

①② **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **07.11.90** ⑤① Int. Cl.⁵: **C 22 C 19/05**
②① Numéro de dépôt: **84402689.8**
②② Date de dépôt: **21.12.84**

⑤④ **Alliage à base de nickel.**

③① Priorité: **30.12.83 FR 8321083**

④③ Date de publication de la demande:
31.07.85 Bulletin 85/31

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
07.11.90 Bulletin 90/45

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités:
DE-A-3 240 188
DE-C- 521 547
FR-A-1 267 470
US-A-2 460 590

⑦③ Titulaire: **IMPHY S.A.**
168 rue de Rivoli
F-75001 Paris (FR)

⑦② Inventeur: **Davidson, James Henry**
Les Quatre Cheminées
F-58640 Varennes-Vauzelles (FR)

⑦④ Mandataire: **Phélip, Bruno et al**
c/o Cabinet Harlé & Phélip 21, rue de La
Rochefoucauld
F-75009 Paris (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 149 946 B1

Description

La présente invention se rapporte à une utilisation d'alliages à base de nickel, comportant du chrome et de l'aluminium et permettant un durcissement de précipitation par un traitement thermique.

5 On connaît par le brevet FR 1.267.470 une famille d'alliages à base de nickel comportant une forte teneur en chrome et de l'aluminium dans lesquels un durcissement de précipitation est obtenu à la suite d'un traitement de mise en solution suivi d'un revenu. Le traitement de mise en solution des phases durcissantes intermétalliques permet d'atteindre des niveaux de dureté suffisamment bas pour que le métal soit facile à mettre en forme. La température à la base en solution doit dépasser 1100°C voire 1150°C
10 pour assurer par ailleurs le durcissement lors du revenu. Des maintiens à une température supérieure à 1100°C peuvent entraîner un grossissement excessif du grain. Un grain trop grossier entraîne des états de surface irréguliers lors d'opérations de mise en forme et rend difficiles certaines opérations d'usinage et confère surtout au métal une grande fragilité après le revenu durcissant.

D'autre part, le document DE—A—3.240.188 divulgue que, dans les alliages de la famille précédente, un ajustement de la composition permet d'éviter la dispersion de particules de Chrome d'une certaine dimension, afin d'obtenir un polissage régulier et un bon aspect décoratif. De tels alliages sont prévus, en effet, pour constituer une couche de revêtement extérieur pour des boîtiers de montres.

La Société déposante a découvert que de tels alliages pouvaient également trouver une nouvelle utilisation à condition de respecter un ajustement précis des teneurs relatives en Fer et en Chrome
20 permettant d'assurer la présence d'une quantité suffisante mais pas excessive de Ferrite.

L'invention a donc pour objet une utilisation d'alliages du type précédent pour la fabrication de pièces de structure nécessitant une grande résistance mécanique avec une excellente résistance à la corrosion et exigeant en plus une ductilité élevée, telles que des pièces pour boulonnerie, tubages, disques de turbines, etc., ledit alliage comportant en poids:

- 25 —de 28 à 40% de Chrome,
- moins de 25% de Fer,
- de 3 à 5% d'Aluminium,
- jusqu'à 0,05% au plus d'éléments constituant des impuretés,
- des éléments tels que Molybdène, Vanadium, Titane, pouvant être incorporés à l'alliage pour
30 stabiliser la ferrite,
- le Nickel faisant le solde,
- les teneurs en Fer et Chrome étant ajustées l'une en fonction de l'autre de façon à former une quantité de phase α suffisante pour contrôler le grossissement du grain et assez limitée pour obtenir une ductilité élevée,
- 35 —lesdites teneurs se situant, à ce effet, dans la zone repérée I du diagramme de la Figure 1, limitée par les points:

$$\begin{array}{ll} \text{A } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}=37,5\% \\ \text{Fe}=0 \end{array} \right. & \text{B } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}=30,8\% \\ \text{Fe}=25\% \end{array} \right. \\ \text{C } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}=31,5\% \\ \text{Fe}=25\% \end{array} \right. & \text{D } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}=40\% \\ \text{Fe}=0 \end{array} \right. \end{array}$$

40 Une composition particulière comporte en poids 37 à 38% de chrome, 7 à 8% de fer et 3 à 5% d'aluminium, 50 à 51% de nickel.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante qui se réfère aux dessins annexés sur lesquels:

La figure 1 représente un diagramme qui définit les pourcentages pondéraux relatifs en chrome et en fer de la famille d'alliages selon l'invention.

50 Les figures 2 et 3 sont des graphiques donnant chacun la taille du grain en fonction de la température θ de mise en solution pour un alliage selon l'invention (figure 2) et pour un alliage sans ferrite (figure 3).

La figure 4 est un graphique donnant la variation de l'allongement à la rupture en % (en ordonnée) en fonction de la limite élastique en MPa (en abscisse).

La figure 5 est un graphique donnant la variation de la striction à la rupture en % (en ordonnée) en fonction de la limite élastique en MPa (en abscisse).

Les alliages selon l'invention sont élaborés par les méthodes de la métallurgie conventionnelle (par coulée) ou par la métallurgie des poudres. Ils présentent un durcissement de précipitation après un revenu qui suit un traitement de mise en solution. Le durcissement est provoqué par la précipitation discontinue (ou cellulaire) de la phase γ' Ni_3Al .

60 Le chrome est favorable pour la résistance à la corrosion et contribue à former de la phase α à structure cubique centrée (appelée ferrite).

Le fer contribue lui aussi à la formation de la phase α .

Pour que les alliages aient un durcissement suffisant il faut que la teneur en chrome soit supérieure à 28% et que la teneur en fer soit inférieure à 25% et pour que la fragilité de l'alliage ne soit pas excessive il faut que la teneur en chrome ne dépasse pas 42%. Pour les teneurs en chrome inférieures à 28% et pour les
65

EP 0 149 946 B1

teneurs en fer supérieures à 25%, la précipitation cellulaire de phase γ' est de plus en plus lente et de moins en moins complète.

Les teneurs relatives en chrome et en fer doivent être ajustées pour que les alliages selon l'invention présentent aux températures habituelles de mise en solution (supérieures à 1100°C) une quantité suffisante mais pas excessive de la phase α .

Dans le diagramme de la figure 1, la zone I dont le contour est repéré ABCD définit le domaine des compositions selon l'invention qui présentent une quantité suffisante de phase α pour freiner le grossissement du grain à la mise en solution. Dans la zone II située au-dessous de AB, les compositions ne présentent pas assez de ferrite pour freiner le grossissement du grain lors de la mise en solution. Dans la zone III située au-dessus de DC, les compositions présentent trop de ferrite ce qui diminue la ductilité de l'alliage.

L'aluminium contribue à donner une bonne résistance à la corrosion et sert à former la phase durcissante γ' . La teneur de cet élément doit être supérieure à 3% pour que le durcissement par précipitation soit suffisant et doit être inférieure à 5% pour éviter une fabrication difficile ou une fragilité excessive.

Des éléments connus pour stabiliser la ferrite tels que le molybdène, le vanadium, le titane pourraient être incorporés dans les alliages sans modifier les caractéristiques de l'invention.

Il a été étudié, à titre d'exemple, plus particulièrement un alliage N de la famille conforme à l'invention et à titre comparatif, un alliage A ne présentant pas de ferrite. Les compositions qui sont données dans le tableau I ci-dessous sont exprimées en pourcentages pondéraux.

TABLEAU I

Nuances	Ni	Cr	Fe	Al
N	50,37	37,50	7,38	4,00
A	50,86	33,71	10,38	4,05

Les analyses des alliages ci-dessus révèlent des éléments non essentiels qui peuvent résulter de l'élaboration, les teneurs n'excédant pas 0,05% pour chacun de ces éléments. Parmi ces éléments, on peut citer le carbone, le silicium, le soufre, le phosphore, le manganèse, le calcium, le magnésium, l'yttrium.

On a étudié l'effet, sur la taille du grain, d'un traitement de mise en solution entre 1000° et 1250°C suivi d'une trempe à l'eau sur des échantillons d'alliages A et N préalablement écrouis par laminage. Après traitement, l'alliage N présente un grain très fin (figure 2). Au contraire l'alliage A présente un grain plus grossier qui n'est jamais plus fin que 2 ASTM (figure 3). Par ailleurs le traitement de mise en solution doit être effectué à plus de 1150°C de manière que la dureté se situe à un niveau assez bas (inférieur à 240 HV) pour permettre un travail de mise en forme.

On a testé les alliages en traction. A cet effet l'alliage N a subi un traitement de mise en solution à 1200°C suivi d'une trempe à l'eau qui a permis d'obtenir un grain de 9,5 ASTM. L'alliage A a subi un traitement de mise en solution à 1225°C suivi d'une trempe à l'eau qui a permis d'obtenir un grain de 3 ASTM. Les alliages ont ensuite subi des revenus durcissants à des températures comprises entre 650°C et 800°C pendant plusieurs heures. Selon les conditions de revenu les alliages ont une dureté élevée qui s'échelonne d'environ 500 HV à plus de 700 HV. Ces différents traitements permettent d'ajuster la limite élastique.

Les alliages ont été testés en traction à 20°C, les figures 4 et 5 illustrant les résultats. L'allongement total (figure 4) et surtout la striction (figure 5) sont nettement améliorés par l'affinage du grain et atteignent des niveaux tout-à-fait intéressants.

Les alliages selon l'invention peuvent être utilisés pour des applications nécessitant une grande résistance mécanique avec une excellente résistance à la corrosion et exigeant en plus une ductilité élevée. Comme applications possibles on peut citer des pièces de structure exigeant une ductilité élevée (boulonnerie, tubage, disque de turbine, etc.).

Revendications

1. Utilisation d'un alliage à base de Nickel pour la fabrication de pièces de structure nécessitant une grande résistance mécanique avec une excellente résistance à la corrosion et exigeant en plus une ductilité élevée, telles que des pièces pour boulonnerie, tubage, disque de turbine, etc., ledit alliage comportant en poids:

- de 28 à 40% de Chrome,
- moins de 25% de Fer,
- de 3 à 5% d'Aluminium,
- jusqu'à 0,05% au plus d'éléments constituant des impuretés,
- des éléments tels que Molybdène, Vanadium, Titane, pouvant être incorporés à l'alliage pour stabiliser la ferrite,

EP 0 149 946 B1

—le Nickel faisant le solde,
—les teneurs en Fer et Chrome étant ajustées l'une en fonction de l'autre de façon à former une quantité de phase α suffisante pour contrôler le grossissement du grain et assez limitée pour obtenir une ductilité élevée,

5 —lesdits teneurs se situant, à ce effet, dans la zone repérée I du diagramme de la Figure 1, limitée par les points:

10	A { Cr=37,5% Fe=0	B { Cr=30,8% Fe=25%
	C { Cr=31,5% Fe=25%	D { Cr=40% Fe=0

2. Utilisation d'un alliage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, pour l'ajustement de la limite élastique, l'alliage subit un traitement de mise en solution entre 1000°C et 1250°C, suivi d'une trempe à l'eau puis d'un revenu durcissant pendant plusieurs heures à une température réglée entre 650°C et 800°C pour l'obtention d'une dureté pouvant dépasser 700 HV.

3. Utilisation d'un alliage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comporte en poids 37 à 38% de Chrome, 7 à 8% de Fer, 3 à 5% d'Aluminium, 50 à 51% de Nickel.

Patentansprüche

1. Anwendung einer Legierung auf Nickel-Basis zur Herstellung von Bauteilen, die eine hohe mechanische Festigkeit sowie eine einwandfreie Korrosionsbeständigkeit und ausserdem eine hohe Formbarkeit erfordern, wie Komponente für Verschraubungen, Rohrleitungen, Turbinenscheiben usw., wobei die Legierung:

—28 bis 40 Gew.-% Chrom,
—unter 25 Gew.-% Eisen,
—3 bis 5 Gew.-% Aluminium,
—bis maximal 0,05 Gew.-% Bestandteile als Verunreinigungen, aufweist,
—zur Ferrit-Stabilisierung Bestandteile wie Molybdän, Vanadium, Titan, der Legierung zugesetzt werden können,
—der Rest aus Nickel besteht,
—die Eisen- und Chromgehalte so aufeinander abgestimmt sind, dass zur Kornwachstum-Steuerung eine ausreichende, und zur Erzielung einer hohen Formbarkeit genügend begrenzte Menge der Alphaphase gebildet wird,

—wobei diese Gehalte zweckmässigerweise in dem mit I auf dem Diagramm der Abbildung 1 bezeichneten und durch folgende Punkte begrenzten Bereich liegen:

40	A { Cr=37,5% Fe=0	B { Cr=30,8% Fe=25%
45	C { Cr=31,5% Fe=25%	D { Cr=40% Fe=0

2. Anwendung einer Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung der Dehngrenze die Legierung eine Lösungsbehandlung zwischen 1000°C und 1250°C unterzogen wird, in Wasser abgeschreckt wird, danach, zur Erzielung einer Härte über 700 Hv während mehreren Stunden bei einer zwischen 650°C und 800°C eingestellten Temperatur härtevergütet wird.

3. Anwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 37 bis 38 Gew.-% Chrom, 7 bis 8 Gew.-% Eisen, 3 bis 5 Gew.-% Aluminium und 50 bis 51 Gew.-% Nickel aufweist.

Claims

1. Use of a nickel-based alloy for the manufacture of structural components requiring a high mechanical strength with an excellent corrosion resistance and additionally demanding a high ductility, such as components for nuts and bolts, tubing, a turbine disc, and the like, the said alloy comprising, by weight:

—from 28 to 40% of chromium,
—less than 25% of iron,
—from 3 to 5% of aluminium,
—up to 0.05% at most of elements which constitute impurities,
—it being possible for elements such as molybdenum, vanadium or titanium to be incorporated in the alloy to stabilize the ferrite,

EP 0 149 946 B1

—the remainder being made up of nickel,
—the iron and chromium contents being adjusted as a function of each other so as to form a quantity of phase α sufficient to control the grain growth and limited enough to obtain a high ductility,
—the said contents being situated for this purpose in the region marked I in the diagram of Figure 1,
5 and limited by the points:

$$A \begin{cases} \text{Cr}=37.5\% \\ \text{Fe}=0 \end{cases}$$

$$B \begin{cases} \text{Cr}=30.8\% \\ \text{Fe}=25\% \end{cases}$$

$$C \begin{cases} \text{Cr}=31.5\% \\ \text{Fe}=25\% \end{cases}$$

$$D \begin{cases} \text{Cr}=40\% \\ \text{Fe}=0 \end{cases}$$

2. Use of an alloy according to Claim 1, characterized in that, for the adjustment of the elastic limit, the alloy undergoes a dissolving treatment between 1000°C and 1250°C, followed by a water quenching and
15 then by a hardening tempering for a number of hours at a temperature controlled between 650°C and 800°C to obtain a hardness capable of exceeding 700 VH.

3. Use of an alloy according to either of Claims 1 and 2, characterized in that it comprises by weight 37 to 38% of chromium, 7 to 8% of iron, 3 to 5% of aluminium and 50 to 51% of nickel.

Fig 1





