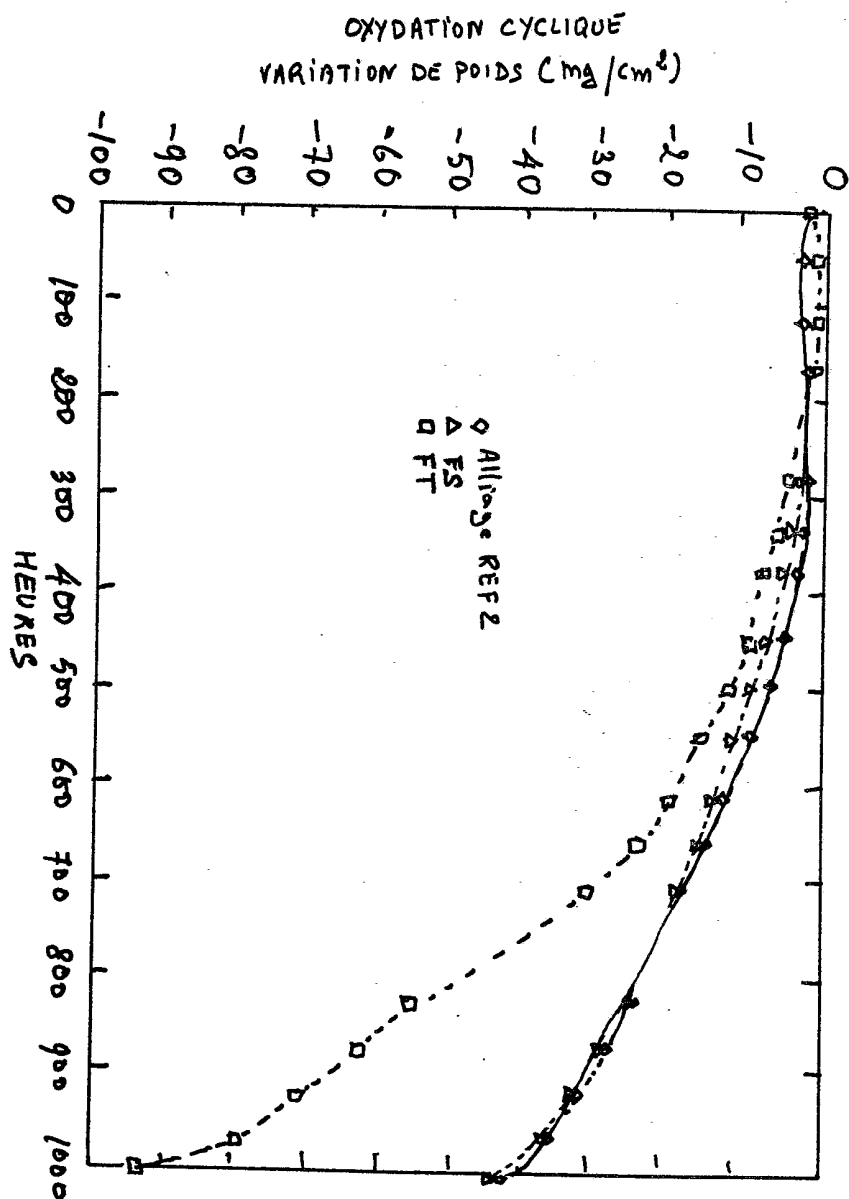


Fig 4

IV-4

CORROSION A CHAUD CYCLIQUE
VARIATION DE POIDS (mg/cm²)

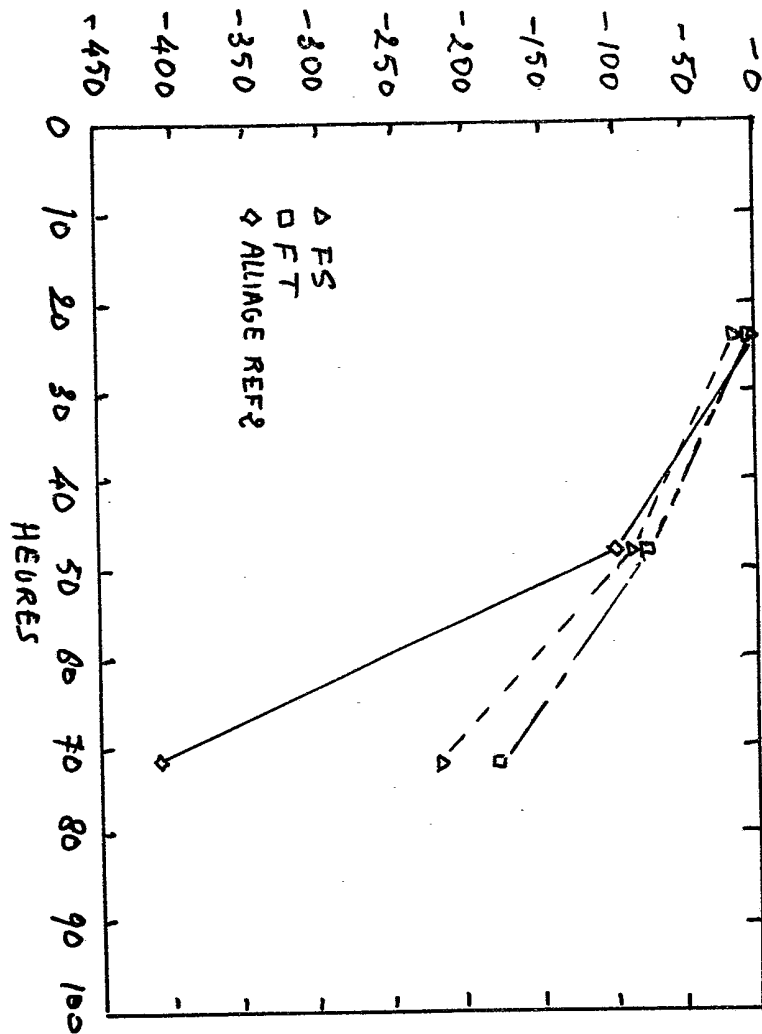


Fig 5