

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 458 596**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 12879**

---

(54) Alliages ferreux à structure ordonnée longue, articles manufacturés à partir de ces alliages et leur procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 22 C 30/00, 19/00, 27/02; C 22 F 1/16  
// F 01 K 25/00; G 21 C 21/00.

(22) Date de dépôt..... 10 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 11 juin 1979, n° 47.444.

---

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

---

(71) Déposant : UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Chain Tsuan Liu, Henry Inouye et Anthony Charles Schaffhauser.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

---

La présente invention se rapporte d'une manière générale à des alliages à structure ordonnée longue des métaux de transition V, Fe, Ni et Co et plus précisément à des alliages à structure ordonnée longue du type  $AB_3$ .

5 Les alliages à structure ordonnée longue sont analogues à des composés intermétalliques dont les atomes sont disposés en ordre au-dessous d'une température critique de transition ordre-désordre  $T_C$ . L'expression "structure ordonnée longue" s'applique à des alliages présentant une structure ordonnée qui s'étend sur une distance supérieure  
10 à 100 atomes environ dans une région isolée. Les avantages principaux des alliages à structure ordonnée longue résident dans leur résistance et leurs stabilité aux températures élevées. Aux températures inférieures à  $T_C$ , la structure ordonnée de l'alliage a l'énergie libre la plus basse. Un alliage ordonné peut supporter des températures inférieures à  $T_C$  pendant des durées indéfinies sans modification appréciable de composition ni changement de phases. Au-dessus de  $T_C$  cependant, on constate une diminution importante de la résistance à la traction de ces alliages, en raison de l'effet de passage au désordre.  
15 Dans la technique antérieure, le principal inconvénient rencontré dans  
20 les alliages à structure ordonnée longue résidait dans leur extrême fragilité. Par suite, on ne pouvait pas les utiliser comme matériaux de construction pour les applications à haute température. Une exception notable réside dans l'alliage ductile à structure ordonnée longue décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059. Les  
25 alliages décrits dans ce brevet sont des alliages à base de Co présentant la composition nominale  $V(Co, Fe)_3$  ou  $V(Co, Fe, Ni)_3$  avec 22 à 23% de V, 14 à 30% de Fe, le solde consistant en Co ou Co et Ni, et une densité électronique ne dépassant pas 7,85. Avec cette limitation de la densité électronique, l'alliage ne contenant pas plus de  
30 23% de V et 30% de Fe ne peut contenir qu'environ 10% en poids au maximum de Ni et environ 37% en poids au minimum de Co. Les alliages décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059 précité sont coûteux en raison du prix élevé du cobalt nécessaire. Ces alliages ont également un intérêt limité dans les applications nucléaires en  
35 raison de la forte section d'absorption des neutrons résultant de la teneur en cobalt. Il serait très intéressant de disposer d'un alliage

à structure longue ordonnée et ductile présentant de faibles sections d'absorption des neutrons pour des composants de structure tels que le doublage du combustible dans les réacteurs rapides et thermiques et en tant que matériau de première paroi dans les réacteurs thermonucléaires contrôlés.

La présente invention concerne précisément un alliage ferreux à structure longue ordonnée et ductile du type  $AB_3$  présentant une section d'absorption des neutrons inférieure à celle de l'alliage du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059.

10 L'alliage selon l'invention contient plus de fer et moins de cobalt que les alliages du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059.

15 L'invention comprend également les utilisations des alliages définis ci-dessus ainsi qu'un procédé de fabrication exploitant leurs propriétés à l'état ordonné, nouvellement découvertes, pour parvenir à des articles usinés possédant d'excellentes propriétés mécaniques et d'excellentes stabilités à température élevée.

20 L'invention comprend en outre un appareillage perfectionné dans lequel un composant est exposé à une température supérieure à 300°C.

Dans ses aspects relatifs à des compositions, l'invention concerne un alliage à structure ordonnée longue présentant une température de transition critique ordre-désordre supérieure à 600°C environ, une résistance à la rupture à température ambiante supérieure 25 à 1 000 MPa, un allongement à la rupture à température ambiante supérieur à 30%, cet alliage présentant la composition nominale  $V(Fe, Ni)_3$  ou  $V(Fe, Ni, Co)_3$  avec une densité électronique ne dépassant pas 8,00 environ, et consistant en 22 à 23% de V, 35 à 50% de Fe, 0 à 22% de Co et 19 à 40% de Ni, en poids. La combinaison maximale de résistance 30 au fluage à haute température, de résistance mécanique et de ductilité, se situe dans l'alliage constitué de 22 à 23% de V, 35 à 45% de Fe, 0 à 10% de Co et 25 à 35% de Ni en poids. L'invention, dans d'autres aspects, concerne le procédé de fabrication d'articles usinés à partir de l'alliage à structure longue ordonnée selon l'invention constitué 35 de 22 à 23% de V, 35 à 50% de Fe, 0 à 22% de Co et 19 à 40% de Ni en poids et présentant la composition nominale  $V(Fe, Ni)_3$  ou  $V(Fe, Ni, Co)_3$ ,

avec une densité électronique ne dépassant pas 8,00 environ, ce procédé se caractérisant en ce qu'il comprend les stades suivants : a) on usine l'alliage à une température supérieure ou inférieure à la température critique de transition ordre-désordre, en un article ; b) on recuit 5 cet article usiné pendant une durée suffisante pour lui conférer une structure ordonnée longue. En raison des excellentes propriétés de résistance mécanique et du ductilité de l'alliage lorsqu'il est à l'état ordonné, l'opération d'usinage, c'est-à-dire de formage, peut être effectuée à des températures très inférieures à la température 10 critique de transition ordre-désordre.

Dans d'autres aspects concernant des articles nouveaux, l'invention concerne un article manufacturé usiné ou étiré sous forme de plaque, de tôle, de barreau, de fil, de feuille et d'articles analogues, qui est constitué d'un alliage à structure longue ordonnée aux 15 compositions selon l'invention. Dans d'autres aspects concernant les appareillages, l'invention concerne un appareillage perfectionné dont un composant est exposé à une température supérieure à 300°C et caractérisé en ce que ce composant consiste en un alliage selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront 20 plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est un graphique représentant la limite d'élasticité des alliages selon l'invention comparativement à celles de l'acier inoxydable 316, de l'alliage Hastelloy-X et des alliages 25 à structure longue ordonnée à base de Co du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059 ;

la figure 2 est un graphique qui représente la résistance à la rupture des alliages selon l'invention comparativement à celle de l'acier inoxydable 316 ; et

30 la figure 3 est un graphique qui représente l'allongement des alliages selon l'invention comparativement à celui de l'acier inoxydable 316.

Dans l'un de ses aspects, l'invention résulte de la découverte qu'il existe des alliages ferreux ductiles à structure 35 longue ordonnée du type AB<sup>3</sup> dans le système V-Fe-Ni et dans le système V-Fe-Ni-Co à une teneur maximale de 22% en poids de Co. On a vu

(brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059 précité) que des alliages du système V-Co étaient connus pour être ordonnés et que le remplacement d'une partie du Co par Fe conduisait à une ductilité améliorée. Les alliages du système Fe-V ne présentent pas une structure ordonnée. Toutefois, on a trouvé que l'on pouvait remplacer une partie du Fe par Ni ou Ni et Co et qu'on parvenait alors à une augmentation marquée de la ductilité. Il est tout à fait surprenant qu'un alliage ne contenant pas de cobalt ou ne contenant que de faibles proportions de cobalt manifeste une structure ordonnée associée à d'excellentes propriétés mécaniques. Les alliages selon l'invention ont une densité électronique ne dépassant pas 8,00 environ. La densité électronique ( $e/a$ ) est une fonction de la composition et est égale au nombre des électrons par atome à l'extérieur de la couche correspondant aux gaz inertes. Aux densités électroniques inférieures à 8,00, les alliages ordonnés selon l'invention présentent une structure ordonnée à face cubique centrée. Aux densités électroniques supérieures à 8,00 environ, les alliages ordonnés selon l'invention présentent une structure ordonnée hexagonale compacte qui se caractérise par une ductilité nettement plus faible. La structure ordonnée cubique ductile dans les alliages ferreux ordonnés selon l'invention est stable aux forts rapports  $e/a$ , même à ceux qui sont supérieurs à la limite de 7,85 citée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059 précité. Les alliages ferreux présentent à basse température des propriétés mécaniques supérieures à celles des alliages à base de cobalt de ce brevet.

Les alliages selon l'invention présentent une combinaison très avantageuse de faible section d'absorption des neutrons, de haute résistance à la traction, de haute limite d'élasticité, de bon allongement et de faible perte d'évaporation, s'accompagnant de l'absence de formation de phase fragile aux températures élevées.

L'exceptionnelle ductilité des alliages à structure ordonnée longue selon l'invention permet de les utiliser dans des techniques classiques d'usinage des métaux tels que le laminage, l'étirage, le forgeage, l'emboutissage, etc., en faisant suivre d'un recuit pendant une durée suffisante pour assurer la structure ordonnée longue caractéristique de l'alliage. Les articles obtenus, par exemple des plaques, des tôles, des barreaux, des fils, des feuilles et articles analogues, ont une

excellente stabilité et peuvent encore être usinés aux formes voulues par des techniques classiques de travail des métaux, y compris des déformations réalisées au-dessous de la température  $T_c$  de l'alliage. Les propriétés inespérées de ductilité et de résistance mécanique à 5 haute température des alliages ordonnés usinés selon l'invention les rendent utilisables dans des applications à haute température. Les alliages selon l'invention conviennent tout particulièrement à l'utilisation en tant que matériaux de construction pour des composants d'appareillage exposés à des températures dépassant 300°C, et par 10 exemple dans des systèmes énergétiques à cycle fermé comme les moteurs à combustion externe, par exemple les systèmes Sterling, les réacteurs refroidis par des gaz, les systèmes de propulsion spatiaux, les réacteurs de fusion magnétique et les réacteurs régénératifs rapides qui exigent une haute résistance mécanique et la résistance au fluage à 15 température élevée. La faible teneur en cobalt des alliages ductiles à longue structure ordonnée selon l'invention conduit à une diminution importante du prix, comparativement aux alliages à base de cobalt du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059. Les alliages selon l'invention peuvent consister essentiellement en les métaux de transition 20 spécifiés ci-dessus ; toutefois, il est probable qu'on trouvera d'autres composants capables d'améliorer encore leurs propriétés. L'expression "consister essentiellement en" est conçue comme s'appliquant uniquement aux composants qui n'affectent pas matériellement la résistance mécanique et la ductilité de l'alliage à l'état ordonné. 25 Les alliages selon l'invention peuvent consister uniquement en V, Fe, Ni et Co aux proportions spécifiées, c'est-à-dire qu'en dehors de ces composants il ne contiennent que les impuretés habituellement associées, aux proportions habituelles.

Le moyen le plus simple de préparer les alliages selon 30 l'invention consiste à fondre d'abord le mélange de métaux appropriés par des techniques classiques telles que la fusion à l'arc puis à couler en lingot. Les alliages coulés peuvent être travaillés par des techniques classiques, de préférence par laminage. En général, on préfère travailler les alliages selon l'invention à chaud afin de briser 35 la structure de coulée, en faisant suivre d'un travail à froid, c'est-à-dire à température ambiante. Le stade de travail à chaud peut être

réalisé au-dessus de  $T_C$  si on le désire, et on obtient des résultats satisfaisants à des températures de 900 à 1 100°C. Après le travail, les alliages selon l'invention sont recuits pendant une durée suffisante pour assurer la structure ordonnée longue, et en général des durées de recuit de 2 à 15 h à une température de 600 à 730°C sont suffisantes. Les températures de recuit préférées se situent entre 5 50 et 100°C environ au-dessous de  $T_C$ .

On trouvera dans le tableau I ci-après les valeurs de  $T_C$ , de e/a et la nature de la structure cristalline pour plusieurs compositions atomiques de V, Fe, Ni et Co, à savoir les compositions ordonnées LRO-15, LRO-16 et LRO-17. Les proportions des constituants en poids sont rapportées dans le tableau II ci-après. L'alliage analogue LRO-18,  $Fe_3V$ , est apparemment à l'état désordonné, du moins d'après les essais réalisés. Les résultats rapportés dans le tableau I montrent que l'addition de Ni ou de Ni et Co à l'alliage  $Fe_3V$  favorise 15 l'ordre atomique et accroît la température critique de transition ordre-désordre. Lorsque la densité électronique atteint 8,00, la structure ordonnée cubique se transforme en une structure compacte hexagonale, structure ordonnée fragile.

20 L'exemple qui suit illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans cet exemple, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemple.

On a préparé les alliages LRO-15 et LRO-16 par fusion 25 des mélanges des composants métalliques à l'arc et coulée rapide. L'alliage LRO-17 a été préparé par fusion au faisceau d'électrons et coulée. Les lingots ont été enveloppés dans une feuille de molybdène et liminés à 1 000-1 100°C ; on a ensuite laminé à froid, à température ambiante, en tôles de 0,8 mm d'épaisseur. Les tôles sont de bonne 30 qualité, sans craquelure apparente en surface ou sur les bords. Dans ces tôles, on a découpé des éprouvettes qu'on a traitées à la chaleur à 600-1 100°C sous vide ou dans l'hélium. La structure désordonnée a été fixée par trempe de 1 100°C. La structure ordonnée a été obtenue par un vieillissement à des températures inférieures à  $T_C$ . Un chauffage d'environ 5 à 10 h à une température inférieure de 100°C à  $T_C$  35 est suffisant pour donner la structure ordonnée.

On trouvera dans le tableau III ci-après les propriétés mécaniques à température ambiante des alliages LRO-15, LRO-16 et LRO-17 à l'état ordonné et à l'état désordonné. L'apparition de la structure ordonnée longue s'accompagne d'une augmentation notable de 5 la vitesse de durcissement au travail et de la résistance à la traction mais affecte peu la limite d'élasticité. Chaque alliage est ductile et présente un allongement d'environ 35 à 55% à l'état ordonné. Dans la figure 1 des dessins annexés, on a représenté graphiquement la limite d'élasticité en fonction de la température d'essai pour les alliages LRO-15 et LRO-16. On peut constater que la limite 10 d'élasticité augmente nettement avec la température d'essai au-dessus de  $300^{\circ}\text{C}$  et atteint un maximum au voisinage de  $T_c$ . Au-dessus de  $T_c$ , il y a une chute de la limite d'élasticité en raison du passage au désordre. Néanmoins, l'alliage est encore nettement plus résistant 15 que l'acier inoxydable 316, même aux températures supérieures à  $T_c$ . Pour les alliages LRO-15 et LRO-16, les maxima de limite d'élasticité se situent à des températures plus basses que pour les alliages LRO-1 et LRO-3 du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 144 059 précité. La composition de l'alliage LRO-1 est d'environ 16% de Fe, 23% de V, 20 solde : Co. La composition de l'alliage LRO-3 est de 25% de Fe, 23% de V, solde : Co. La figure 2 est une représentation graphique de la résistance à la traction des alliages LRO-15 et LRO-16 en fonction de la température d'essai. On constate que la résistance à la traction diminue progressivement avec la température jusqu'au voisinage de  $T_c$  ; 25 au-delà, elle diminue plus vite. Dans la figure 3, qui est également un graphique, on compare l'allongement des alliages LRO-15 et LRO-16 en fonction de la température d'essai. On peut constater que ces deux alliages présentent des allongements supérieurs à celui de l'acier inoxydable 316 jusqu'aux températures voisines de  $T_c$ . La ductilité 30 minimale de l'alliage LRO-15 se situe au voisinage de  $780^{\circ}\text{C}$ , probablement en raison d'un changement dans l'état d'ordre au voisinage de  $T_c$ .

L'examen des figures 1 à 3 montre que les alliages LRO-16 et LRO-15, aux basses températures, ont des propriétés mécaniques supérieures à celles des alliages LRO-1 et LRO-3 à base de cobalt. Les alliages selon l'invention particulièrement intéressantes

aux températures inférieures à 650°C ont une composition qui se situe autour de celle de l'alliage LRO-16. Ces alliages contiennent de 22 à 23% de V, de 28 à 33% de Ni, solde : Fe et, comme le montrent les graphiques des figures 1 à 3, ils présentent une limite d'élasticité d'au moins 400 MPa environ dans tout l'intervalle de température allant de la température ambiante à 650°C environ. Les alliages présentant une haute ductilité et une limite d'élasticité exceptionnellement forte jusqu'à 800°C environ sont les alliages dont la composition se situe autour de celle de l'alliage LRO-15. Ces alliages contiennent de 22 à 23% de V, de 19 à 22% de Ni, de 19 à 22% de Co, solde : Fe et comme le montrent les graphiques des figures 1 à 3, ils présentent dans l'intervalle de température de 650 à 750°C une limite d'élasticité d'au moins 450 MPa environ et, à température ambiante et à l'état ordonné, un allongement d'au moins 45% environ.

On a étudié les propriétés de fluage des alliages ordonnés à 650°C et 276 MPa sous vide avec une disposition à charge morte. On trouvera dans le tableau IV ci-après les taux de fluage et les temps de rupture des alliages ordonnés et recuits LRO-15, LRO-16 et LRO-17, comparativement à ceux de l'acier inoxydable type 316. On peut constater que le taux minimal de fluage est inférieur d'environ 3 fois à celui de l'acier inoxydable type 316. Les alliages ordonnés de l'invention ne rompent pas en 1 000 h.

T A B L E A U I

Alliage	Composition nominale	e/a	Structure	T <sub>C</sub> (°C)
LRO-18	Fe <sub>3</sub> V	7,25	désordonnée	-
LRO-16	(Fe <sub>61</sub> Ni <sub>39</sub> ) <sub>3</sub> V	7,835	ordonnée, γ', CFC	670
LRO-17	(Fe <sub>52</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>38</sub> ) <sub>3</sub> V	7,895	ordonnée, γ', CFC	700
LRO-15	(Fe <sub>48</sub> Co <sub>27</sub> Ni <sub>25</sub> ) <sub>3</sub> V	7,828	ordonnée, γ', CFC	760
LRO-19	Co <sub>3</sub> V	8,00	ordonnée, K, HC	1 070

T A B L E A U   I I

	Alliage	Composition, %			
		V	Fe	Ni	Co
5	LRO-16	23	46	31	0
	LRO-15	23	36	20	21
	LRO-17	23	39	30	8

T A B L E A U   I I I

	Alliage	Etat	Résistance à la rupture, MPa	Limite d'élas- ticité, MPa,	Allongement
10	LRO-15	désordonné	881,2	394,1	51,1
	LRO-15	ordonné	1 329,1	354,2	54,7
	LRO-16	désordonné	858,5	392,7	48,0
	LRO-16	ordonné	1 070,7	423,1	35,2
15	LRO-17	désordonné	711	305	61,6
	LRO-17	ordonné	1 085	287	50,1
	LRO-18	désordonné après vieil- lissemment	594	440	22,0
	LRO-18		600	460	6,6

T A B L E A U   I V

	Alliage	Taux minimal de fluage cm/cm/h	Temps de rupture, h
20	LRO-15 <sup>a</sup>	$2 \times 10^{-6}$	c
	LRO-17 <sup>a</sup>	$4 \times 10^{-6}$	c
	LRO-16 <sup>a</sup>	$9 \times 10^{-6}$	c
	316 <sup>b</sup>	$1 \times 10^{-2}$	20

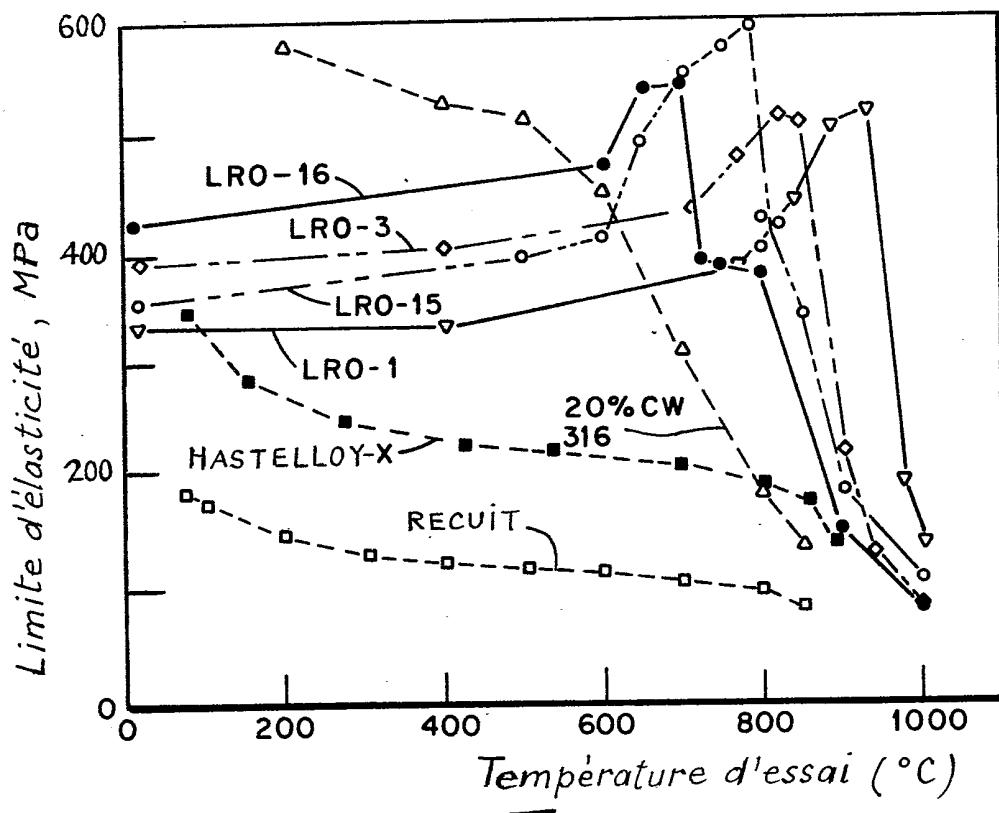
25 Nota : a) les échantillons étaient à l'état ordonné et recuit,  
 b) les échantillons étaient à l'état recuit,  
 c) l'essai a été arrêté au bout de 1 000 h.

## R E V E N D I C A T I O N S

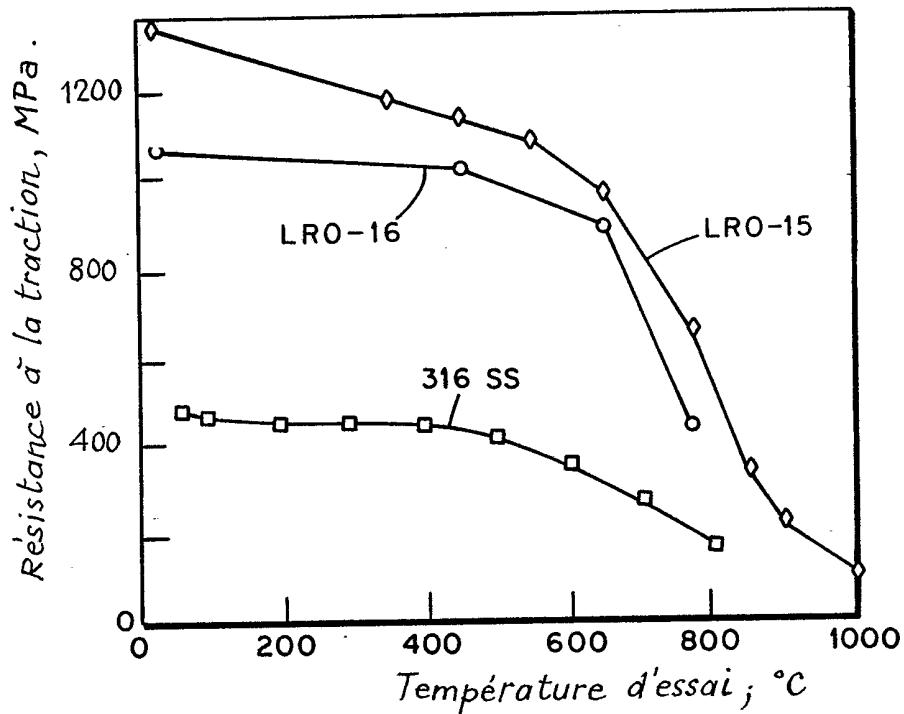
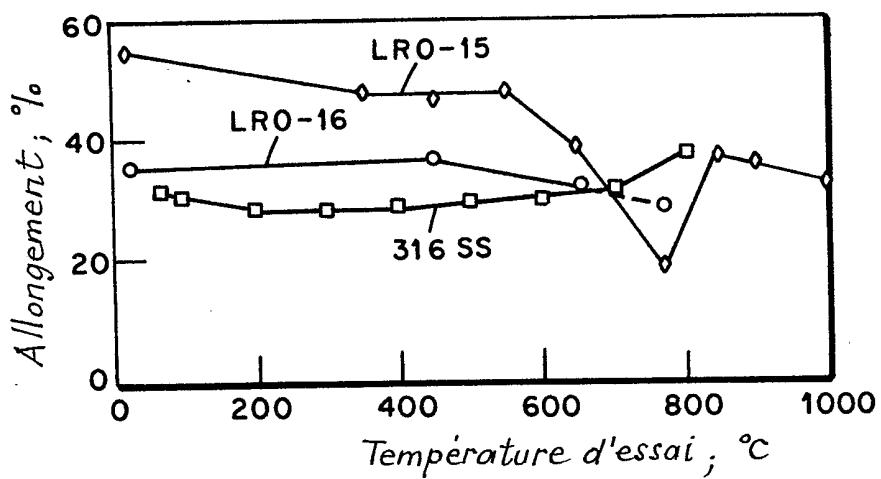
1. Alliage à structure ordonnée longue convenant pour l'usinage de composants de structure exposés à des températures supérieures à 300°C, cet alliage se caractérisant par une température de transition critique ordre-désordre supérieure à 600°C, une résistance à la rupture à température ambiante supérieure à 1 000 MPa environ, un allongement à température ambiante supérieure à 30%, une densité électronique ne dépassant pas 8,00 et une composition nominale correspondant à  $V(Fe, Ni)_3$  ou  $V(Fe, Ni, Co)_3$ , soit en poids 22 à 23% de V, 35 à 50% de Fe, 0 à 22% de Co et 19 à 40% de Ni.
- 5 2. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement en 22 à 23% de V, 35 à 50% de Fe, 0 à 22% de Co et 19 à 40% de Ni, en poids.
- 10 3. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 22 à 23% de V, 35 à 50% de Fe, 0 à 22% de Co et 19 à 40% de Ni, en poids.
- 15 4. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en 22 à 23% de V, 35 à 45% de Fe, 0 à 10% de Co, 25 à 35% de Ni en poids.
- 5 5. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé 20 en ce qu'il consiste en 22 à 23% de V, 28 à 33% de Ni, solde : Fe, et présente une limite d'élasticité d'au moins 400 MPa environ dans l'intervalle de température compris entre la température ambiante et 650°C environ.
6. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé 25 en ce qu'il consiste en 22 à 23% de V, 19 à 22% de Ni, 19 à 22% de Co en poids, solde : Fe, en ce qu'il présente une limite d'élasticité d'au moins 450 MPa environ dans l'intervalle de température de 650 à 750°C et un allongement à température ambiante à l'état ordonné d'au moins 45% environ.
- 30 7. Alliage ordonné selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une densité électronique supérieure à 7,85.
8. Article usiné ou étiré sous forme de plaque, de tôle, de barreau, de fil, de feuille ou sous une forme analogue, caractérisé en ce qu'il consiste en un alliage selon la revendication 1.

9. Appareillage comportant un composant de structure exposé à des températures supérieures à 300°C et caractérisé en ce que ce composant consiste en un alliage selon la revendication 1.
10. Procédé pour l'usinage d'articles à partir de l'alliage selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on soumet l'alliage à déformation à une température supérieure à sa température critique de transition ordre-désordre, formant ainsi un article ouvré qu'on soumet à recuit pendant une durée suffisante pour lui conférer une structure ordonnée longue.
11. Procédé pour l'usinage d'articles à partir de l'alliage selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on soumet cet alliage à déformation à une température inférieure à la température critique de transition ordre-désordre de cet alliage, formant ainsi un article ouvré qu'on soumet à recuit pendant une durée suffisante pour lui conférer une structure ordonnée longue.

1/2

Fig. 1

2/2

Fig. 2Fig. 3