



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤ Int. Cl.³: C 22 C 32/00
C 22 C 1/09
C 22 C 19/05
F 02 C 7/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

643 002

| | |
|---|---|
| <p>⑰ Numéro de la demande: 9756/79</p> <p>⑳ Date de dépôt: 31.10.1979</p> <p>㉓ Priorité(s): 14.11.1978 FR 78 32151</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.05.1984</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 15.05.1984</p> | <p>⑦③ Titulaire(s): Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (O.N.E.R.A.), Châtillon-sous-Bagneux (FR)</p> <p>⑦② Inventeur(s): Hervé Bibring, Meudon (FR) Tasadduq Khan, Plessis-Robinson (FR) Maurice Rabinovitch, Châtillon (FR) Jean-François Stohr, Bourg-la-Reine (FR) Jean-Michel Hauser, Meudon (FR)</p> <p>⑦④ Mandataire: Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E. Sandmeier, Zürich</p> |
|---|---|

⑤④ **Systèmes métalliques polyphasés du type gamma, gamma prime, NbC à stabilité structurale améliorée.**

⑤⑦ Matériau composite réfractaire, à matrice à base de nickel, contenant du chrome, du tungstène et/ou du molybdène en solution solide et un précipité d'une phase $\gamma'(\text{Ni}, \text{Xi})_3(\text{Al}, \text{Yi})$, Xi représentant des éléments différents de Ni et Yi des éléments différents de Al que peut contenir la matrice et qui se substituent respectivement à des atomes de Ni et d'Al dans la formation du précipité γ' , des fibres cristallines alignées en monocarbure d'un métal de transition, de préférence en monocarbure de niobium, étant noyées dans ladite matrice, comme obtenu par solidification unidirectionnelle.

La proportion de chrome du matériau est tenue à une valeur inférieure à celle à partir de laquelle pourrait se former dans la matrice le carbure de chrome de formule Cr_{23}C_6 aux dépens du carbure de niobium des fibres de renforcement aux températures d'utilisation prévues pour le matériau. La teneur en chrome dans la composition de base du matériau étant telle que la proportion de chrome dans la solution solide γ est au plus égale à 15% en poids.

REVENDEICATIONS

1. Matériau composite réfractaire, à matrice à base de nickel, contenant du chrome, du tungstène et/ou du molybdène en solution solide et un précipité d'une phase γ' (Ni_3X , Yi), Xi représentant des éléments différents de Ni et Yi des éléments différents de Al que peut contenir la matrice et qui se substituent respectivement à des atomes de Ni et d'Al dans la formation du précipité γ' , des fibres monocristallines alignées en monocarbure de niobium étant noyées dans ladite matrice, caractérisé en ce que la proportion de chrome est tenue à une valeur inférieure à celle à partir de laquelle se forme dans la matrice le carbure de chrome de formule Cr_{23}C_6 aux dépens du carbure de niobium des fibres de renforcement aux températures d'utilisation prévues pour le matériau, la teneur en chrome dans la composition de base du matériau étant telle que la proportion de chrome dans la solution solide γ est au plus égale à 15% en poids.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition pondérale répond aux conditions ci-après:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 0 à 20% |
| W | 7 à 14% |
| Al | 4 à 7% |
| Cr | $\leq 10\%$ |
| Nb | 3,5 à 6% |
| C | 0,35 à 0,65% |
| Ni | complément à 100. |

3. Matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en aluminium étant de 5%, la teneur en chrome est au plus égale à 8%.

4. Matériau composite selon la revendication 3, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| Cr | 8% |
| W | 10% |
| Al | 5% |
| Nb | 4,5% |
| C | 0,5% |
| Ni | complément à 100. |

5. Matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en aluminium étant de 6%, la teneur en chrome est au plus égale à 6%.

6. Matériau composite selon la revendication 5, caractérisé en ce que sa composition pondérale répond à la formule:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| Cr | 6% |
| W | 10% |
| Al | 6% |
| Nb | 4,2% |
| C | 0,47% |
| Ni | complément à 100. |

7. Matériau composite selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend 6% d'Al et 4% de Cr.

8. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en aluminium étant de 7%, la teneur en chrome est au plus égale à 4%.

9. Matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'une partie du W est remplacée par du Mo.

10. Matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que la proportion en poids de Mo est au plus égale à la moitié de celle de W.

11. Matériau composite selon les revendications 5 et 9, caractérisé en ce que sa composition pondérale répond aux conditions ci-après:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 0 à 20% |
| W | 7 à 14% |
| Mo | 3 à 0% |
| Cr | $\leq 4\%$ |
| Al | 6% |
| Nb | 3,5 à 6% |
| C | 0,4 à 0,65% |
| Ni | complément à 100. |

12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 4% |
| Al | 6% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,46% |
| Ni | complément à 100. |

13. Matériau composite selon les revendications 8 et 9, caractérisé en ce que sa composition pondérale répond aux conditions ci-après:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 0 à 20% |
| W | 7 à 14% |
| Mo | 3 à 0% |
| Cr | $\leq 3,5\%$ |
| Al | 7% |
| Nb | 3,5 à 5% |
| C | 0,35 à 0,55% |
| Ni | complément à 100. |

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 3,5% |
| Al | 7% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,40% |
| Ni | complément à 100. |

15. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante:

| | |
|----|-------------------|
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 3,5% |
| Al | 7% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,40% |
| Ni | complément à 100. |

16. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre de l'Y dans une proportion comprise entre 0,1 et 0,5% en poids.

17. Matériau composite selon la revendication 16, caractérisé en ce que sa composition pondérale est la suivante:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 4% |
| Al | 6% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,46% |
| Y | 0,2% |
| Ni | complément à 100. |

18. Matériau selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre du Ta et/ou du V et/ou du Hf, et/ou du Ti dans une proportion au plus égale à 2% en poids.

On connaît des matériaux métalliques comprenant, noyées dans une matrice, des fibres alignées monocristallines en monocarbure métallique MC, M étant le métal et C le symbole chimique du carbone, élaborées par solidification unidirectionnelle et dont les propriétés mécaniques à haute température dépassent largement celles des super-alliages classiques. Ces matériaux composites ont fait l'objet du Brevet suisse N° 534 742.

Ces matériaux offrent une voie très fructueuse pour les applications techniques aux hautes températures.

Dans le domaine aéronautique par exemple, où l'augmentation souhaitée pour les performances des turbines à gaz requiert des températures de gaz et des vitesses de rotation de plus en plus élevées, ces matériaux présentent des avantages décisifs pour la confection des aubes.

Dans ce cadre général, des matériaux composites complexes à très haute résistance ont été mis au point, qui sont à base de Ni, de Fe, ou de Co, le renforcement étant obtenu par des fibres monocristallines de monocarbure d'un métal de transition, comme TaC, NbC ou TiC.

Des matériaux spécialement adaptés à l'usage aéronautique sont à base de Ni et leur renforcement est obtenu par des fibres de NbC. Ils sont pratiquement insensibles au cyclage thermique, c'est-à-dire aux variations répétées de température dans les conditions d'utilisation des avions.

Comme décrit dans le Brevet suisse N° 608 033 les compositions de ces matériaux sont comprises dans les limites ci-après:

| | |
|---------|-------------|
| Cr | 6 à 15% |
| W | 7 à 10% |
| Al | 3 à 6% |
| Nb | 4 à 6% |
| C | 0,4 à 0,65% |
| Ni + Co | le reste. |

Dans ces matériaux, la matrice, à base de Ni et Co, est durcie par la présence en solution solide du tungstène.

Elle est généralement durcie par précipitation dans sa solution solide, ou phase γ , d'une phase ordonnée γ' du type Ni_3Al .

Il avait été constaté que la résistance au cyclage thermique de ces matériaux augmente d'autant plus que le durcissement de la matrice est accru, c'est-à-dire avec des teneurs croissantes en Al et en W.

Il a maintenant été constaté que la précipitation dans la solution solide de la phase ordonnée γ' fait intervenir non seulement le Ni mais également un ou plusieurs des autres éléments

présents dans la solution solide, des atomes de ces éléments pouvant se substituer aux atomes de Ni et aux atomes d'Al dans le réseau qui constitue la phase γ' , Ni_3Al . La phase obtenue est en fait une phase de type γ' , $(Ni, Xi)_3(Al, Yi)$, Xi représentant les divers éléments qui se sont substitués à des atomes de Ni dans le réseau et Yi ceux qui se sont substitués à des atomes d'Al.

Ces matériaux comprennent ainsi trois phases, à savoir une solution solide γ à base de Ni et Co, un précipité γ' (Ni, Xi)₃(Al, Yi) – ces deux phases constituant la matrice proprement dite – et une troisième phase constituée par les fibres de renforcement.

L'invention vise à perfectionner encore plus ces matériaux composites spécialement dans le but d'obtenir de tels matériaux qui conservent dans l'essentiel leurs caractéristiques exceptionnellement avantageuses, notamment de résistance au cyclage thermique et de résistance au fluage à haute température pendant de longues durées de service, de l'ordre de 5000 heures.

Il se pose alors un problème nouveau qui est celui de la stabilité structurale desdits matériaux, à savoir le maintien dans le matériau des seules trois phases ci-dessus mentionnées, c'est-à-dire la solution solide γ , le précipité γ' , les fibres de renforcement.

L'invention a précisément pour but de définir des compositions de matériaux composites pour lesquels la stabilité structurale reste conservée même pendant une très longue durée de service à haute température.

L'invention vise des matériaux composites à phases γ , γ' et fibres de renforcement monocristallines NbC, comprenant une matrice à base de Ni contenant du chrome, du tungstène et/ou du molybdène et éventuellement du cobalt en solution solide (phase γ) et un précipité d'une phase γ' (Ni, Xi)₃(Al, Yi), Xi représentant des éléments différents de Ni et Yi des éléments différents de Al que peut contenir la matrice et qui se substituent respectivement à des atomes de Ni et d'Al dans la formation du précipité γ' , les dits matériaux restant structurellement stables pendant de longues durées de service.

L'invention est basée sur l'existence dans le système quaternaire Ni-Cr-Nb-C, en dessous de 1000 °C, d'un domaine à trois phases (Ni, Cr)-NbC-Cr₂₃C₆, cette existence ayant été vérifiée expérimentalement entre 800 et 1000 °C, par diffraction électronique et par rayons X, ainsi que par microanalyse.

Il a été constaté qu'à l'intérieur de ce domaine triphasé une partie du carbure de niobium NbC qui constitue les fibres alignées obtenues au cours de la solidification unidirectionnelle se transforme progressivement en carbure de chrome Cr₂₃C₆ lorsque le matériau est maintenu pendant très longtemps à une température moyenne de l'ordre de 800 à 1000 °C.

Dans un système plus complexe que Ni-Cr-Nb-C, par exemple un système quinaire, l'apparition du carbure Cr₂₃C₆ – qui dépend essentiellement de la teneur en Cr – est aussi fonction de la teneur en éléments ajoutés. Par exemple, l'addition croissante d'Al assure une précipitation de plus en plus abondante de la phase γ' , Ni_3Al . Compte tenu de la répartition préférentielle du Cr entre les phases présentes, plus grande est la fraction volumique du précipité γ' plus grand est l'enrichissement en Cr de la solution solide restante. Or, – et c'est précisément ce qu'a appris l'analyse approfondie du phénomène de la stabilité du carbure NbC dans un système complexe –, quelle que soit la complexité de composition des composites γ , γ' , NbC, la stabilité des fibres NbC ne dépend que de la composition de la solution solide γ de la matrice.

D'autres éléments, ajoutés plus particulièrement pour le renforcement par γ' et MC (Ti, Zr, V, Hf, Ta) ou pour le durcissement en solution solide, par exemple W et/ou Mo ne se répartissent pas moins inégalement entre les phases γ , γ' , MC

et $M'_{23}C_6$. Leurs teneurs respectives doivent donc être strictement contrôlées pour assurer une composition de la phase γ qui ne favorisera pas l'apparition de la phase $M'_{23}C_6$ au détriment du MC. (Le carbure de Cr admet la substitution partielle d'atomes de Cr par des atomes d'autres éléments tels que W, Mo, etc.; c'est pourquoi on écrit ici indifféremment $Cr_{23}C_6$ ou $M'_{23}C_6$).

L'invention définit les moyens permettant de minimiser et même d'empêcher l'apparition du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ se formant en dispersion dans la matrice au détriment du NbC constitutif des fibres de renforcement; la formation de la phase $Cr_{23}C_6$ diminuerait la fraction volumique desdites fibres et porterait atteinte aux propriétés mécaniques du matériau composite.

Que la matrice soit à quatre constituants, ou à cinq constituants, ou même à un plus grand nombre de constituants, l'invention fournit les prescriptions relatives à la composition qui sont à respecter pour qu'après élaboration du matériau par solidification unidirectionnelle suivant une matrice comprenant une solution solide (phase γ), un précipité de type $(Ni, Xi)_3(Al, Yi)$ (phase γ') et dans laquelle est présente une phase de fibres de renforcement monocristallines en monocarbure de niobium NbC, l'apparition du carbure $Cr_{23}C_6$ soit évitée.

A cet égard, l'invention prévoit que quels que soient les éléments entrant dans la constitution du matériau, la quantité de chrome dans la composition de départ est telle que la teneur en chrome de la solution solide γ est inférieure ou égale à 15% en poids.

L'invention prévoit alors que, pour un matériau dont la composition répond aux conditions suivantes:

| | |
|----|-----------------------|
| Ni | base |
| Co | 0 à 20% en poids |
| W | 7 à 14% en poids |
| Al | 4 à 7% en poids |
| Nb | 3,5 à 6% en poids |
| C | 0,35 à 0,65% en poids |

le matériau comprenant en outre du Cr, la teneur en chrome du système de base est inférieure ou égale à 10% en poids.

L'invention prévoit en outre que plus la teneur en aluminium est élevée, plus la teneur en chrome destinée à satisfaire la condition ci-dessus est faible.

Dans ces conditions, en respectant les compositions et limites ci-dessus, les procédés classiques d'élaboration par solidification unidirectionnelle conduisent à un matériau à base de nickel à fibres alignées monocristallines en monocarbure de niobium à très bonnes propriétés mécaniques, structurellement stable -donc conservant ses propriétés-, même pendant un usage prolongé à des températures comprises entre 700 et 1100 °C.

Ci-après on donne des exemples de compositions de matériaux ainsi que des Tableaux qui résument le résultat d'essais auxquels ces matériaux ont été soumis.

Dans chacun de ces Tableaux, les matériaux sont définis par leur composition. La mention du nickel en tête de chaque composition signifie que le matériau est à base de nickel. Le nombre précédant le symbole atomique de chaque autre élément est le pourcentage en poids, le complément à 100 étant la proportion du nickel.

A- Dans une première famille de composites selon l'invention, la proportion d'aluminium dans la composition de base du matériau peut atteindre 5% en poids. La formation du précipité γ' en est favorisée. Pour éviter une concentration excessive de chrome dans la solution solide γ de la matrice, l'in-

vention prévoit de réduire la proportion de chrome dans la composition de départ du matériau.

La double inégalité caractéristique de cette première famille est la suivante:

$$4\% < Al \leq 5\% \\ Cr \leq 8\%$$

Exemple 1

Un matériau composite appartenant à cette première famille a la composition pondérale ci-après:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| Cr | 8% |
| W | 10% |
| Al | 5% |
| Nb | 4,5% |
| C | 0,5% |
| Ni | complément à 100. |

Le durcissement de la matrice est plus grand que celui d'un matériau de l'art antérieur ayant la composition pondérale suivante:

| | |
|----|-------------------|
| Co | 20% |
| Cr | 10% |
| W | 10% |
| Al | 4% |
| Nb | 4,9% |
| C | 0,55% |
| Ni | complément à 100. |

en raison de l'accroissement de précipité de la phase γ' .

Le matériau de l'Exemple 1 a des caractéristiques mécaniques plus élevées que ce matériau de l'art antérieur. Il montre une bonne stabilité structurale même après avoir été maintenu pendant 3000 heures à une température comprise entre 850 °C et 1000 °C.

B- Dans une deuxième famille de matériaux composites selon l'invention, la teneur en Al est portée à 6% en vue d'obtenir un précipité γ' encore plus abondant. Pour éviter l'apparition du composé indésirable $Cr_{23}C_6$, la teneur en chrome est, conformément à l'invention, inférieure ou égale à 6% en poids.

Cette famille répond à la double inégalité caractéristique suivante:

$$5\% < Al \leq 6\% \\ Cr \leq 6\%$$

Un exemple d'un tel composite est donné ci-après.

Exemple 2

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% |
| Cr | 6% |
| W | 10% |
| Al | 6% |
| Nb | 4,2% |
| C | 0,47% |
| Ni | complément à 100. |

Les caractéristiques mécaniques de ce matériau sont meilleures que celles des matériaux connus, et notamment du matériau de l'art antérieur mentionné ci-dessus.

Les Tableaux I à III ci-après fournissent, respectivement pour des matériaux des Exemples 1 et 2, les résultats des essais définis en tête de chacun desdits Tableaux. Sur ces Tableaux on a également porté les résultats des essais effectués sur le matériau de l'art antérieur défini ci-dessus ainsi que les résultats obtenus pour le matériau de l'Exemple 3 ci-après.

Le Tableau IV ci-après montre, pour le matériau Ni - 10 Co - 10 W - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C - Cr, (Exemple 1), l'influence de la teneur en chrome sur la stabilité structurale, après un maintien du matériau pendant 3000 heures à des températures comprises entre 850 °C et 1000 °C.

Le Tableau V ci-après est analogue au Tableau IV mais pour le composite Ni - 10 Co - 10 W - 6 Al - 4,2 Nb - 0,47 C - Cr (Exemple 2).

Les Tableaux IV e V montrent que les matériaux des Exemples 1 et 2 présentent une bonne stabilité structurale après un maintien pendant 3000 heures à des températures comprises entre 850 et 1000 °C pour une teneur en chrome répondant aux limites données ci-dessus. Ils montrent également que, pour une teneur en chrome supérieure aux limites indiquées, les matériaux des Exemples 1 et 2 présentent une moins bonne stabilité structurale.

Tableau I

Resistance a la traction a 1070 °C

| Composition (% en poids) | Masse spécifique ρ ($\text{kg m}^{-3} \times 10^3$) | Vitesse de solidification (cm/h) | Traction à 1070 °C | | |
|--|--|--|--|---|-------------------------|
| | | | Charge de rupture σ (MPa) | Résistance spécifique $\sigma/\rho^{\text{m}^2, \text{s}^{-2}} \times 10^3$ | Allonge- ment (%) |
| Ni - 20 Co - 10 Cr - 10 W - 4 Al - 4,9 Nb - 0,55 C | 8,5 | 1,2 | 300 | 35,3 | 3,5 |
| Ni - 10 Co - 8 Cr - 10 W - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C | 8,5 | 1,2 | 340 | 40 | 8 |
| Ni - 10 Co - 6 Cr - 10 W - 6 Al - 4,2 Nb - 0,47 C | 8,35 | 1,2 | 348 | 41,7 | 16 |
| Ni - 10 Co - 4 Cr - 10 W - 2 Mo - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C | 8,5 | 1,2 | 406 | 47,8 | 11 |

Tableau II

Evolution de la contrainte R et des allongements de rupture A en traction entre la température ambiante et 1070 °C
(Les composites sont tous élaborés par solidification uni-directionnelle à une vitesse de 1,2 cm/h)

| Tempé- rature | Ni-20 Co-10 Cr-10 W- 4 Al-4,9 Nb-0,55 C | | Ni-10 Co-8 Cr-10 W- 5 Al-4,5 Nb-0,5 C | | Ni-10 Co-6 Cr-10 W- 6 Al-4,2 Nb-0,47 C | | Ni-10 Co-4 Cr-10 W- 2 Mo-6 Al-3,8 Nb-0,46C | |
|------------------|--|------|--|------|---|------|---|-----|
| | R MPa | A % | R MPa | A % | R MPa | A % | R MPa | A % |
| 25 °C | 1550 | 12,4 | 1528 | 14,2 | 1470 | 15,8 | 1505 | 13 |
| 800 °C | 960-1100 | 7 | 1065 | 14,8 | 1040 | 7,8 | 1120-1220 | 12 |
| 900 °C | 680 | 7,7 | 730 | 16,4 | 760 | 10,6 | 910 | 10 |
| 1000 °C | 415 | 6,6 | 433 | 12,2 | 475 | 11,6 | 570 | 10 |
| 1070 °C | 300 | 5 | 340 | 8,2 | 348 | 16,4 | 406 | 11 |

Tableau III

Temps de rupture en fluage
(Tous les composites ont été élaborés par solidification
unidirectionnelle à la vitesse de 1,2 cm/h)

| Composition | Durée de vie (en heures) à la température (°C) de et sous contrainte (MPa) de | | |
|--|--|-----------------|-----------------|
| | 1000 °C/160 MPa | 1000 °C/180 MPa | 1070 °C/120 MPa |
| Ni-20 Co-10 Cr-10 W- 4 Al-4,9 Nb-0,55 C | 442 h | 50 h | 500 h |
| Ni-10 Co-8 Cr-10 W- 5 Al-4,5 Nb-0,5 C | 670 h | 154 h | 1200 h |
| Ni-10 Co-6 Cr-10 W- 6 Al-4,2 Nb-0,47 C | 754 h | 140 h | 1225 h |
| Ni-10 Co-4 Cr-10 W- 2 Mo-6 Al-3,8 Nb-0,46 C | 4180 h | 980 h | 2200 h |

Tableau IV

Influence de la teneur en chrome du composite Ni - Cr - 10
Co - 10 W - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C sur sa stabilité structurale.
Phases apparues après un maintien d'une durée de 3000 heu-
res à des températures moyennes de 850 à 1000 °C

| T °C | % Cr | 7-7,5 | 7,6-8 | 8-8,5 | 9-10 |
|------|------|---|--|--|--|
| 850 | | fibres intactes quelques car- bures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | fibres intactes carbures M' ₂₃ C ₆ aux joints de grains | carbures aux joints; début de transformation sur quelques fibres | fibres transformées partiel- lement en M' ₂₃ C ₆ |
| 900 | | fibres intactes carbures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | fibres intactes dans la matrice carbures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | carbures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains début de transfor- mation sur quelques fibres | fibres transformées partiel- lement en M' ₂₃ C ₆ |
| 950 | | fibres intactes quelques carbures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | fibres intactes carbures M' ₂₃ C ₆ aux joints de grains | fibres intactes beaucoup de carbures aux joints de grains | fibres transformées partiel- lement en carbure de chrome M' ₂₃ C ₆ |
| 1000 | | pas de carbure de chrome | fibres intactes très rares carbures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | fibres intactes quelques car- bures M' ₂₃ C ₆ dans joints de grains | fibres intactes pour Cr = 9% fibres transformées par- tiellement en M' ₂₃ C ₆ pour Cr = 10% |

Tableau V

Influence de la teneur en chrome du composite: Ni - Cr - 10 Co - 10 W - 6 Al - 4,2 Nb - 0,47 C sur sa stabilité structurale. Phases apparues après un maintien d'une durée de 3000 heures à des températures moyennes de 850 à 1000 °C

| T °C | % Cr | 5-5,5 | 5,5-6 | 6-6,5 | 6,5-7 |
|------|---|---|---|---|-------|
| 850 | fibres intactes pas de carbures $M'_{23}C_6$ pour Cr < 5,3% | fibres intactes carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains | beaucoup de carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains, quelques rares carbures en fibres dans la matrice, fibres dégradées dans joints | fibres transformées en $M'_{23}C_6$ | |
| 900 | fibres intactes quelques carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains | fibres intactes carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains | fibres intactes dans la matrice carbures $M'_{23}C_6$ aux joints | fibres transformées partiellement en $M'_{23}C_6$, carbures aux joints, fibres totalement transformées pour Cr \geq 7% | |
| 950 | fibres intactes pratiquement pas de carbure $M'_{23}C_6$ quand Cr \leq 5,3% | fibres intactes carbures $M'_{23}C_6$ dans joints de grains Cr < 5,7% peu de carbures | carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains début de transformation des fibres en $M'_{23}C_6$ | fibres transformées partiellement en $M'_{23}C_6$, carbures aux joints, fibres totalement transformées pour Cr \geq 7% | |
| 1000 | pas de carbure de chrome | fibres intactes quelques rares carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains | fibres intactes dans la matrice carbures $M'_{23}C_6$ aux joints de grains | fibres peu endommagées. $M'_{23}C_6$ aux joints de grains phase α et carbures de Cr sur quelques fibres | |

C- Dans une troisième famille de matériaux selon l'invention, le durcissement de la matrice par précipitation de la phase γ' est encore amélioré par une augmentation complémentaire de la teneur en aluminium, celle-ci étant portée à 7%. Pour assurer la stabilité structurale du composite pendant de longues durées de vie, c'est-à-dire pour éviter l'apparition du composé indésirable $Cr_{23}C_6$, la teneur en chrome est alors inférieure ou égale à 4% en poids. La double inégalité caractéristique de cette troisième famille est la suivante:

$$6\% < Al \leq 7\%$$

$$Cr \leq 4\%.$$

Pour une teneur en aluminium du composite supérieure à 7% en poids, la phase γ' se produirait en partie directement au cours du processus de solidification et perturberait la solidification du composite.

En revanche, dans les composites selon l'invention, un durcissement plus important de la matrice peut être obtenu par augmentation du durcissement de la solution solide γ de la matrice et ce, par une élévation de la teneur en W au-dessus de 10% en poids. Cependant, afin de conserver au système une bonne stabilité structurale, pour des teneurs en W supérieures à 10% et pouvant atteindre 14% en poids, la teneur en Cr est abaissée en correspondance jusqu'à ne pas être supérieure à 4% en poids pour une teneur en W de 14%, le choix de la teneur en chrome étant par ailleurs toujours déterminé compte tenu de la teneur en Al.

L'invention prévoit également de remplacer partiellement le W par du Mo, ce constituant ayant également un effet de durcissement en solution solide de la matrice.

D- Conformément à l'invention, dans cette autre famille de matériaux, le Mo est présent en une quantité en poids pouvant aller jusqu'à environ la moitié de celle du W. Ces composites répondent aux limites de composition données ci-après, les valeurs étant données d'une part pour des matériaux comprenant 6% d'aluminium et, d'autre part, pour des matériaux

| | | | |
|----|------------------|----|-------------------|
| Co | 0 à 20% en poids | Co | 0 à 20% en poids |
| W | 7 à 14% | W | 7 à 14% |
| Mo | 3 à 0% | Mo | 3 à 0% |
| Cr | $\leq 4\%$ | Cr | $\leq 3,5\%$ |
| Al | 6% | Al | 7% |
| Nb | 3,5 à 6% | Nb | 3,5 à 5% |
| C | 0,4 à 0,65% | C | 0,35 à 0,55% |
| Ni | complément à 100 | Ni | complément à 100. |

Des exemples particuliers de tels matériaux sont donnés ci-après:

Exemple 3

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% en poids |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Al | 6% |
| Cr | 4% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,46% |
| Ni | complément à 100. |

Exemple 4

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% en poids |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 3,5% |
| Al | 7% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,40% |
| Ni | complément à 100. |

Exemple 5

| | |
|----|-------------------|
| W | 10% en poids |
| Mo | 2% |
| Cr | 3,5% |
| Al | 7% |
| Nb | 3,8% |
| C | 0,40% |
| Ni | complément à 100. |

Suivant les besoins, d'autres éléments tels que Ta, V, Zr, Hf, Ti, peuvent être ajoutés au système de base pour favoriser le durcissement par le précipité γ' ou le renforcement par les fibres de monocarbure. Cependant, ces éléments ne doivent pas être ajoutés en une quantité telle que leur répartition dans les différentes phases du composite entraînerait une teneur en chrome de la solution solide γ supérieure à 15% en poids. A cet effet, il est prévu, conformément à l'invention, que de tels éléments peuvent être ajoutés jusqu'à concurrence de 2% en poids de la composition de base.

Des exemples de tels composites sont donnés ci-après:

Exemple 6

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% en poids |
| W | 10% |
| Mo | 2ol |
| Al | 6% |
| Cr | 4% |
| Ti | 1% |
| V | 1% |
| Nb | 2,2% |
| C | 0,5% |
| Ni | complément à 100. |

Exemple 7

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% en poids |
| W | 10% |
| Al | 6% |
| Cr | 4% |
| Ta | 2% |
| Nb | 4,2% |
| C | 0,45% |
| Ni | complément à 100. |

Exemple 8

| | |
|----|-------------------|
| Co | 10% en poids |
| W | 10% |
| Al | 6% |
| Cr | 4% |
| Ta | 1% |
| Nb | 4,5% |
| C | 0,45% |
| Ni | complément à 100. |

Les matériaux selon l'invention, malgré leur teneur en Cr relativement faible, présentent une bonne tenue à la corrosion sèche et à l'oxydation à haute température, comme le montrent les Tableaux VI et VII ci-après, relatifs à des essais de tenue des composites dans des gaz de combustion contenant 0,15% de soufre et 1 à 5 ppm de NaCl, à 850, 950 et 1050 °C.

Il ressort du Tableau VI qu'un composite selon l'invention à 4% de chrome (Ni - 10 Co - 10 W - 2 Mo - 6 Al - 4 Cr - 3,8 Nb - 0,46 C) présente une meilleure tenue à la corrosion

sèche et à l'oxydation à haute température, dans les conditions de l'essai, que l'alliage commercial IN-100.

L'invention prévoit également l'addition aux matériaux d'yttrium (Y) dans une proportion de 0,1 à 0,5% en poids,

dans le cas où une pièce en l'alliage est destinée à être soumise à des conditions particulièrement sévères relativement à l'oxydation et à la corrosion.

Tableau VI

Essai d'endommagement en corrosion cyclique (3 cycles par 24 heures)

Conditions d'essai:

- fuel T.R.O.
- soufre 0,15%
- air 3 fois stoechiométrique
- 1 ppm NaCl dans le gaz de combustion

| Composition | T °C | 850 °C | 950 °C | 1050 °C |
|--|------|--------|--------|---------|
| Ni - 20 Co - 10 Cr - 10 W - 4 Al - 4,9 Nb - 0,55 C | | 500 h* | 500 h* | 260 h |
| Ni - 10 Co - 8 Cr - 10 W - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C | | 500 h* | 500 h* | 500 h |
| Ni - 10 Co - 6 Cr - 10 W - 6 Al - 4,2 Nb - 0,47 C | | 500 h* | 500 h* | 500 h |
| Ni - 10 Co - 4 Cr - 10 W - 2 Mo - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C | | 350 h | 500 h* | 500 h |
| Ni - 10 Co - 4 Cr - 10 W - 2 Mo - 0,2 Y - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C | | 500 h | 500 h* | 500 h |
| IN 100 | | 140 h | 500 h* | 260 h |

*Essai interrompu après 500 heures sans apparition d'endommagement.

Tableau VII

Essai d'endommagement en corrosion cyclique (3 cycles par jour)

Conditions d'essai:

- fuel T.R.O.
- soufre 0,15%
- air 3 fois stoechiométrique
- 5 ppm NaCl dans le gaz de combustion

Durée en heures de l'essai jusqu'à l'apparition d'endommagement

| Composition | T °C | 850 °C | 950 °C | 1050 °C |
|--|------|--------|--------|---------|
| Ni - 20 Co - 10 Cr - 10 W - 4 Al - 4,9 Nb - 0,55 C | | 90 h | 473 h | 235 h |
| Ni - 10 Co - 8 Cr - 10 W - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C | | 90 h | 112 h | 453 h |
| Ni - 10 Co - 6 Cr - 10 W - 6 Al - 4,2 Nb - 0,47 C | | 110 h | 191 h | 500 h |
| Ni - 10 Co - 4 Cr - 10 W - 2 Mo - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C | | 90 h | 112 h | 429 h |
| Ni - 10 Co - 4 Cr - 10 W - 2 Mo - 0,2 Y - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C | | 90 h | 88 h | 425 h |
| IN 100 | | 40 h | 40 h | 425 h |

Le tableau VII fait ressortir ces propriétés pour l'alliage de ⁶⁰ composition ci-après:

| | |
|----|------|
| Co | 10% |
| W | 10% |
| Mo | 2% |
| Cr | 4% |
| Al | 6% |
| Nb | 3,8% |

| | |
|----|-------------------|
| C | 0,46% |
| Y | 0,2% |
| Ni | complément à 100. |

⁶⁵ L'addition d'yttrium dans les fourchettes indiquées ci-dessus n'affecte pas les propriétés mécaniques des matériaux selon l'invention. La stabilité structurale des matériaux de l'invention n'est également pas affectée par l'addition d'yttrium.

Le Tableau VIII montre, pour les alliages de composition pondérale ci-après, l'influence de l'addition d'yttrium sur leur tenue au fluage:

| | | |
|--------|-------------------|----|
| (a) Co | 10% | 5 |
| W | 10% | |
| Mo | 2% | |
| Cr | 4% | |
| Al | 6% | |
| Nb | 3,8% | 10 |
| C | 0,46% | |
| Y | 0,2% | |
| Ni | complément à 100. | |

| | |
|--------|-------------------|
| (b) Co | 10% |
| W | 10% |
| Cr | 8% |
| Al | 5% |
| Nb | 4,5% |
| C | 0,5% |
| Y | 0,2% |
| Ni | complément à 100. |

Tableau VIII

Influence de l'addition d'yttrium sur la tenue au fluage

(Tous les composites ont été élaborés par solidification unidirectionnelle à la vitesse de 1,2 cm/h)

| Composition | Conditions d'essai | Vitesse de fluage secondaire $\Delta l/l/t$ | Temps de rupture |
|---|--------------------|--|---------------------|
| b) { Ni - 10 Co - 10 W - 8 Cr - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C Ni - 10 Co - 10 W - 8 Cr - 5 Al - 4,5 Nb - 0,5 C - 0,2% Y | 850 °C/350 MPa | | 934 h |
| | | | 1180 h |
| a) { Ni - 10 Co - 10 W - 2 Mo - 4 Cr - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C Ni - 10 Co - 10 W - 2 Mo - 4 Cr - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C 0,2% Y Ni - 10 Co - 10 W - 2 Mo - 4 Cr - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C Ni - 10 Co - 10 W - 2 Mo - 4 Cr - 6 Al - 3,8 Nb - 0,46 C 0,2 Y | 900 °C/340 MPa | $4,16 \times 10^{-5}/h$ | 158 h |
| | | $2,87 \times 10^{-5}/h$ | 285 h |
| | 1000 °C/210 MPa | $2,62 \times 10^{-5}/h$ | 212 h |
| | | $1,73 \times 10^{-5}/h$ | 255 h |