(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 février 2011 (24.02.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/020976 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 1/02 (2006.01) *C22F 1/10* (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051748

(22) Date de dépôt international :
20 août 2010 (20.08.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0955714 20 août 2009 (20.08.2009) FR
1053607 7 mai 2010 (07.05.2010) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **AUBERT & DUVAL** [FR/FR]; Tour Maine Montparnasse, 33 Avenue du Maine, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DEVAUX, Alexandre** [FR/FR]; Les Ballages, F-63460 Combronde (FR). **HERITIER, Philippe** [FR/FR]; 46, rue Beausoleil, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

(74) Mandataires : **BLOT, Philippe** et al.; Cabinet LAVOIX, 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NICKEL SUPERALLOY AND PARTS MADE FROM SAID SUPERALLOY

(54) Titre : SUPERALLIAGE BASE NICKEL ET PIÈCES RÉALISÉES EN CE SUPERALLIAGE

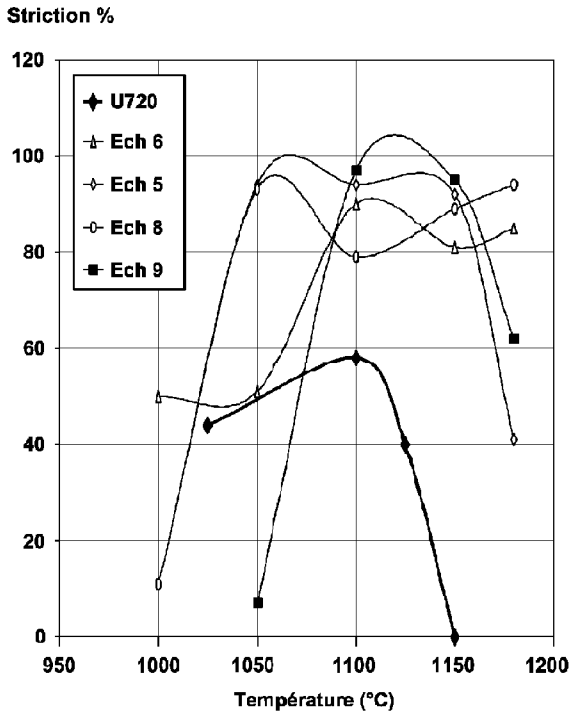


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a nickel superalloy having the following composition, the concentrations of the different elements being expressed as wt-%: Formula (I), the remainder consisting of nickel and impurities resulting from the production of said superalloy. In addition, the composition satisfies the following equation, wherein the concentrations of the different elements are expressed as atomic percent: Formula (II).

(57) Abrégé : Superalliage base nickel de composition suivante, les teneurs des divers éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux : formule: (I) le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration, et telle que la composition satisfait à l'équation suivante dans laquelle les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques : formule: (II)

WO 2011/020976 A1

LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Superalliage base nickel et pièces réalisées en ce superalliage

L'invention concerne le domaine des superalliages à base nickel, destinés notamment à la fabrication de pièces pour turbines terrestres ou aéronautiques, par exemple des disques de turbines.

L'amélioration des performances des turbines réclame des alliages de plus en plus performants aux hautes températures. Ils doivent notamment être capables de supporter des températures de fonctionnement de l'ordre de 700°C.

Dans ce but, on a développé des superalliages permettant de garantir de hautes propriétés mécaniques à ces températures (résistance à la traction, résistance au fluage et à l'oxydation, tenue à la propagation de fissures) pour les applications précitées, tout en préservant une bonne stabilité microstructurale procurant une durée de vie élevée aux pièces ainsi fabriquées.

Les alliages connus pouvant répondre à ce cahier des charges sont généralement très chargés en éléments favorisant la présence de la phase gamma' $Ni_3(Al, Ti)$, dont la proportion est souvent supérieure à 45% de la structure. Cela rend ces alliages impossibles à mettre en œuvre avec des résultats satisfaisants par la voie conventionnelle (voie lingot) où la coulée d'un lingot à partir de métal liquide est suivie par une série de traitements de mise en forme et de traitements thermiques. Ces alliages ne peuvent être obtenus que par métallurgie des poudres, avec l'inconvénient majeur d'un coût d'obtention très élevé.

Pour diminuer les coûts d'obtention, il a été développé des alliages autorisant une mise en œuvre par voie conventionnelle. Il s'agit notamment du superalliage base nickel connu sous la dénomination UDIMET 720, tel que décrit notamment dans les documents US-A-3 667 938 et US-A-4 083 734. Ce superalliage a typiquement la composition, décrite en pourcentages pondéraux :

- traces ≤ Fe ≤ 0,5% ;
- 12% ≤ Cr ≤ 20% ;
- 13% ≤ Co ≤ 19% ;
- 2% ≤ Mo ≤ 3,5% ;
- 0,5% ≤ W ≤ 2,5% ;
- 1,3% ≤ Al ≤ 3% ;
- 4,75% ≤ Ti ≤ 7% ;

- 0,005% ≤ C ≤ 0,045% pour les versions à bas carbone, la teneur en carbone pouvant monter à 0,15% pour les versions à haut carbone ;

- 0,005% ≤ B ≤ 0,03% ;

- traces ≤ Mn ≤ 0,75% ;

- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,08% ;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

Il a été également mis au point l'alliage connu sous la dénomination TMW 4 dont une composition possible en pourcentages pondéraux est typiquement :

- Cr = 15% ;

- Co = 26,2 % ;

- Mo = 2,75% ;

- W = 1,25% ;

- Al = 1,9% ;

- Ti = 6% ;

- C = 0,015% ;

- B = 0,015% ;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

Les superalliages du type UDIMET 720 ou TMW4 permettent d'atteindre en partie les objectifs visés. A hautes températures ils conservent, en effet, de bonnes propriétés mécaniques, du fait de leurs fortes teneurs en Co, et ces alliages peuvent être obtenus par voie conventionnelle à partir d'un lingot, donc de façon moins onéreuse que par métallurgie des poudres.

Cependant, ils présentent encore un coût élevé en raison, justement, de leur teneur importante en Co qui est généralement comprise entre 12 et 27 %. De plus, ils restent difficiles à mettre en œuvre par voie lingot conventionnelle, du fait d'une faible aptitude au forgeage due, notamment, à une fraction volumique de phase gamma' qui reste importante (environ 45%). En effet, à cause de la fraction volumique de phase gamma' importante, les plages de température dans lesquelles un forgeage est possible sans risque de former des criques sont étroites, et elles imposent d'effectuer des remises au four fréquentes pour maintenir en permanence une température convenable pendant le forgeage. Par ailleurs, pour ces alliages le forgeage en supersolvus gamma' (c'est-à-dire au-dessus de la température de solvus gamma' et donc à une température à laquelle

la phase gamma' est mise en solution ,) est impossible, car il y aurait un risque d'apparition de criques. Ces alliages ne peuvent être forgés qu'en subsolvus (donc à une température inférieure au solvus gamma'), ce qui conduit à des structures hétérogènes comprenant des fuseaux de phase gamma' et entraînant des défauts de perméabilité lors des contrôles non destructifs aux ultrasons. Pour ces alliages le procédé de forgeage est donc délicat, difficile à maîtriser et coûteux.

Pour réduire les coûts d'obtention, on a développé de nouveaux superalliages de nickel autorisant les applications précitées à des températures d'emploi voisines de 700°C. Un alliage de ce type connu sous la dénomination « 718 PLUS», qui est décrit dans le document WO-A-03/097888 a typiquement la composition suivante en pourcentages pondéraux :

- traces ≤ Fe ≤ 14% ;
- 12% ≤ Cr ≤ 20% ;
- 5% ≤ Co ≤ 12% ;
- traces ≤ Mo ≤ 4%;
- traces ≤ W ≤ 6% ;
- 0,6% ≤ Al ≤ 2,6%;
- 0,4% ≤ Ti ≤ 1,4%;
- 4% ≤ Nb ≤ 8%;
- traces ≤ C ≤ 0,1%;
- 0,003% ≤ P ≤ 0,03%;
- 0,003% ≤ B ≤ 0,015%;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

Pour diminuer les coûts d'obtention dus aux matières premières (éléments d'alliage) utilisées, par rapport aux alliages antérieurs précités, le 718 PLUS a une teneur en Co moins importante. Par ailleurs pour diminuer les coûts d'obtention dus au traitement thermomécanique, la forgeabilité de cet alliage a été améliorée en diminuant considérablement la fraction volumique de la phase gamma'. L'abaissement de la fraction volumique de phase gamma' s'est, cependant, faite au détriment des propriétés mécaniques à chaud et des performances des pièces en général, qui, de fait, sont nettement inférieures à celles des alliages précédemment mentionnés.

Dans le domaine des turbines terrestres ou aéronautiques, l'emploi de l'alliage 718 PLUS est donc limité à certaines applications dont les exigences en termes de sollicitations thermo-mécaniques sont moins critiques.

Par ailleurs, l'alliage 718 PLUS possède une teneur élevée en Nb (comprise entre 4 et 8 %), qui est néfaste pour son homogénéité chimique lors de l'élaboration. En effet, le Nb est un élément qui conduit à des ségrégations importantes à l'issue de la solidification. Ces ségrégations peuvent conduire à la formation de défauts d'élaboration (taches blanches). Seules des fenêtres de vitesses de refusion étroites et précises lors de l'élaboration du lingot permettent de réduire ces défauts. L'élaboration du 718 PLUS implique donc un procédé qui est complexe et difficile à maîtriser. Des teneurs élevées en Nb dans les superalliages sont également connues pour être assez néfastes à la propagation de fissures à haute température.

Le but de l'invention est de proposer un alliage ayant un faible coût d'obtention, c'est-à-dire avec un coût en éléments d'alliage moins important que celui d'alliages du type de l'UDIMET 720, et dont l'aptitude au forgeage serait accrue par rapport à des alliages du type de l'UDIMET 720, et ce tout en présentant à hautes températures (700°C) des propriétés mécaniques élevées, c'est à dire supérieures à celles du 718 PLUS. Autrement dit, on vise à proposer un alliage dont la composition permettrait d'obtenir un compromis entre des propriétés mécaniques à chaud élevées et un coût d'obtention acceptable pour les applications précitées. Cet alliage devrait également pouvoir être obtenu dans des conditions d'élaboration et de forgeage pas trop contraignantes pour fiabiliser cette obtention.

A cet effet, l'invention a pour objet un superalliage base nickel de composition suivante, les teneurs des divers éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux :

- 1,3 % ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- traces ≤ Co ≤ 11 % ;
- 14 % ≤ Cr ≤ 17 % ;
- traces ≤ Fe ≤ 12 % ;
- 2 % ≤ Mo ≤ 5 % ;
- 0,5 % ≤ Nb + Ta ≤ 2,5 % ;

- 2,5 % ≤ Ti ≤ 4,5 % ;
- 1 % ≤ W ≤ 4 % ;
- 0,0030 % ≤ B ≤ 0,030 % ;
- traces ≤ C ≤ 0,1 % ;
- 0,01 % ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration,

et telle que la composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

8 ≤ Al at% + Ti at% + Nb at% + Ta at% ≤ 11

0,7 ≤ (Ti% at%+ Nb% at% + Ta%at) / Al% at% ≤ 1,3

De préférence sa composition satisfait à l'équation suivante dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

1 ≤ (Ti% at%+ Nb%at% + Ta%at) / Al% at%≤ 1,3

De préférence, il contient en pourcentages pondéraux entre 3 et 12 % de Fe,

De préférence, sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- 1,3% ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- 7% ≤ Co ≤ 11 % ;
- 14% ≤ Cr ≤ 17 % ;
- 3% ≤ Fe ≤ 9 % ;
- 2% ≤ Mo ≤ 5 % ;
- 0,5% ≤ Nb + Ta ≤ 2,5 % ;
- 2,5% ≤ Ti ≤ 4,5 % ;
- 1% ≤ W ≤ 4% ;
- 0,0030% ≤ B ≤ 0,030% ;
- traces ≤ C ≤0,1 % ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

8 ≤ Al at% + Ti at%+ Nb at% + Ta at% ≤ 11

0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

De préférence, pour cet alliage, 1 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3.

Mieux, la composition de l'alliage est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- 1,8% ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- 7% ≤ Co ≤ 10 % ;
- 14% ≤ Cr ≤ 17 % ;
- 3,6% ≤ Fe ≤ 7% ;
- 2% ≤ Mo ≤ 4 % ;
- 0,5% ≤ Nb + Ta ≤ 2 % ;
- 2,8% ≤ Ti ≤ 4,2 % ;
- 1,5% ≤ W ≤ 3,5% ;
- 0,0030% ≤ B ≤ 0,030% ;
- traces ≤ C ≤0,07 % ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

8 ≤ Al at% + Ti at%+ Nb at% + Ta at% ≤ 11

0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

Dans certains cas pour cet alliage 0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,15

Dans certains cas pour cet alliage, 1 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3.

De préférence, ces superalliages comprennent une fraction de phase gamma' comprise entre 30 et 44% de préférence entre 32 et 42 % et le solvus de la phase gamma' du superalliage est inférieur à 1145°C

De préférence, la composition de l'alliage satisfait l'équation suivante, dans laquelle les teneurs des éléments sont calculées dans la matrice gamma à 700°C et sont exprimées en pourcentage atomique :

0,717 Ni at% + 0,858 Fe at% + 1,142 Cr at% + 0,777 Co at% + 1,55 Mo at% + 1,655 W at% + 1,9 Al at% + 2,271 Ti at% + 2,117 Nb at% + 2,224 Ta at% ≤ 0,901.

De préférence, la teneur en Cr (exprimée en pourcentage atomique) est, dans la matrice gamma à 700°C, supérieure à 24 at%.

De préférence, la teneur en Mo + W (exprimée en pourcentage atomique) est ≥ 2,8 at% dans la matrice gamma.

L'invention a également pour objet une pièce en superalliage de nickel, caractérisée en ce que sa composition est du type précédent.

Il peut s'agir d'un composant de turbine à gaz aéronautique ou terrestre.

Comme on l'aura compris, l'invention repose sur un équilibrage précis de la composition de l'alliage pour obtenir à la fois des propriétés mécaniques, une facilité de forgeage et de préférence un coût matière de l'alliage aussi modéré que possible, rendant l'alliage adapté à une production économique par la voie lingot classique de pièces pouvant fonctionner sous des sollicitations mécaniques et thermiques élevées, notamment dans les turbines terrestres et aéronautiques.

L'invention va à présent être décrite, en référence à la figure 1 annexée qui montre les forgeabilités respectives (représentées par la striction) mesurées sur des lingots refondus et homogénéisés, à des températures de 1000 à 1180°C, d'alliages selon l'invention et d'un alliage de référence de type UDIMET 720 auquel l'invention vise à se substituer.

Tout en offrant de bonnes propriétés mécaniques, l'alliage selon l'invention a de bonnes aptitudes au forgeage par des teneurs limitées en éléments générant de la phase gamma', et notamment en Nb, pour éviter également des problèmes de ségrégation lors de l'élaboration. Un alliage selon l'invention est par exemple forgeable dans le domaine du supersolvus de l'alliage ce qui permet d'assurer une meilleure homogénéité du métal et de réduire significativement les coûts liés au procédé de forgeage.

Comme on pourra le constater, un superalliage selon l'invention permet, en plus de la réduction des coûts associées aux matières premières, de réduire les coûts relatifs au procédés d'élaboration et aux procédés de traitement thermomécaniques (forgeage et matriçage) d'une pièce réalisée dans ce superalliage.

Les alliages obtenu selon cette invention le sont globalement à relativement faible coût, en tout cas à un coût plus faible que celui des alliages types UDIMET

720, et ce, tout en présentant à hautes températures des propriété mécaniques élevées c'est-à-dire supérieures à des alliages du type 718 PLUS.

L'abaissement de la teneur en Co en dessous de 11% permet de diminuer considérablement le coût de l'alliage, le Co étant parmi les éléments d'alliage présents massivement dans l'invention, celui qui est le plus onéreux. Pour maintenir de bonnes propriétés mécaniques en fluage et en traction, l'abaissement de la teneur en Co est, d'une part, compensé par un ajustement des teneurs en Ti, Nb, et Al formant la phase durcissante gamma' et, d'autre part, compensé par un ajustement des teneurs en W et Mo qui viennent durcir la matrice gamma de l'alliage.

Les inventeurs ont pu constater qu'un ajout de Fe en substitution partielle de la teneur en Co (par rapport à des alliages du type UDIMET 720 ou TMW-4) permettait aussi de réduire significativement le coût de l'alliage.

Les inventeurs ont pu constater qu'une teneur optimale de Co était comprise entre 7 et 11%, mieux 7 à 10%, pour atteindre un accroissement significatif des propriétés mécaniques telle que la résistance au fluage tout en maintenant un faible coût en matières premières, de préférence par l'ajout de 3 à 9% de Fe, mieux de 3,6 à 7%, dans la composition. Au-delà de 11% de Co les inventeurs on pu constater que les performances de l'alliage n'étaient pas significativement améliorées.

Un alliage selon cette composition permet d'atteindre les propriétés mécaniques voisines des alliages les plus performants tels que ceux précités (UDIMET 720 et TMW-4) tout en gardant un faible coût d'obtention puisque, par exemple, il est possible d'atteindre facilement un coût de matières premières inférieur à 24 € / kg (coût voisin du 718 PLUS, voir les exemples ci-après). Pour déterminer le coût des matières premières constituant le métal liquide à partir duquel le lingot sera coulé et forgé, on a considéré, pour chaque élément, les coûts suivants au kg :

- Ni : 20 € / kg,
- Fe : 1 € / kg
- Cr : 14 € / kg,
- Co : 70 € / kg,
- Mo : 55 € / kg,

- W : 30 € / kg,
- Al : 4 € / kg,
- Ti : 11 € / kg,
- Nb : 50 € / kg,
- Ta : 130 € / kg

Bien entendu, ces chiffres peuvent fortement varier dans le temps, et l'équation (1) qui va être présentée, par laquelle on a déterminé ce qui représenterait une optimisation de la composition de l'alliage en termes de coût des matières premières, n'a qu'une valeur indicative et ne constitue pas un paramètre devant être strictement respecté pour que l'alliage soit conforme à l'invention.

Le ratio visé de la somme des teneurs en Ti, Nb et Ta et de la teneur en Al permet d'assurer un durcissement par solution solide de la phase gamma' tout en évitant le risque d'apparition d'une phase aiguillée dans l'alliage qui pourrait altérer sa ductilité.

Une fraction minimale de phase gamma' (de préférence 30%, mieux 32%) est souhaitée pour obtenir une très bonne tenue en fluage et en traction à 700°C. La fraction et le solvus de la phase gamma' doivent être cependant, de préférence, respectivement inférieurs à 44% (mieux 42%) et à 1145°C pour que l'alliage conserve une bonne forgeabilité, et aussi pour que l'alliage puisse être en partie forgé dans le domaine supersolvus, c'est-à-dire à une température comprise entre le solvus gamma' et la température de début de fusion.

Les proportions des phases présentes dans l'alliage, telles que les fractions volumiques de phases gamma' et les concentrations molaires des phases TCP (dont la définition sera donnée plus loin), ont été déterminées, par les inventeurs et en fonction de la composition, en ayant recours à des diagrammes de phases obtenus par des calculs thermodynamiques (au moyen du logiciel THERMOCALC couramment utilisé par les métallurgistes).

Le paramètre Md, qui est habituellement utilisé comme indicateur de la stabilité des superalliages, doit être inférieur à 0,901 pour conférer à l'alliage selon l'invention une stabilité optimale. Dans le cadre de l'invention la composition peut donc être ajustée pour atteindre un $Md \leq 0,901$ sans nuire aux autres propriétés mécaniques de l'alliage. Au-delà de 0,901, l'alliage risque d'être instable, c'est à

dire de donner lieu, au cours d'une utilisation prolongée à la précipitation de phases néfastes, telles que les phases sigma et mu qui fragilisent l'alliage.

Les conditions précitées sur la teneur en Mo + W dans la matrice gamma sont justifiées pour éviter la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu. Les phases sigma et mu lorsqu'elles se développent en quantité excessive, entraînent une réduction importante de la ductilité et de la résistance mécanique des alliages.

Il a également été observé que des teneurs excessives en Mo et W altèrent fortement la forgeabilité de l'alliage et réduisent considérablement le domaine de forgeabilité, c'est-à-dire le domaine de température où l'alliage tolère des déformations importantes pour la mise en forme à chaud. Ces éléments ont en outre des masses atomiques élevées, et leur présence se traduit par une augmentation notable de la masse volumique de l'alliage qui pour les applications aéronautiques est un critère prépondérant.

La composition selon l'invention permet de maintenir une valeur de TCP (« Topologically close-packed » = phases topologiquement compactes telles que les phases mu + sigma dont la teneur est exprimée en pourcentage molaire de phase) inférieure à 6% à 700°C dans l'alliage. Cette valeur permet de confirmer que le superalliage selon l'invention possède une très bonne stabilité microstructurale aux hautes températures.

Les équations respectées obligatoirement ou optimalement par la composition de l'alliage selon l'invention sont :

(1) (optimalement) coût (€/kg) < 25 avec coût = 20 Ni% + Fe% + 14 Cr% + 70 Co% + 55 Mo% + 30 W% + 4 Al% + 11 Ti% + 50 Nb% + 130 Ta% en pourcentages pondéraux, avec les réserves exprimées plus haut sur la stricte validité de ce critère, dues aux variations inévitables du cours des éléments d'alliage).

(2) (optimalement) Md = 0,717 Ni at% + 0,858 Fe at% + 1,142 Cr at% + 0,777 Co at% + 1,55 Mo at% + 1,655 W at% + 1,9 Al at% + 2,271 Ti at% + 2,117 Nb at%+ 2,224 Ta at% ≤ 0,901, les teneurs (at%) en les divers éléments étant calculées dans la matrice gamma à 700°C (équation résultant de calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de modèles habituellement connus des métallurgistes travaillant dans le domaine des superalliages base nickel).

(3) (optimalement) Cr ≥ 24 at% dans la matrice gamma à 700°C pour optimiser la résistance à l'oxydation (optimisation résultant de calculs thermodynamiques).

(4) (obligatoirement) 0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3 pour assurer un durcissement de la phase γ' et limiter le risque d'apparition d'une phase aiguillée, et optimalement 1 ≤ (%Ti + %Nb + %Ta) / %Al ≤ 1,3 pour un meilleur durcissement, et optimalement 0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,15 pour éviter le risque d'apparition d'une phase aiguillée.

(5) (obligatoirement) 8 < Al at% + Ti at% + Nb at% + Ta at% < 11 pour assurer une fraction adéquate de phase gamma'.

(6) (optimalement) 30% < fraction γ' < 45% et solvus γ' < 1145°C (optimisation résultant de calculs thermodynamiques) ; mieux : 32% < fraction γ' < 42% ; c'est dans cet intervalle que l'on obtient le meilleur compromis entre d'une part, la tenue au fluage et la résistance à la traction, et, d'autre part, la forgeabilité ; la valeur optimale est d'environ 37 %.

(7) (optimalement) % molaire de phases TCP ≤ 6% à 700°C pour assurer une bonne stabilité microstructurale aux hautes températures (optimisation résultant de calculs thermodynamiques).

(8) (optimalement) Mo at%+ W at% dans la phase gamma à 700°C ≥ 2,8 pour assurer un bon durcissement de la matrice gamma (optimisation résultant de calculs thermodynamiques), mais sans dépasser des teneurs pondérales en Mo de 5% et en W de 4% pour éviter la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu.

On va à présent motiver en détail, élément par élément, les choix des teneurs selon l'invention.

Cobalt

La teneur en cobalt a été limitée à des teneurs inférieures à 11%, mieux inférieures à 10%, pour des raisons économiques, dans la mesure où cet élément est un des plus onéreux de ceux entrant dans la composition de l'alliage (voir l'équation (1) où cet élément a la deuxième plus forte pondération après Ta). Avantageusement, une teneur minimale de 7% est souhaitée afin de conserver une très bonne tenue en fluage.

Fer

La substitution du nickel ou du cobalt par le fer présente l'avantage de réduire significativement le coût de l'alliage. L'ajout de fer favorise cependant la précipitation de la phase sigma nocive pour la ductilité et la sensibilité à l'entaille. La teneur en fer de l'alliage doit donc être ajustée de manière à obtenir une réduction de coût significative tout en garantissant un alliage très stable à haute température (équations (2), (7)). La teneur en Fe est, dans le cas général, comprise entre des traces et 12%, mais est de préférence comprise entre 3 et 12%, mieux entre 3 et 9%, mieux entre 3,6 et 7%.

Aluminium, Titane, Niobium, Tantale

Les teneurs pondérales de ces éléments sont de 1,3 à 2,8%, mieux 1,8 à 2,8% pour Al, 2,5 à 4,5%, mieux 2,8 à 4,2% pour Ti, 0,5 à 2,5%, mieux 0,5 à 2% pour la somme Ta + Nb.

Bien que la précipitation de la phase gamma' dans les alliages à base de nickel relève essentiellement de la présence d'aluminium en concentration suffisante, les éléments Ti, Nb et Ta, peuvent favoriser l'apparition de cette phase si ils sont présents dans l'alliage avec une concentration suffisante : les éléments aluminium, titane, niobium et tantale sont des éléments dits « gamma'-gènes ». Le domaine de stabilité de la phase gamma' (dont le solvus gamma' de l'alliage est représentatif) et la fraction de phase gamma' sont donc fonction de la somme des concentrations atomiques at% en aluminium, titane, niobium et tantale. Ces éléments ont été ainsi ajustés de manière à obtenir, optimalement, une fraction de phase γ' comprise entre 30% et 44%, mieux entre 32% et 42%, et un solvus de phase gamma' inférieur à 1145°C. Une fraction adéquate de phase gamma' dans les alliages de l'invention est obtenue avec une somme des teneurs en Al, Ti, Nb et Ta supérieure ou égale à 8 at% et inférieure ou égale à 11 at%. Une fraction minimale de phase gamma' est souhaitée pour obtenir une très bonne tenue en fluage et en traction à 700°C. La fraction et le solvus de la phase gamma' doivent être cependant, de préférence, inférieurs respectivement à 44% et à 1145°C pour que l'alliage conserve une bonne forgeabilité, et aussi puisse être en partie forgé dans le domaine supersolvus, c'est-à-dire à une température comprise entre le solvus gamma' et la température de début de fusion. Une fraction de phase γ' et une température de solvus excédant les limites supérieures précédemment citées

rendraient plus difficile la mise en œuvre de l'alliage par la voie lingot conventionnelle, ce qui risquerait d'atténuer l'un des avantages de l'invention.

Selon un aspect remarquablement avantageux de l'invention, les teneurs en aluminium, titane, niobium et tantale sont telles que le rapport entre la somme des teneurs en titane, niobium et tantale, et la teneur en aluminium, est supérieur ou égal à 0,7 et inférieur ou égal à 1,3. En effet, le durcissement en solution solide dans la phase gamma' apporté par Ti, Nb et Ta est d'autant plus élevé que le rapport (Ti at% + Nb at%+ Ta at%) / Al at% est élevé. Un rapport supérieur ou égal à 1 sera préféré pour garantir un meilleur durcissement. Cependant, pour une même teneur en aluminium, des teneurs trop élevées en Ti, Nb ou Ta favorisent la précipitation de phases aiguillées de type eta (Ni_3Ti) ou delta ($Ni_3(Nb,Ta)$) qui ne sont pas souhaitées dans le cadre de l'invention : ces phases si elles sont présentes en quantités trop importantes, peuvent altérer la ductilité à chaud de l'alliage en précipitant sous forme d'aiguilles aux joints de grains. Le rapport (Ti at% + Nb at% + Ta at %) / Al at% ne doit donc, pas excéder 1,3, et de préférence 1,15 pour prévenir la précipitation de ces phases néfastes. Les teneurs en Nb et Ta sont, d'autre part, inférieures à la teneur en titane pour que la densité de l'alliage reste acceptable (inférieure à 8,35), en particulier pour ses applications aéronautiques. Il est également connu de l'homme du métier que des teneurs trop élevées en niobium sont néfastes à la résistance à la propagation de fissures à chaud (650-700°C). Le niobium est, de préférence, présent dans une proportion plus importante que le tantale dans la mesure où le tantale présente un coût et une masse atomique plus élevées que le niobium. Les équations (1), (4) et (5) rendent compte de ces conditions.

Molybdène et Tungstène

La teneur en Mo doit être comprise entre 2 et 5% et la teneur en W entre 1 et 4%. Optimalement, la teneur en Mo est comprise entre 2 et 4% et la teneur en W comprise entre 1,5 et 3,5%.

Le molybdène et le tungstène apportent un fort durcissement de la matrice gamma par effet de solution solide. Les teneurs en Mo et W doivent être soigneusement ajustées pour obtenir un durcissement optimal sans provoquer la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu. Ces phases, lorsqu'elles se développent en quantité excessive, entraînent une

réduction importante de la ductilité et de la résistance mécanique des alliages. Il a également été observé que des teneurs excessives en Mo et W altèrent fortement la forgeabilité de l'alliage et réduisent considérablement le domaine de forgeabilité, c'est-à-dire le domaine de température où l'alliage tolère des déformations importantes pour la mise en forme à chaud. Ces éléments ont, en outre, des masses atomiques élevées, et leur présence se traduit par une augmentation notable de la masse volumique de l'alliage, ce qui n'est pas souhaitable pour les applications aéronautiques notamment. Les équations (2), (7) et (8) rendent compte de ces conditions.

Chrome

Le chrome est indispensable à la tenue à l'oxydation et à la corrosion de l'alliage et joue ainsi un rôle essentiel pour la résistance de l'alliage aux effets de l'environnement à haute température. La teneur en chrome (14 à 17% en poids) des alliages de l'invention a été déterminée de manière à introduire une concentration minimale de 24 at% de Cr dans la phase gamma à 700°C, en tenant compte du fait qu'une teneur trop élevée en chrome favorise la précipitation de phases néfastes telles que la phase sigma et détériore donc la stabilité à chaud. Les équations (2), (3) et (7) rendent compte de ces conditions.

Bore, Zirconium, Carbone

La teneur en B est comprise entre 0,0030 et 0,030%. La teneur en Zr est comprise entre 0,01 et 0,06%. La teneur en C est comprise entre des traces et 0,1%, optimalement entre des traces et 0,07%.

Les éléments dits mineurs que sont le carbone, le bore et le zirconium forment des ségrégations aux joints de grains, par exemple sous forme de borures ou de carbures. Ils contribuent à accroître la résistance et la ductilité des alliages en piégeant des éléments nocifs comme le soufre et en modifiant la composition chimique au niveau des joints de grains. Leur absence serait préjudiciable. Toutefois, des teneurs excessives entraînent une réduction de la température de fusion et altèrent fortement la forgeabilité. Il faut donc les maintenir dans les limites qui ont été dites.

On va à présent décrire des exemples, testés en laboratoire, de mise en œuvre de l'invention et les comparer à des exemples de référence. Les teneurs du tableau 1 sont indiquées en pourcentages pondéraux. Aucun de ces exemples ne

contient de tantale dans des proportions notables, mais cet élément a un comportement comparable à celui du niobium, comme on l'a dit.

	exemple	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti	W	B	C	Zr	P
Ref	1	1,4	9,0	18,0	10,2	2,8	5,6	reste	0,7	1,0	0,0052	0,002	-	0,009
Ref	2	1,7	9,0	15,5	5,0	3,0	1,4	reste	3,9	2,5	0,0110	0,002	0,03	-
Inv	3	2,2	9,0	15,5	5,1	3,0	1,3	reste	3,9	2,5	0,0110	0,003	0,03	-
Ref	4	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	3,4	reste	2,4	2,5	0,0100	0,004	0,03	-
Inv	5	2,1	11,0	15,0	11,0	2,5	1,0	reste	3,6	1,5	0,0100	0,040	0,03	-
Inv	6	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	1,0	reste	3,6	2,5	0,0110	0,005	0,03	-
Inv	7	2,1	6,1	15,5	3,1	3,4	1,0	reste	3,6	3,0	0,0120	0,011	0,03	-
Inv	8	1,8	2,1	16,0	9,2	2,8	1,0	reste	3,3	2,5	0,0110	0,006	0,03	-
Inv	9	2,3	9,1	15,0	3,1	3,1	1,2	reste	4,0	2,2	0,0110	0,007	0,03	-
Inv	10	2,4	8	15,3	4	3	0,7	reste	3,3	3	0,0120	0,01	0,04	-

Tableau 1 : compositions des échantillons testés en laboratoire

Les exemples 1 à 4 ont été élaborés par fusion VIM pour réaliser des lingots de 10 kg.

Les exemples 5 à 10 ont été élaborés par fusion VIM puis refusion VAR pour réaliser des lingots de 200 kg.

L'exemple de référence 1 correspond à un alliage 718 PLUS classique.

L'exemple de référence 2 est hors de l'invention à cause d'un ratio (Ti at% + Nb at%) / Al at% = 1,5,, donc supérieur à 1,3.

L'exemple de référence 4 est hors de l'invention à cause d'une teneur en Nb trop élevée qui correspond théoriquement à la teneur en Nb au-delà de laquelle la phase delta est susceptible d'apparaître.

Les exemples 5, 7, 8 et 9 correspondent à l'invention, quoique à des variantes non optimisées de celle-ci.

Les exemples 3, 6 et 10 correspondent à la version préférée de l'invention.

La composition optimale a été obtenue pour l'exemple 6. Par comparaison avec cet exemple 6 :

- l'exemple 5 contient davantage de Fe, Co et C et moins de Mo et W ;

- l'exemple 7 contient moins de Fe et Co et davantage de Mo et W ;

- l'exemple 8 est moins chargé en éléments d'alliage tels que Al, Co, Mo, Ti et plus chargé en Fe ;

- l'exemple 9 est plus chargé en éléments d'alliage tels que Al, Ti, Nb et moins chargé en Fe et W ;

- l'exemple 10 a un ratio (Ti at% + Nb at%) / Al at% moins élevé et comporte plus de W, moins de Co et moins de Fe ;

- l'exemple de référence 2 contient plus de Ti et de Nb et moins de Al, pour une fraction de phase gamma' égale ; le ratio (Ti at% + Nb at%) / Al at% est plus élevé.

- l'exemple 3 contient plus d'Al et de Nb et de Ti, donc une fraction de phase gamma' plus élevée ;

- l'exemple 4, pour une fraction de phase gamma' égale, contient plus de Nb et moins de Ti.

Le tableau 2 présente des caractéristiques supplémentaires des alliages testés, avec leurs principales propriétés mécaniques : résistance à la traction Rm, limite d'élasticité $Rp_{0,2}$, allongement à la rupture A, durée de vie en fluage à 700°C sous une contrainte de 600 MPa. Les propriétés mécaniques sont données en valeurs relatives par rapport à celles de l'exemple 1 de référence qui est du type 718 PLUS habituel.

							(Rationnalisés par rapport au 718 PLUS)			
	Exemple	Fraction Gamma' (%)	Solvus Gamma' (°C)	(Ti+Nb+Ta) / Al	Md	Coût (€/kg)	Rm 700°C	$Rp_{0,2}$ 700°C	A% 700°C	Durée de vie fluage 700°C 600MPa
Ref	1	26	950	1,35	0,904	23,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Ref	2	36	1100	1,5	0,892	23,6	1,3	1,3	0,8	1,8
Inv	3	40	1115	1,17	0,895	23,7	1,3	1,3	1,2	8
Ref	4	37	1070	1,13	0,899	24,4	1,1	1,2	0,6	0,1
Inv	5	37	1095	1,1	0,896	23,7	1,2	1,15	1,3	3,5
Inv	6	37	1095	1,1	0,894	23,6	1,3	1,2	1,4	5,3
Inv	7	37	1105	1, 1	0,895	22,6	1,2	1,2	1,5	3
Inv	8	32	1070	1,2	0,891	19,2	1,2	1,1	1,5	1,1

Inv	9	42	1125	1,15	0,895	23,9	1,2	1,3	1,1	8,3
Inv	10	40	1095	0,85	0,895	23,2	1,15	1,1	1,5	6,2

Tableau 2 caractéristiques complémentaires et propriétés mécaniques des échantillons

La résistance à la traction et la durée de vie en fluage des alliages de l'invention sont toutes nettement supérieures à celles de l'alliage 718 PLUS (exemple 1), alors que le coût de l'alliage est comparable ou inférieur. Le gain en traction, en limite d'élasticité et en fluage est moindre pour l'exemple 8, mais le coût de cet alliage est bien inférieur à celui du 718 PLUS. Les exemples 2 et 4, qui ne font pas partie de l'invention, montrent une diminution de la ductilité à chaud par rapport à celle obtenue avec le 718 PLUS, qui se manifeste par un moindre allongement à la rupture.

Les propriétés mécaniques des alliages de l'invention sont, ainsi, bien supérieures à celles du 718 PLUS et voisines de celles de l'UDIMET 720.

Les alliages de l'invention ont un coût de matières premières qui est inférieur ou égal à celui du 718 PLUS, et ils sont donc beaucoup moins onéreux que l'UDIMET 720, dont le coût en matières premières, calculé selon les mêmes critères, s'élèverait à 26,6 €/kg.

Un autre avantage des alliages de l'invention par rapport à l'UDIMET 720 est incontestablement une meilleure forgeabilité qui facilite la mise en œuvre des alliages et diminue les coûts de fabrication. En effet, la figure 1 montre que les alliages de l'invention présentent un meilleur coefficient de striction et donc une excellente forgeabilité à l'état de lingot homogénéisé entre 1100 et 1180°C, et que ces alliages tolèrent, contrairement à l'UDIMET 720, un forgeage à une température supérieure au solvus de la phase gamma'. Ceci permet d'obtenir des gammes de transformation moins complexes et des microstructures plus homogènes : l'affinement du grain peut s'effectuer dans les premiers stades de transformation en l'absence de phase gamma'.

REVENDICATIONS

1.- Superalliage base nickel de composition suivante, les teneurs des divers éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux :

- 1,3% ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- traces ≤ Co ≤ 11 % ;
- 14% ≤ Cr ≤ 17 % ;
- traces ≤ Fe ≤ 12 % ;
- 2% ≤ Mo ≤ 5 % ;
- 0,5% ≤ Nb + Ta ≤ 2,5 % ;
- 2,5% ≤ Ti ≤ 4,5 % ;
- 1% ≤ W ≤ 4% ;
- 0,0030% ≤ B ≤ 0,030% ;
- traces ≤ C ≤ 0,1 % ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration,

et telle que la composition satisfait aux équations suivantes dans laquelle les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$8 \leq Al\ at\% + Ti\ at\% + Nb\ at\% + Ta\ at\% \leq 11$

$0,7 \leq (Ti\ at\% + Nb\ at\% + Ta\ at\%) / Al\%\ at\% \leq 1,3$

2- Superalliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa composition satisfait à l' équation suivante dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$1 \leq (Ti\ at\% + Nb\ at\% + Ta\ at\%) / Al\ at\% \leq 1,3$

3.- Superalliage selon la revendication 1 ou 2,, caractérisé en ce qu'il contient en pourcentages pondéraux entre 3 et 12 % de Fe,

4.- Superalliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- 1,3% ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- 7% ≤ Co ≤ 11 % ;
- 14% ≤ Cr ≤ 17 % ;
- 3% ≤ Fe ≤ 9 % ;
- 2% ≤ Mo ≤ 5 % ;

- 0,5% ≤ Nb + Ta ≤ 2,5 % ;
- 2,5% ≤ Ti ≤ 4,5 % ;
- 1% ≤ W ≤ 4% ;
- 0,0030% ≤ B ≤ 0,030% ;
- traces ≤ C ≤0,1 % ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

8 ≤ Al at% + Ti at%+ Nb at% + Ta at% ≤ 11

0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

5.- Superalliage selon la revendication 4, caractérisé en ce que 1 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3.

6.- Superalliage selon la revendication 4, caractérisé en ce que sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- 1,8% ≤ Al ≤ 2,8 % ;
- 7% ≤ Co ≤ 10 % ;
- 14% ≤ Cr ≤ 17 % ;
- 3,6% ≤ Fe ≤ 7% ;
- 2% ≤ Mo ≤ 4 % ;
- 0,5% ≤ Nb + Ta ≤ 2 % ;
- 2,8% ≤ Ti ≤ 4,2 % ;
- 1,5% ≤ W ≤ 3,5% ;
- 0,0030% ≤ B ≤ 0,030% ;
- traces ≤ C ≤0,07 % ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,06 % ;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

8 ≤ Al at% + Ti at%+ Nb at% + Ta at% ≤ 11

0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

7.- Superalliage selon la revendication 6, caractérisé en ce que 0,7 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,15.

8.- Superalliage selon la revendication 6, caractérisé en ce que 1 ≤ (Ti at% + Nb at% + Ta at%) / Al at% ≤ 1,3.

9- Superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une fraction de phase gamma' comprise entre 30 et 44% de préférence entre 32 et 42 % et en ce que le solvus de la phase gamma' du superalliage est inférieur à 1145°C

10.- Superalliage selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition de l'alliage satisfait l'équation suivante, dans laquelle les teneurs des éléments sont calculées dans la matrice gamma à 700°C et sont exprimées en pourcentage atomique :

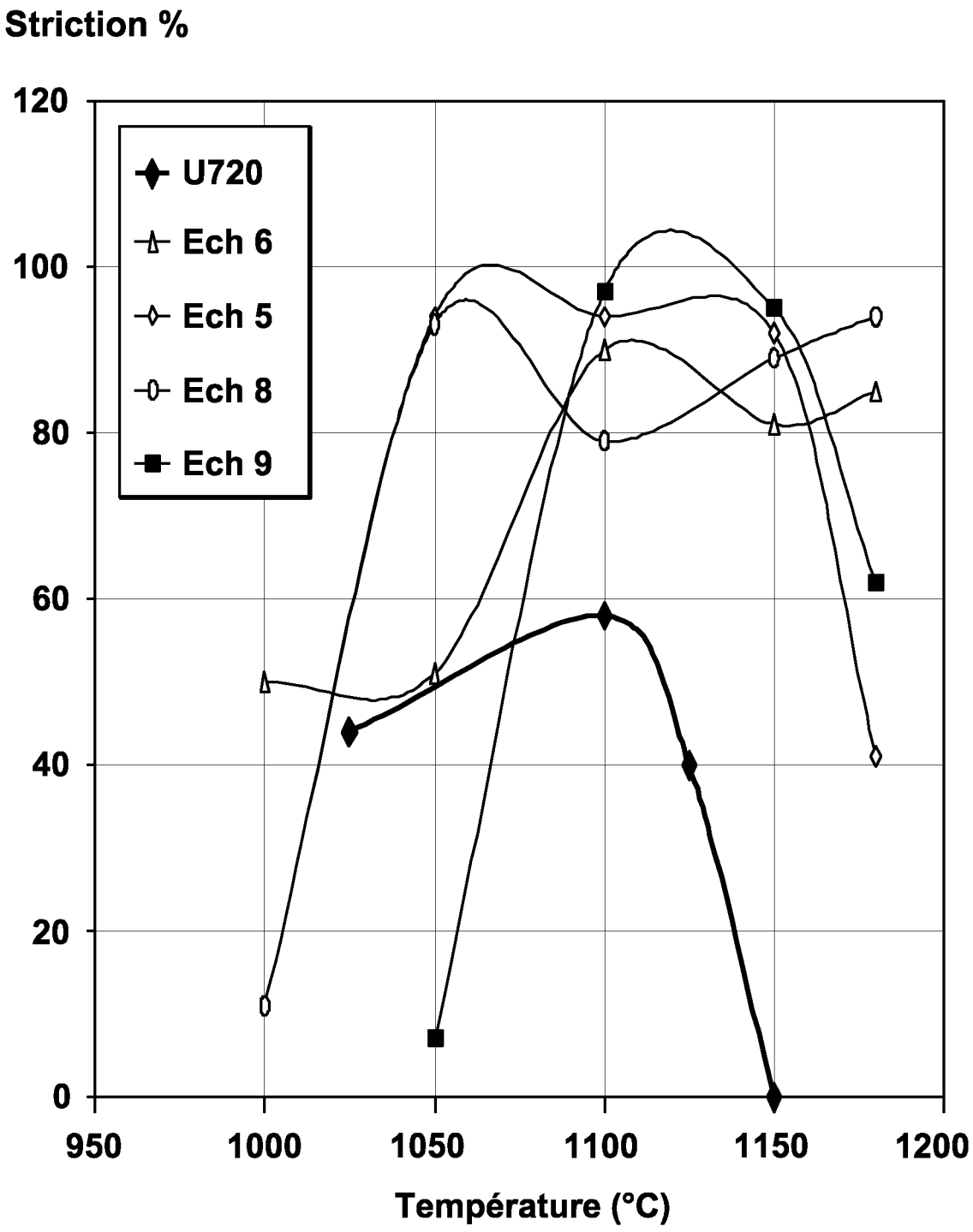
0,717 Ni at% + 0,858 Fe at% + 1,142 Cr at% + 0,777 Co at% + 1,55 Mo at% + 1,655 W at% + 1,9 Al at% + 2,271 Ti at% + 2,117 Nb at% + 2,224 Ta at% ≤ 0,901.

11.- Superalliage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la teneur en Cr (exprimée en pourcentage atomique) est, dans la matrice gamma à 700°C, supérieure à 24 at%.

12.- Superalliage selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la teneur en Mo + W (exprimée en pourcentage atomique) est ≥ 2,8 at% dans la matrice gamma.

13.- Pièce en superalliage de nickel, caractérisée en ce que sa composition est selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14.- Pièce en superalliage de nickel selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un composant de turbine à gaz aéronautique ou terrestre.


Striction %
120
100
80
60
40
20
0
950
1000
1050
1100
1150
1200
Température (°C)
U720
Ech 6
Ech 5
Ech 8
Ech 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22C1/02 C22C19/05 C22F1/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 803 585 A1 (ROLLS ROYCE PLC [GB]) 29 October 1997 (1997-10-29) the whole document	1-9
A	EP 0 361 524 A1 (HITACHI METALS LTD [JP]) 4 April 1990 (1990-04-04) the whole document	1
A	WO 03/097888 A1 (ATI PROPERTIES INC [US]; CAO WEI-DI [US]) 27 November 2003 (2003-11-27) the whole document	1-9
A	WO 95/18875 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 13 July 1995 (1995-07-13) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 November 2010	03/12/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Brown, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/051748

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0803585 A1	29-10-1997	DE	69701268 D1	16-03-2000
		DE	69701268 T2	13-07-2000
		ES	2142133 T3	01-04-2000
		JP	4026883 B2	26-12-2007
		JP	10046278 A	17-02-1998
		US	5897718 A	27-04-1999
EP 0361524 A1	04-04-1990	DE	68915095 D1	09-06-1994
		DE	68915095 T2	18-08-1994
		JP	2097634 A	10-04-1990
		JP	2778705 B2	23-07-1998
		US	5131961 A	21-07-1992
WO 03097888 A1	27-11-2003	AU	2003234486 A1	02-12-2003
		CA	2480281 A1	27-11-2003
		CN	1653200 A	10-08-2005
		EP	1507879 A1	23-02-2005
		JP	4387940 B2	24-12-2009
		JP	2005525470 T	25-08-2005
		MX	PA04010256 A	03-02-2005
		RU	2289637 C2	20-12-2006
		US	2003213536 A1	20-11-2003
WO 9518875 A1	13-07-1995	JP	9508670 T	02-09-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051748

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C1/02 C22C19/05 C22F1/10
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 803 585 A1 (ROLLS ROYCE PLC [GB]) 29 octobre 1997 (1997-10-29) le document en entier	1-9
A	EP 0 361 524 A1 (HITACHI METALS LTD [JP]) 4 avril 1990 (1990-04-04) le document en entier	1
A	WO 03/097888 A1 (ATI PROPERTIES INC [US]; CAO WEI-DI [US]) 27 novembre 2003 (2003-11-27) le document en entier	1-9
A	WO 95/18875 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 13 juillet 1995 (1995-07-13) le document en entier	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 novembre 2010	03/12/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Brown, Andrew

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051748

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0803585 A1	29-10-1997	DE 69701268 D1	16-03-2000
		DE 69701268 T2	13-07-2000
		ES 2142133 T3	01-04-2000
		JP 4026883 B2	26-12-2007
		JP 10046278 A	17-02-1998
		US 5897718 A	27-04-1999
EP 0361524 A1	04-04-1990	DE 68915095 D1	09-06-1994
		DE 68915095 T2	18-08-1994
		JP 2097634 A	10-04-1990
		JP 2778705 B2	23-07-1998
		US 5131961 A	21-07-1992
WO 03097888 A1	27-11-2003	AU 2003234486 A1	02-12-2003
		CA 2480281 A1	27-11-2003
		CN 1653200 A	10-08-2005
		EP 1507879 A1	23-02-2005
		JP 4387940 B2	24-12-2009
		JP 2005525470 T	25-08-2005
		MX PA04010256 A	03-02-2005
		RU 2289637 C2	20-12-2006
		US 2003213536 A1	20-11-2003
WO 9518875 A1	13-07-1995	JP 9508670 T	02-09-1997