

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/136094 A1

(43) Date de la publication internationale
17 septembre 2015 (17.09.2015)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C22C 19/05 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/055346
- (22) Date de dépôt international :
13 mars 2015 (13.03.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1452157 14 mars 2014 (14.03.2014) FR
- (71) Déposant : AUBERT & DUVAL [FR/FR]; Tour Maine Montparnasse, 33 avenue du Maine, F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : CROZET, Coraline; 24 rue des Beaumes, F-63100 Clermont Ferrand (FR). DEVAUX, Alexandre; Les Ballages, F-63460 Combronde (FR).
- (74) Mandataires : BLOT, Philippe et al.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, 75009 Paris (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PRECIPITATION HARDENING NICKEL ALLOY, PART MADE OF SAID ALLOY, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) Titre : ALLIAGE À BASE NICKEL À DURCISSEMENT STRUCTURAL, PIÈCE EN CET ALLIAGE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

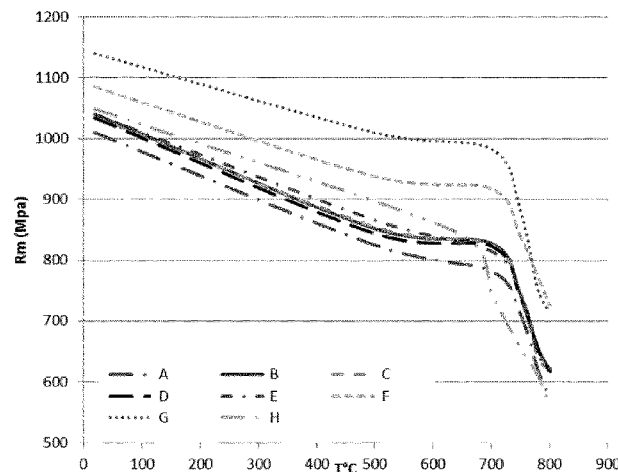


FIG.9

(57) Abstract : The invention relates to a precipitation hardening nickel alloy characterized in that the composition thereof is, in wt %: $18\% \leq Cr \leq 22\%$, preferably $18\% \leq Cr \leq 20\%$; $18\% \leq Co \leq 22\%$, preferably $19\% \leq Co \leq 21\%$; $4\% \leq Mo + W \leq 8\%$, preferably $5.5\% \leq Mo + W \leq 7.5\%$; traces $\leq Zr \leq 0.06\%$; traces $\leq B \leq 0.03\%$, preferably traces $\leq B \leq 0.01\%$; traces $\leq C \leq 0.1\%$, preferably traces $\leq C \leq 0.06\%$; traces $\leq Fe \leq 1\%$; traces $\leq Nb \leq 0.01\%$; traces $\leq Ta \leq 0.01\%$; traces $\leq S \leq 0.008\%$; traces $\leq P \leq 0.015\%$; traces $\leq Mn \leq 0.3\%$; traces $\leq Si \leq 0.15\%$; traces $\leq O \leq 0.0025\%$; and traces $\leq N \leq 0.0030\%$. The rest consists of nickel and impurities resulting from the production of said alloy. The Al content and Ti content moreover satisfy the following conditions: (1) $Ti/Al \leq 3$; (2) $Al + 1.2 Ti \geq 2\%$; (3) $(0.2 Al - 1.25)^2 - 0.5 Ti \geq 0\%$; (4) $Ti + 1.5 Al \leq 4.5\%$. The invention also relates to a part made of said alloy and to the manufacturing method thereof.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2015/136094 A1

- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

Alliage à base nickel à durcissement structural, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux : - $18\% \leq \text{Cr} \leq 22\%$, de préférence $18\% \leq \text{Cr} \leq 20\%$; - $18\% \leq \text{Co} \leq 22\%$, de préférence $19\% \leq \text{Co} \leq 21\%$; - $4\% \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 8\%$, de préférence $5,5\% \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 7,5\%$; - traces $\leq \text{Zr} \leq 0,06\%$; - traces $\leq \text{B} \leq 0,03\%$, de préférence traces $\leq \text{B} \leq 0,01\%$; - traces $\leq \text{C} \leq 0,1\%$, de préférence traces $\leq \text{C} \leq 0,06\%$; - traces $\leq \text{Fe} \leq 1\%$; - traces $\leq \text{Nb} \leq 0,01\%$; - traces $\leq \text{Ta} \leq 0,01\%$; - traces $\leq \text{S} \leq 0,008\%$; - traces $\leq \text{P} \leq 0,015\%$; - traces $\leq \text{Mn} \leq 0,3\%$; - traces $\leq \text{Si} \leq 0,15\%$; - traces $\leq \text{O} \leq 0,0025\%$; - traces $\leq \text{N} \leq 0,0030\%$; le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration, les teneurs en Al et Ti satisfaisant, de plus les conditions : - (1) $\text{Ti}/\text{Al} \leq 3$; - (2) $\text{Al} + 1,2 \text{Ti} \geq 2\%$; - (3) $(0,2 \text{Al} - 1,25)^2 - 0,5 \text{Ti} \geq 0\%$; - (4) $\text{Ti} + 1,5 \text{Al} \leq 4,5\%$. Pièce réalisée en cet alliage, et son procédé de fabrication.

Alliage à base nickel à durcissement structural, pièce en cet alliage et son procédé de fabrication

L'invention concerne les alliages à base nickel (superalliages), et plus
5 précisément ceux destinés à la fabrication de pièces devant être utilisées à des températures élevées. Typiquement, c'est le cas des éléments de turbines terrestres, aéronautiques et autres.

On connaît, pour ce type d'utilisations, un alliage NiCo20Cr20MoTi (norme
AFNOR) dit « C263 » dont la composition est typiquement Ni, Cr (19-21%), Co(19-21%),
10 Mo (5,6-6,1%), Ti (1,9-2,4%), Al (<0,6%). Les pourcentages sont des pourcentages pondéraux, comme cela sera le cas pour toutes les compositions indiquées par la suite.

C'est un alliage à durcissement structural, celui-ci étant assuré par la présence de phase γ' (Ni₃Ti, Al), et qui présente de bonnes propriétés de forgeabilité et de soudabilité. Sur ce dernier point, cela est dû à ce que, contrairement à ce que l'on
15 rencontre souvent pour des alliages durcis par la phase γ' , il n'est pas sujet au phénomène de fissuration due à la fragilisation par fissuration sous contrainte à chaud (en anglais « strain age cracking ») dans les zones de soudage. Il présente également une bonne ductilité en traction à chaud et une résistance à chaud satisfaisante. De manière générale, son compromis soudabilité/forgeabilité est avantageux.

Il présente cependant l'inconvénient d'avoir une instabilité microstructurale entre
20 700 et 900°C, gamme de températures dans laquelle de la phase η peut se former au détriment de la phase γ' (voir la référence : Zhao, Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, vol.32A, pp1271-1282). La ductilité et la résilience s'en trouvent dégradées. Il n'est donc pas optimalement adapté à des utilisations où les pièces sont portées à de telles températures.

D'autres alliages sont connus pour de telles utilisations et ne présentent pas cette instabilité structurale, mais ils ont d'autres inconvénients.

L'alliage connu sous le nom de INCO 617 (Ni, Cr (20-24%), Co (10-15%), Mo (8-10%), Al (0.8-1.5%), Ti (0-0.6%)) présente un bon compromis soudabilité/forgeabilité,
30 mais ses propriétés mécaniques à chaud (notamment à environ 750°C qui est une température d'utilisation fréquente pour les pièces auxquelles l'invention s'adresse de façon privilégiée) sont insuffisantes.

L'alliage connu sous le nom de RENE 41 (Ni, Cr (18-20%), Co (10-12%), Mo (9-10,5%), Al (1,4-1,6%), Ti (3-3,3%)), à l'inverse, présente de bonnes propriétés
35 mécaniques à chaud, mais son compromis soudabilité/forgeabilité n'est pas optimal. Il en est de même pour l'alliage connu sous le nom de WASPALOY (Ni, Cr (18-21%), Co (12-

15%), Mo (3,5-5%), Al (1,2-1,6%), Ti (2,75-3,25%). Ces compromis soudabilité/forgeabilité insatisfaisants sont probablement dus à une proportion de phase γ' trop importante.

Il existe donc un besoin pour les industriels de disposer d'alliages base Ni pour utilisations à hautes températures (typiquement 700-900°C) présentant à la fois une bonne stabilité microstructurale aux températures d'utilisation, de bonnes propriétés mécaniques à ces mêmes températures, et simultanément une bonne forgeabilité et une bonne soudabilité permettant la fabrication desdites pièces dans les configurations souhaitées et leur intégration dans les dispositifs auxquels elles sont destinées.

A cet effet, l'invention a pour objet un alliage à base nickel à durcissement structural, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- $18\% \leq Cr \leq 22\%$, de préférence $18\% \leq Cr \leq 20\%$;
- $18\% \leq Co \leq 22\%$, de préférence $19\% \leq Co \leq 21\%$;
- $4\% \leq Mo + W \leq 8\%$, de préférence $5,5\% \leq Mo + W \leq 7,5\%$;
- traces $\leq Zr \leq 0,06\%$;
- traces $\leq B \leq 0,03\%$, de préférence traces $\leq B \leq 0,01\%$;
- traces $\leq C \leq 0,1\%$, de préférence traces $\leq C \leq 0,06\%$;
- traces $\leq Fe \leq 1\%$;
- traces $\leq Nb \leq 0,01\%$;
- traces $\leq Ta \leq 0,01\%$;
- traces $\leq S \leq 0,008\%$;
- traces $\leq P \leq 0,015\%$;
- traces $\leq Mn \leq 0,3\%$;
- traces $\leq Si \leq 0,15\%$;
- traces $\leq O \leq 0,0025\%$;
- traces $\leq N \leq 0,0030\%$;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration, les teneurs en Al et Ti satisfaisant, de plus les conditions :

- (1) $Ti/Al \leq 3$;
- (2) $Al + 1,2 Ti \geq 2\%$;
- (3) $(0,2 Al - 1,25)^2 - 0,5 Ti \geq 0\%$;
- (4) $Ti + 1,5 Al \leq 4,5\%$.

Sa fraction de phase γ' est de préférence comprise entre 5 et 20%.

La température de solvus de sa phase γ' est de préférence inférieure ou égale à 980°C.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une pièce en alliage à base nickel, caractérisé en ce qu'on prépare un lingot ayant la composition précédemment définie, on l'homogénéise à une température d'au moins 1150°C pendant 24 à 72 h, on le travaille à chaud par forgeage ou laminage dans une gamme de températures supersolvus, on le met en solution à une température de 1100 à 1200°C pendant 1 à 4 h, on le refroidit à au moins 1°C/min, par exemple dans l'eau, on le vieillit à une température de 750 à 850°C pendant 7 à 10 h, et on le refroidit, par exemple dans l'air calme, ou dans une enceinte.

L'invention a également pour objet une pièce en alliage à base nickel, caractérisée en ce qu'elle a été préparée selon le procédé précédent.

Il s'agit, par exemple, d'un élément de turbine terrestre ou aéronautique.

Comme on l'aura compris, l'invention repose sur une optimisation de la nuance C263 connue, qui passe essentiellement par un équilibre judicieusement choisi entre les teneurs en Al et Ti. Cet équilibre va piloter :

- La stabilité de la phase γ' à haute température (700-900°C, en particulier 750°C), pour éviter qu'elle ne se transforme en phase aciculaire η (de composition Ni_3Ti , donc dépourvue d'Al) ;
- La fraction de phase γ' formée à 700-900°C, en particulier à 750°C ;
- La température de solvus de la phase γ' .

Sur le restant de la composition de l'alliage, les changements par rapport au C263 connu sont faibles, et on a vérifié que les optimisations des teneurs en Al et Ti selon l'invention ne conduisent pas à une modification des propriétés avantageuses de l'alliage qui ne sont pas directement liées à la phase γ' .

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit, donnée en référence aux figures annexées suivantes :

- Les figures 1 à 8 qui montrent des micrographies d'échantillons de référence (figures 1 et 5 à 8) et selon l'invention (figures 2 à 4) ;
- La figure 9 qui montre les résultats d'essais de mesure de la résistance à la traction R_m de ces échantillons en fonction de la température ;
- La figure 10 qui montre les résultats d'essais de mesure de la limite élastique conventionnelle $R_{p_{0,2}}$ de ces échantillons en fonction de la température ;
- La figure 11 qui montre les résultats d'essais de mesure de l'allongement à la rupture $A\%$ de ces échantillons en fonction de la température ;
- La figure 12 qui montre les résultats d'essais de mesure de la striction $Z\%$ de ces échantillons en fonction de la température ;

- La figure 13 qui montre les résultats d'essais de fluage rupture à 750°C de ces échantillons, où la contrainte à rupture est donnée en fonction du paramètre de Larson-Miller ;
- 5 - La figure 14 qui montre les résultats d'essais de résilience de deux échantillons (un échantillon de référence et un échantillon selon l'invention), réalisés après le traitement thermique final de l'échantillon et après un survieillessement à 750°C pendant 3000 h représentatif de ce que pourrait subir le métal lors d'une utilisation à laquelle il est destiné de manière privilégiée ;
- 10 - Les figures 15 à 18 qui montrent un échantillon selon l'invention et des échantillons de référence en cours de forgeage.

Une première condition à l'optimisation de l'équilibre entre Al et Ti est que la formation de phase η soit évitée aux températures d'utilisation de l'alliage lors de ses usages privilégiés, c'est-à-dire à des températures de 700-900°C, typiquement de l'ordre
15 de 750°C. La formation de la phase η est directement liée aux teneurs en Ti et Al présentes dans l'alliage et à leur rapport. Il faut donc déterminer les fourchettes de teneurs en ces éléments qui permettent de l'éviter à 700-900°C, compte tenu du restant de la composition de l'alliage. Des calculs thermodynamiques, réalisés à l'aide du logiciel THERMOCALC couramment utilisé par les métallurgistes et qui a aussi été utilisé en
20 première approche pour le restant de l'optimisation, ont indiqué que pour le C263, si le rapport Ti/Al était inférieur ou égal à 3, la formation de phase η était évitée, et ce quel que soit le niveau d'Al dans l'alliage.

Il faut donc respecter la condition :

$$(1) \text{Ti/Al} \leq 3$$

25 Une autre condition est que pour garantir les propriétés de résistance à la traction et au fluage à 700-900°C, le pourcentage atomique de phase γ' présente à ces températures dans l'alliage doit être d'au moins 5%. En dessous de cette valeur, on n'a pas un durcissement structural suffisant. On estime que cette condition est remplie lorsque les pourcentages pondéraux de Al et Ti respectent la relation :

$$30 \quad (2) \text{Al} + 1,2 \text{Ti} \geq 2\%.$$

Concernant les propriétés de forgeabilité (ou de déformabilité à chaud en général, par exemple par laminage) et soudabilité, on peut dire ce qui suit.

Dans les conditions standard de forgeage à haute température, le forgeage est réalisé dans un domaine de température où il n'y a pas de précipitation de phase γ' qui
35 rendrait le métal trop dur et sujet à l'apparition de défauts, tels que de criques, lors des déformations. Il est donc réalisé à une température supérieure à la température de

solvus de cette phase. Cette température a donc intérêt à ne pas être trop élevée, pour qu'un forgeage soit possible dans des conditions industrielles. Plus précisément, la température de solvus de la phase γ' doit être la plus basse possible afin d'éviter la précipitation de cette phase lors du refroidissement inévitable du produit au cours du forgeage.

Il faut aussi prendre en compte la fraction de phase γ' pouvant précipiter à haute température. En effet, plus la fraction de phase durcissante précipitée à haute température est élevée, plus l'alliage est susceptible de durcir au cours de variations de températures pouvant se produire lors du forgeage, ce qui peut compliquer l'exécution de l'opération. Cette précipitation non souhaitée de phase γ' à ce moment précis de la préparation du produit a également de l'influence sur la soudabilité, à cause de la possibilité d'une fissuration due à la fragilisation sous contrainte à chaud. En effet, plus la fraction de phase γ' précipitée dans la zone soudée est importante, plus les contraintes générées par la précipitation de la phase γ' dans cette même zone lors du refroidissement sont élevées et y favorisent une fissuration postérieurement au soudage.

Pour que les bonnes conditions requises de formabilité à chaud et de soudabilité soient simultanément satisfaites, il est donc nécessaire de conserver une température de solvus de la phase γ' de 980°C au maximum, et de limiter la fraction de phase γ' présente à 700-900°C à 20% (en % atomiques), en particulier à 750°C.

Ces conditions sont respectées si les teneurs pondérales en Ti et Al respectent les deux conditions :

- (3) $(0,2 \text{ Al} - 1,25)^2 - 0,5 \text{ Ti} \geq 0\%$;
- (4) $\text{Ti} + 1,5 \text{ Al} \leq 4,5\%$

Concernant les autres éléments devant ou pouvant être présents, soit comme éléments d'alliage obligatoires ou optionnels, soit au titre d'impuretés à limiter, on peut dire ce qui suit. Les gammes préférées sont celles où on est le plus assuré d'obtenir les avantages cités de chaque élément sans en avoir les inconvénients.

La teneur en Cr est comprise entre 18 et 22%, de préférence 18 à 20%. Cr est important pour garantir la résistance à la corrosion et à l'oxydation, et pour établir la résistance de l'alliage aux effets de l'environnement à haute température. Une teneur trop élevée favorise l'obtention de phases fragiles indésirables, telles que la phase σ , et la limite de 22% en poids est fixée en conséquence.

La teneur en Co est comprise entre 18 et 22%, de préférence 19 à 21%. Une teneur en Co élevée est nécessaire afin d'améliorer la forgeabilité de la nuance en

diminuant la température de solvus de la phase γ' néanmoins il faut la limiter, principalement, pour des raisons de coût.

La somme des teneurs en Mo et W doit être comprise entre 4 et 8%, de préférence 5,5 à 7,5%. Ces deux éléments sont substituables l'un à l'autre. La limite inférieure de 4% garantit le durcissement structural et la bonne tenue au fluage, et la limite supérieure de 8% évite la formation de phases néfastes.

La teneur en Zr est comprise entre des traces (autrement dit une absence d'ajout volontaire, la teneur résiduelle en Zr éventuelle ne résultant que de la fusion des matières premières et de l'élaboration, avec les impuretés associées) et 0,06%.

La teneur en B est comprise entre des traces et 0,03%, de préférence 0,003 à 0,01%.

La teneur en C est comprise entre des traces et 0,1%, de préférence 0,04 à 0,06%.

Ces trois derniers éléments forment des ségrégations aux joints de grains qui contribuent à la résistance et à la ductilité à chaud en piégeant les éléments nocifs éventuellement présents, comme S. Ils favorisent la résistance au fluage dans des conditions de basses contraintes et de hautes températures. Toutefois, s'ils sont présents en excès, ils diminuent la température de fusion des zones ségréguées et altèrent fortement la forgeabilité. Leur présence éventuelle doit donc être bien contrôlée.

Il doit être entendu que les teneurs préférentielles des éléments qu'on vient de citer sont indépendantes les unes des autres. Autrement dit, un alliage qui aurait une teneur préférentielle sur un ou plusieurs d'entre eux seulement, mais pas sur les autres, doit néanmoins être considéré comme une variante avantageuse de l'invention.

Concernant les éléments dont les teneurs ont intérêt à être minimisées autant que possible, on peut dire ce qui suit.

La teneur en Fe est limitée à 1% au maximum. Au-delà, il risque de former des phases néfastes aux propriétés de l'alliage.

Les teneurs en Nb et Ta sont toutes deux limitées à 0,01% au maximum. Ces éléments sont coûteux et ont fortement tendance à ségréger sans que ces ségrégations présentent des avantages qui pourraient compenser leurs inconvénients (contrairement à ce qui peut se passer pour Zr, B et C).

Les teneurs en S, P, Mn et Si doivent aussi être limitées pour ne pas diminuer la ductilité à chaud. Un excès de Si entraînerait aussi une précipitation de phases de Laves lors de la solidification, et il sera difficile de les remettre en solution lors des traitements thermiques ultérieurs. La résilience s'en trouverait dégradée.

Les teneurs maximales admises pour ces éléments sont donc de 0,008% pour S, de 0,015% pour P, de 0,3% pour Mn, et de 0,15% pour Si.

Pour garantir de bonnes propriétés mécaniques de l'alliage, il faut limiter la teneur en O à 25 ppm au maximum et la teneur en N à 30 ppm au maximum. A cet effet, une élaboration sous vide et faisant intervenir également un procédé tel que la refusion sous laitier électroconducteur (ESR) ou la refusion à l'arc sous vide (VAR) est particulièrement recommandée. Mais de ces points de vue, les alliages de l'invention ne se distinguent pas particulièrement des C263 habituels auxquels ils sont appelés à se substituer.

Concernant le procédé de préparation des pièces, typiquement on prépare un lingot ayant la composition précédente par double ou triple fusion, donc en faisant intervenir l'un au moins des procédés ESR et VAR, on l'homogénéise à une température d'au moins 1150°C pendant 24 à 72 h, on le travaille à chaud par forgeage ou laminage dans une gamme de températures supersolvus, on le met en solution à une température de 1100 à 1200°C pendant 1 à 4 h, on le refroidit rapidement à au moins 1°C/min, par exemple dans l'eau, on le vieillit à une température de 750 à 850°C pendant 7 à 10 h, et on le refroidit, par exemple dans l'air calme, ou dans une enceinte. Selon les applications visées, on pourra apporter des variantes à ce procédé, en n'exécutant pas certaines de ces étapes ou en en ajoutant d'autres. Elles pourront être suivies notamment par un usinage ou toute autre opération de mise aux dimensions définitives de la pièce.

Une élaboration de la pièce faisant appel à un procédé de métallurgie des poudres et aboutissant à un produit présentant les propriétés de composition requises serait aussi envisageable.

Des essais ont été effectués sur des échantillons dont les compositions sont citées dans le tableau 1.

Ech.	Ni%	Cr%	Co%	Mo%	W%	B%	C%	Zr%	Al%	Ti%	O ppm	N ppm	(1)	(2)	(3)	(4)
A	51,60	19,71	20,15	5,98	Traces	0,005	0,051	0,02	0,77	1,50	3,5	17	1,06	2,57	0,45	2,60
B	47,50	20,86	20,49	5,96	1,43	0,010	0,050	0,02	1,95	1,13	3,1	18	0,58	3,31	0,17	4,00
C	51,00	19,79	20,12	6,13	Traces	0,010	0,050	0,01	2,64	0,22	3,4	15	0,08	2,90	0,41	4,10
D	51,50	19,74	20,00	6,20	Traces	Traces	0,052	0,01	0,42	2,24	3,1	22	5,33	3,11	0,24	2,80
E	50,40	19,60	20,00	5,97	Traces	0,002	0,049	0,003	3,00	0,252	3	16	0,08	3,30	0,30	4,70
F	48,20	19,52	20,60	4,22	3,48	0,010	0,050	0,02	3,62	0,15	4	17	0,04	3,80	0,20	5,50
G	49,70	19,97	18,50	7,50	Traces	0,010	0,060	0,02	2,20	1,95	3,3	14	0,89	4,54	-0,32	5,20
H	52,10	20,00	18,20	8,00	Traces	Traces	0,060	0,01	1,10	0,48	3,2	16	0,44	1,68	0,82	2,10

Tableau 1 : Compositions des échantillons testés

Les échantillons A, B et C correspondent à l'invention, les autres échantillons sont des alliages de référence qui ne respectent pas au moins une des conditions (1) à (4) précédemment définies à cause des leurs teneurs en Al et Ti. L'échantillon B correspond à la version de l'invention considérée comme optimale, où les teneurs de tous les éléments sont dans les fourchettes préférées. L'échantillon de référence D correspond à un alliage de type C263 classique qui ne respecte pas la relation (1). L'échantillon E et l'échantillon F ne respectent pas la relation (3). L'échantillon G ne respecte pas les relations (3) et (4). L'échantillon H ne respecte pas la relation (2). Cela montre bien que le respect de toutes les relations (1) à (4) est nécessaire pour obtenir les résultats souhaités.

Les échantillons testés ont été élaborés par double fusion VIM-VAR (c'est-à-dire, comme cela est classique, par une fusion des matières premières dans un four à induction sous vide, suivie de la coulée et de la solidification d'une électrode, celle-ci étant affinée par refusion sous vide dans un four à arc), pour obtenir des lingots de 200 kg. Cette méthode est couramment utilisée pour la fabrication de lingots destinés à former des pièces forgées ou laminées de haute pureté inclusionnaire et à basses teneurs en éléments résiduels, notamment gazeux. Elle n'est cependant pas obligatoirement employée pour élaborer les alliages de l'invention, si ceux-ci sont destinés à la réalisation de pièces n'ayant pas d'exigences très élevées sur ces points. Dans ces cas, des méthodes d'élaboration classiques moins complexes sont utilisables, pour peu qu'elles permettent d'atteindre les bas niveaux indispensables sur certains éléments résiduels, notamment par un choix adapté des matières premières.

Ces lingots ont été homogénéisés à une température supérieure à 1150°C pendant 48 h, puis forgés en barres de diamètre 80 mm entre 1200 et 1050°C.

Les exemples ont ensuite subi les traitements thermiques suivants :

- Mise en solution à 1140°C +/- 10°C pendant 2 h, suivie d'une trempe à l'eau ;
- Vieillessement à 800°C +/- 10°C pendant 8 h suivi d'un refroidissement à l'air.

Ce traitement thermique est typique de l'alliage C263 pour ses applications habituelles telles que les éléments de turbines.

Le logiciel THERMOCALC ne prévoit pas d'apparition de phase η pour ces échantillons dans leurs conditions de traitement, sauf pour l'échantillon D.

De fait, des micrographies ont été réalisées sur des portions desdits échantillons ayant subi un survieillessement à 750°C pendant 3000 h pour simuler une utilisation des alliages correspondants à haute température. Des micrographies réalisées au microscope électronique à effet de champ sont montrées sur les figures 1 (échantillon D), 2

(échantillon A), 3 (échantillon B), 4 (échantillon C), 5 (échantillon E), 6 (échantillon F), 7 (échantillon G) et 8 (échantillon H).

Il se confirme que seul l'échantillon D, représentatif d'un alliage C263 classique, comporte une quantité significative de phase η aciculaire (en aiguilles). Les autres échantillons, notamment ceux de l'invention A, B et C, ne présentent pas cette phase dont l'invention visait notamment à éviter l'apparition lors d'une utilisation à 700-900°C, typiquement 750°C environ.

La figure 9 montre les résultats d'essais mécaniques de traction sur ces mêmes échantillons pour la mesure de R_m , réalisés entre l'ambiante et 800°C. La figure 10 montre les résultats de mesure de $R_{p_{0,2}}$, la figure 11 montre les résultats de mesure de l'allongement à la rupture A%, et la figure 12 montre les résultats d'essais de striction Z%, réalisés dans les mêmes conditions.

Il s'avère que les alliages B et C selon l'invention présentent des résultats en traction (R_m et $R_{p_{0,2}}$) similaires à ceux de l'alliage de référence D. Les résultats en traction de l'alliage A selon l'invention sont légèrement dégradés par rapport à ceux de l'alliage D, mais restent satisfaisants. Et la ductilité à chaud de l'alliage A est la meilleure de toutes, ce qui peut être un avantage pour certaines utilisations. L'invention permet donc bien une optimisation ou une conservation satisfaisante de toutes ces propriétés mécaniques à chaud par rapport à l'alliage C263 de référence.

Les alliages E, F et G ont de très bons résultats en traction, notamment à chaud. Mais leur perte de ductilité à chaud est très importante, ce que l'on peut imputer à un mauvais équilibre des teneurs en Al et Ti.

L'alliage H est insatisfaisant à tous points de vue à hautes températures.

La figure 13 montre les résultats d'essais de fluage rupture à 750°C : la contrainte de rupture en MPa est donnée en fonction du paramètre de Larson-Miller (PLM) comme il est classique de procéder.

Les alliages A, B, C selon l'invention, et les alliages de référence F et G présentent des durées de vie à rupture plus élevées que celle de l'alliage de référence D. Cela montre que, de ce point de vue aussi, l'invention apporte une amélioration des performances de l'alliage D qui en est le plus proche. L'alliage E présente une faible durée de vie du fait de sa ductilité à chaud insuffisante, et les essais n'ont pu être prolongés au-delà d'un PLM de 23,4. L'alliage H est, là encore, très nettement insatisfaisant.

La figure 14 montre les résultats d'essais de résilience menés sur plusieurs éprouvettes des alliages A selon l'invention et D de référence, d'une part après traitement thermique de mise en solution puis vieillissement comme décrits plus haut, d'autre part

après un survieillissement de 3000 h à 750°C à la suite du traitement thermique précédent, là encore pour simuler l'évolution de l'alliage en cours d'utilisation. Les résultats sont clairs : la résilience Kv n'est pratiquement pas affectée par le survieillissement de l'échantillon A, alors qu'elle chute très sensiblement pour l'échantillon D. cela confirme que la phase η formée lors d'une utilisation à haute température de l'alliage C263 classique a un fort effet fragilisant, et que l'invention permet de remédier à ce problème.

Des essais de forgeage ont également été effectués, dans des conditions identiques (homogénéisation à plus de 1150°C pendant 48h puis forgeage à 1200°C-1050°C jusqu'au diamètre 80mm), et les figures 15 à 18 présentent les résultats obtenus.

Les alliages A, B et C selon l'invention, de même que l'alliage H de référence, ont été forgés sans problèmes comme l'aurait été l'alliage D : aucune crique n'est apparue durant le forgeage. La figure 15 montre l'alliage A en cours de forgeage à environ 1100°C et aucune crique n'est effectivement visible. La figure 16 montre l'alliage E en cours de forgeage à la même température, et de légères criques sont visibles. La figure 17 montre l'alliage F en cours de forgeage à la même température, et les criques sont beaucoup plus profondes que dans les cas précédents. La figure 18 montre l'alliage G en cours de forgeage à la même température, et là encore des criques profondes sont visibles. La bonne forgeabilité des alliages selon l'invention est donc confirmée, et est attribuée à une proportion de phase γ' moins élevée que pour les échantillons de référence E, F et G.

Une application privilégiée de l'invention est la fabrication d'éléments de turbines terrestres et aéronautiques, mais elle n'est, bien entendu, pas exclusive.

REVENDICATIONS

1.- Alliage à base nickel à durcissement structural, caractérisé en ce que sa composition est, en pourcentages pondéraux :

- 5 - $18\% \leq \text{Cr} \leq 22\%$, de préférence $18\% \leq \text{Cr} \leq 20\%$;
- $18\% \leq \text{Co} \leq 22\%$, de préférence $19\% \leq \text{Co} \leq 21\%$;
- $4\% \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 8\%$, de préférence $5,5\% \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 7,5\%$;
- traces $\leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;
- traces $\leq \text{B} \leq 0,03\%$, de préférence traces $\leq \text{B} \leq 0,01\%$;
- 10 - traces $\leq \text{C} \leq 0,1\%$, de préférence traces $\leq \text{C} \leq 0,06\%$;
- traces $\leq \text{Fe} \leq 1\%$;
- traces $\leq \text{Nb} \leq 0,01\%$;
- traces $\leq \text{Ta} \leq 0,01\%$;
- traces $\leq \text{S} \leq 0,008\%$;
- 15 - traces $\leq \text{P} \leq 0,015\%$;
- traces $\leq \text{Mn} \leq 0,3\%$;
- traces $\leq \text{Si} \leq 0,15\%$;
- traces $\leq \text{O} \leq 0,0025\%$;
- traces $\leq \text{N} \leq 0,0030\%$;

20 le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration, les teneurs en Al et Ti satisfaisant, de plus les conditions :

- (1) $\text{Ti}/\text{Al} \leq 3$;
- (2) $\text{Al} + 1,2 \text{ Ti} \geq 2\%$;
- (3) $(0,2 \text{ Al} - 1,25)^2 - 0,5 \text{ Ti} \geq 0\%$;
- 25 - (4) $\text{Ti} + 1,5 \text{ Al} \leq 4,5\%$.

2.- Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa fraction de phase γ' est comprise entre 5 et 20%.

3.- Alliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température de solvus de sa phase γ' est inférieure ou égale à 980°C.

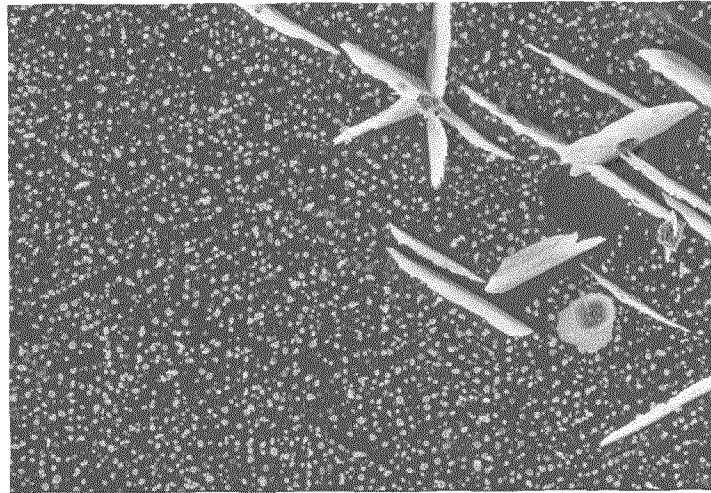
30 4.- Procédé de fabrication d'une pièce en alliage à base nickel, caractérisé en ce qu'on prépare un lingot ayant la composition selon la revendication 1, on l'homogénéise à une température d'au moins 1150°C pendant 24 à 72 h, on le travaille à chaud par forgeage ou laminage dans une gamme de températures supersolvus, on le met en solution à une température de 1100 à 1200°C pendant 1 à 4 h, on le refroidit à au moins

35 1°C/min, par exemple dans l'eau, on le vieillit à une température de 750 à 850°C pendant 7 à 10 h, et on le refroidit, par exemple dans l'air calme ou dans une enceinte.

12

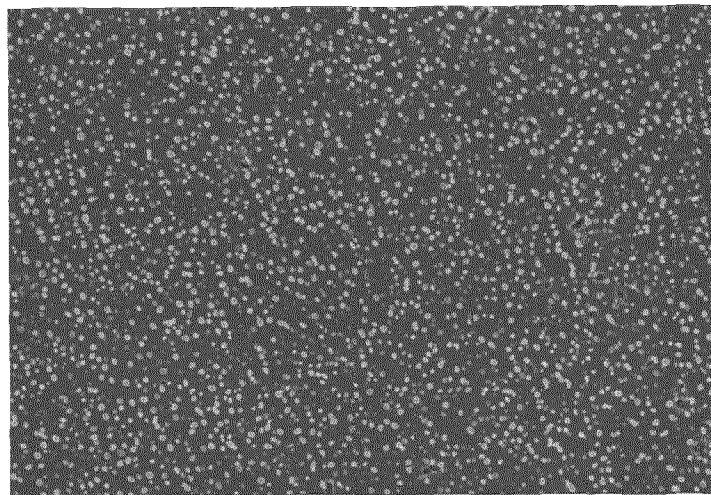
5.- Pièce en alliage à base nickel, caractérisée en ce qu'elle a été préparée selon le procédé de la revendication 4.

6.- Pièce selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un élément de turbine terrestre ou aéronautique.



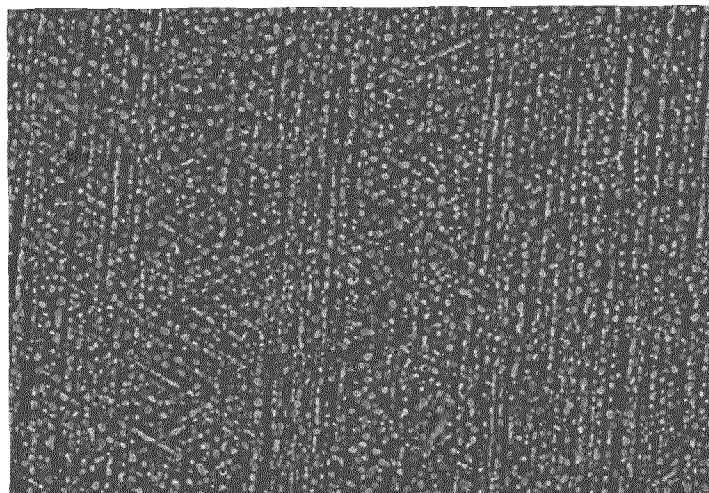
μm

FIG.1



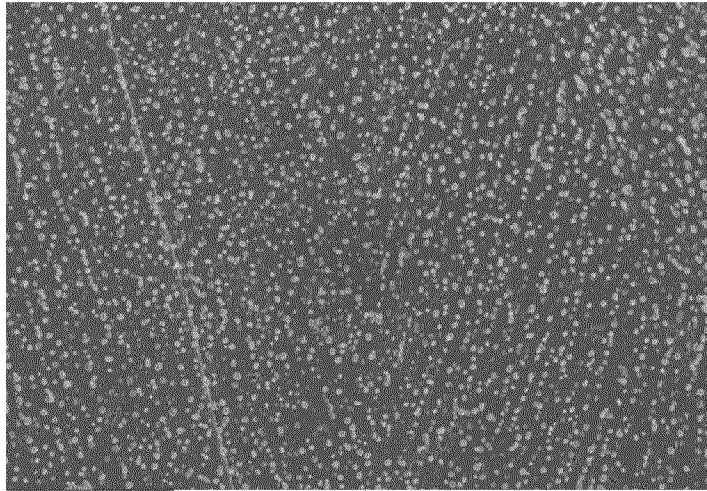
μm

FIG.2



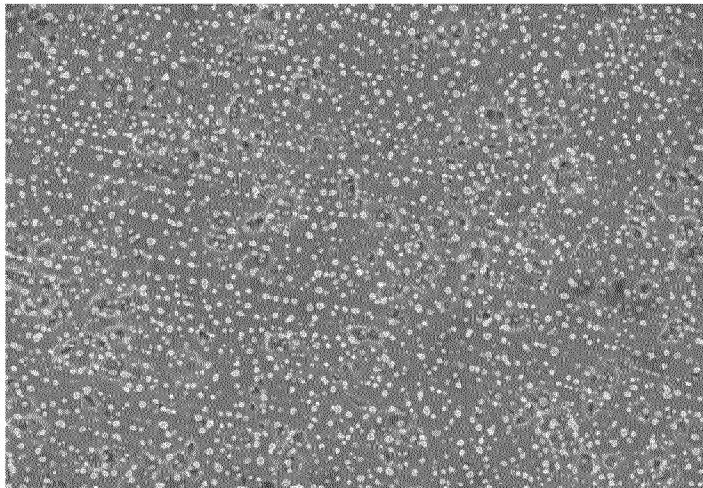
μm

FIG.3



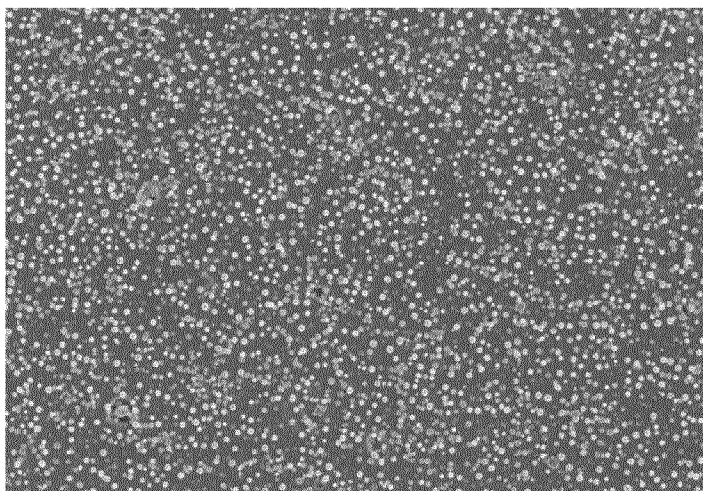
μm

FIG.4



μm

FIG.5



μm

FIG.6

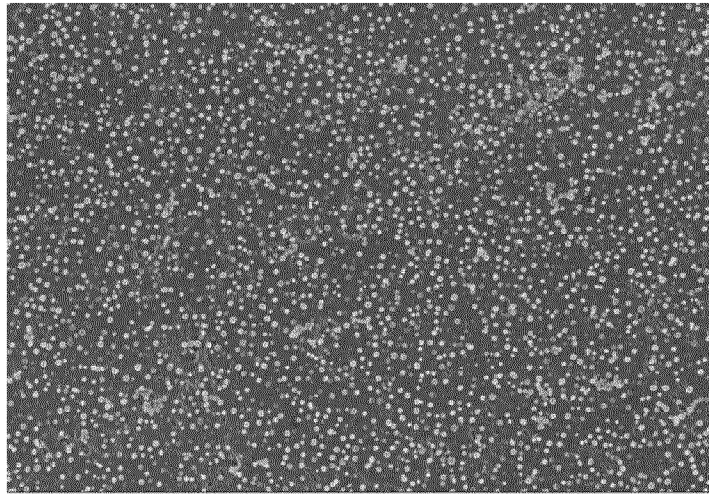


FIG.7

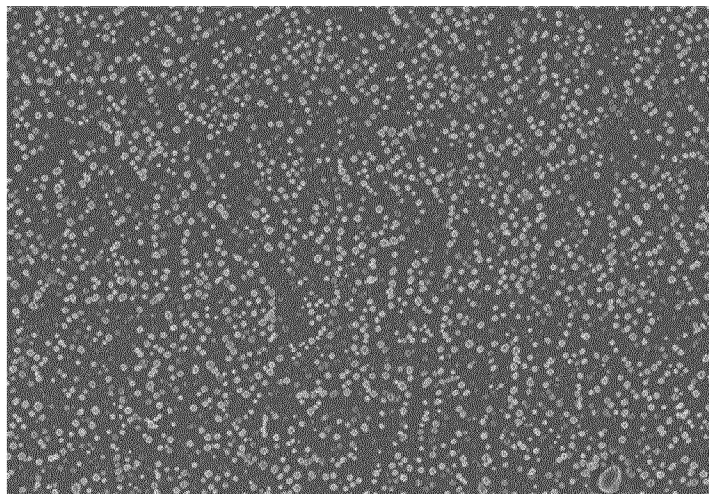


FIG.8

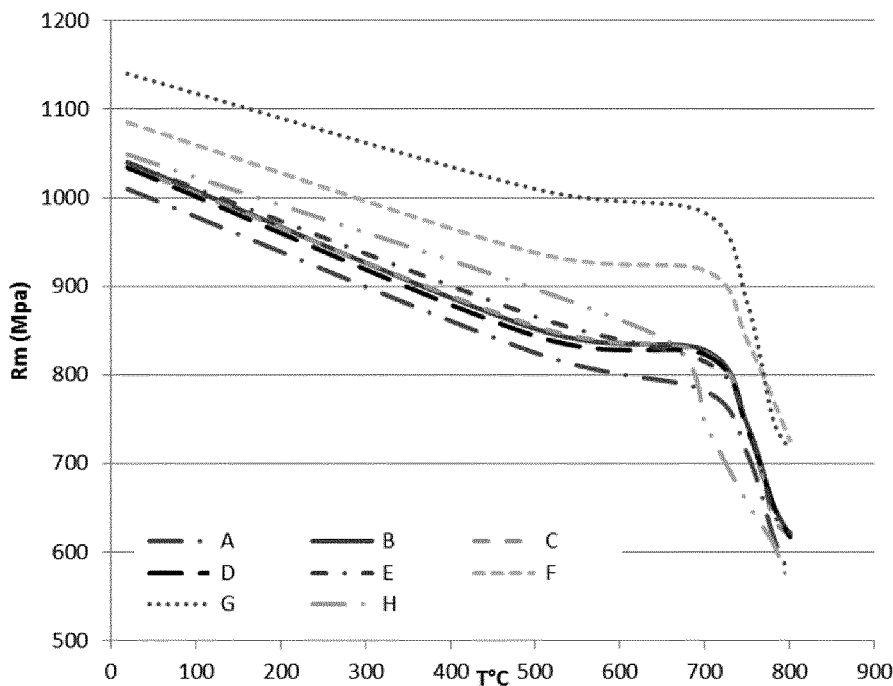


FIG.9

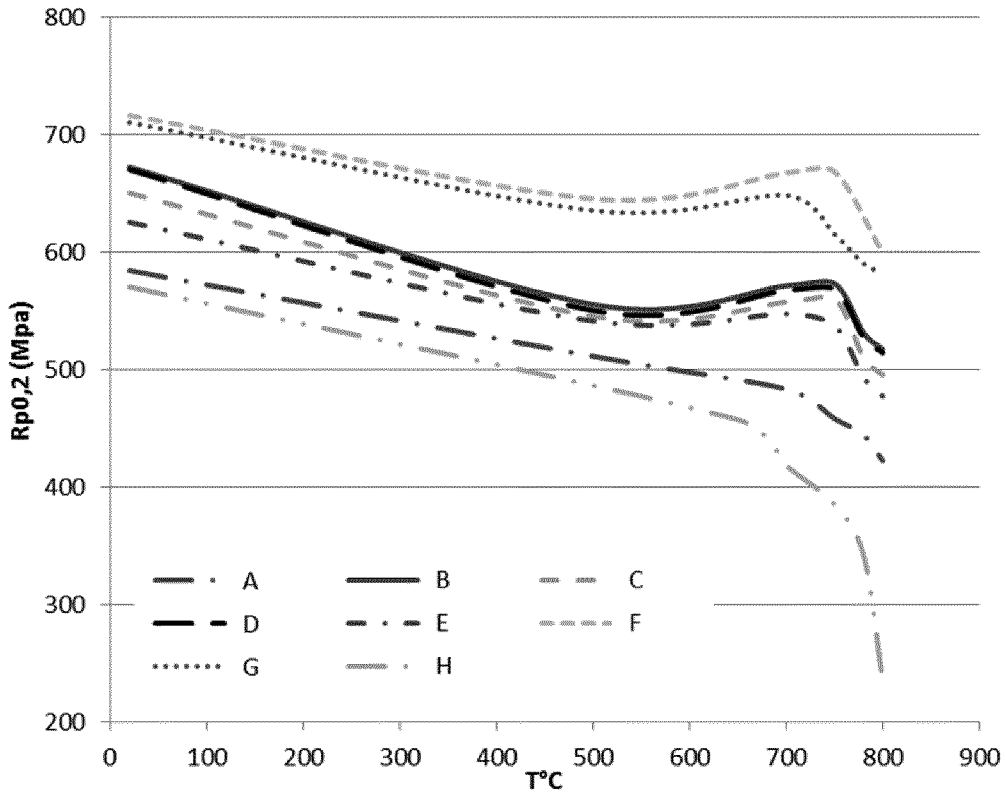


FIG.10

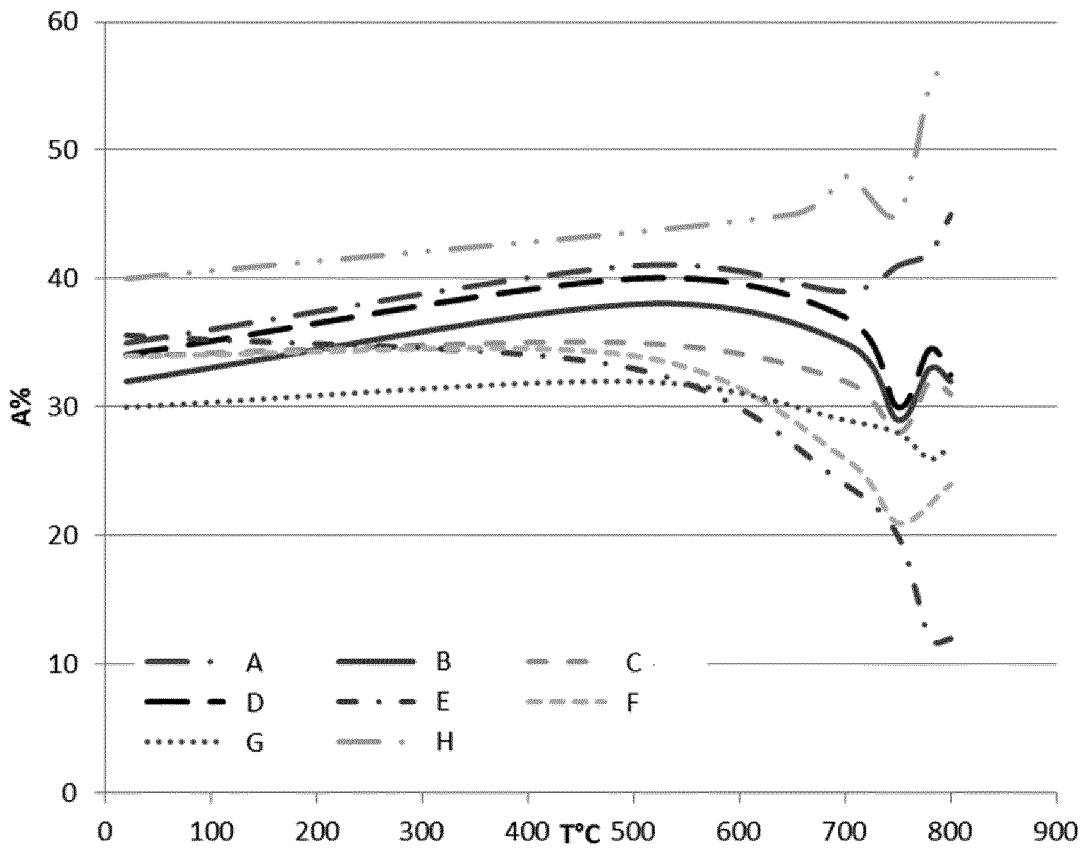


FIG.11

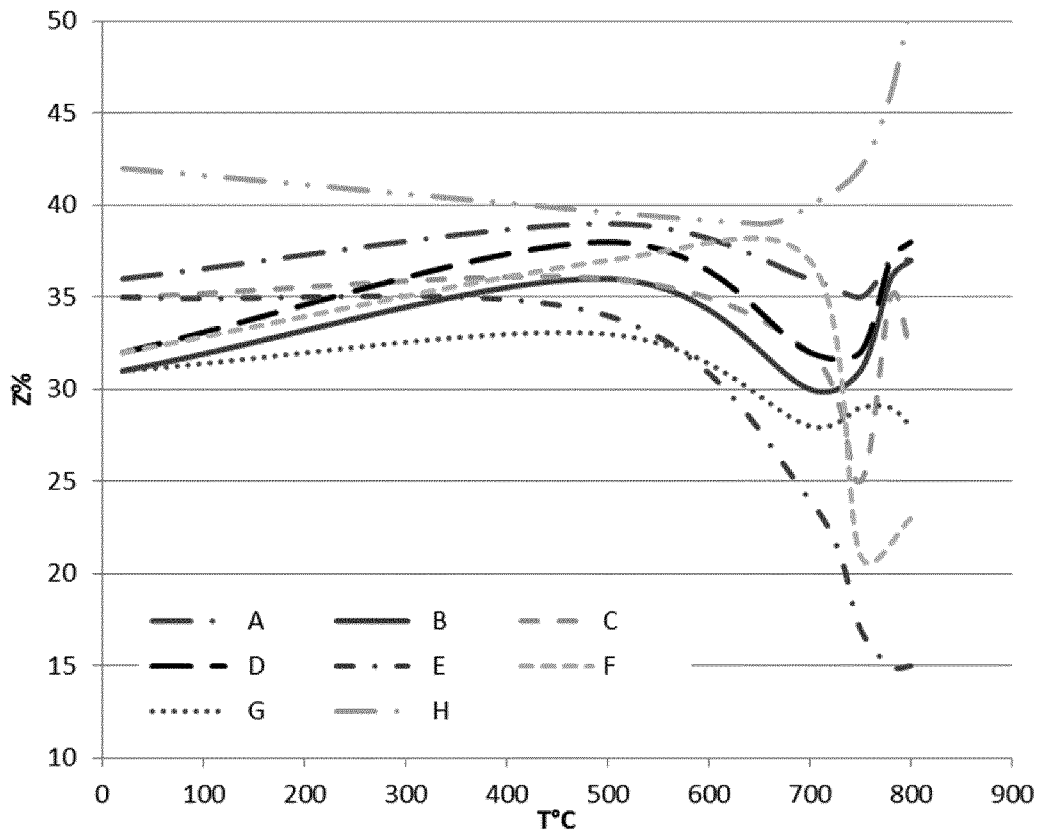


FIG.12

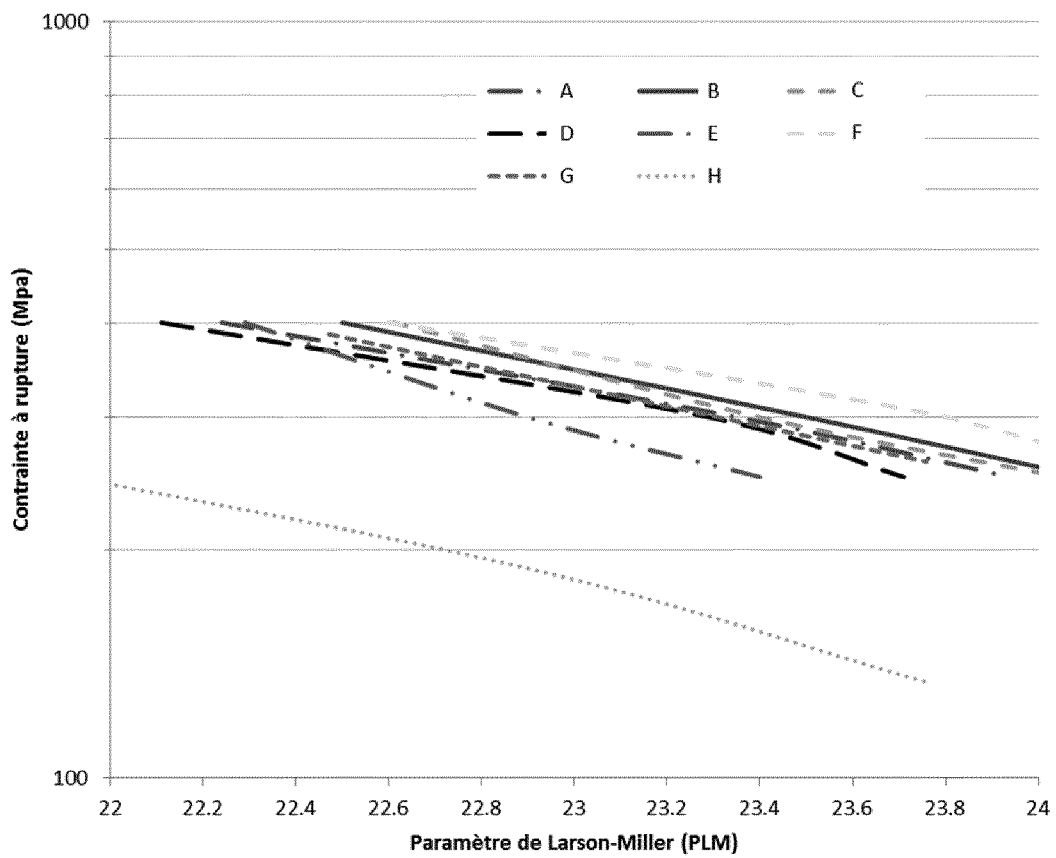


FIG.13

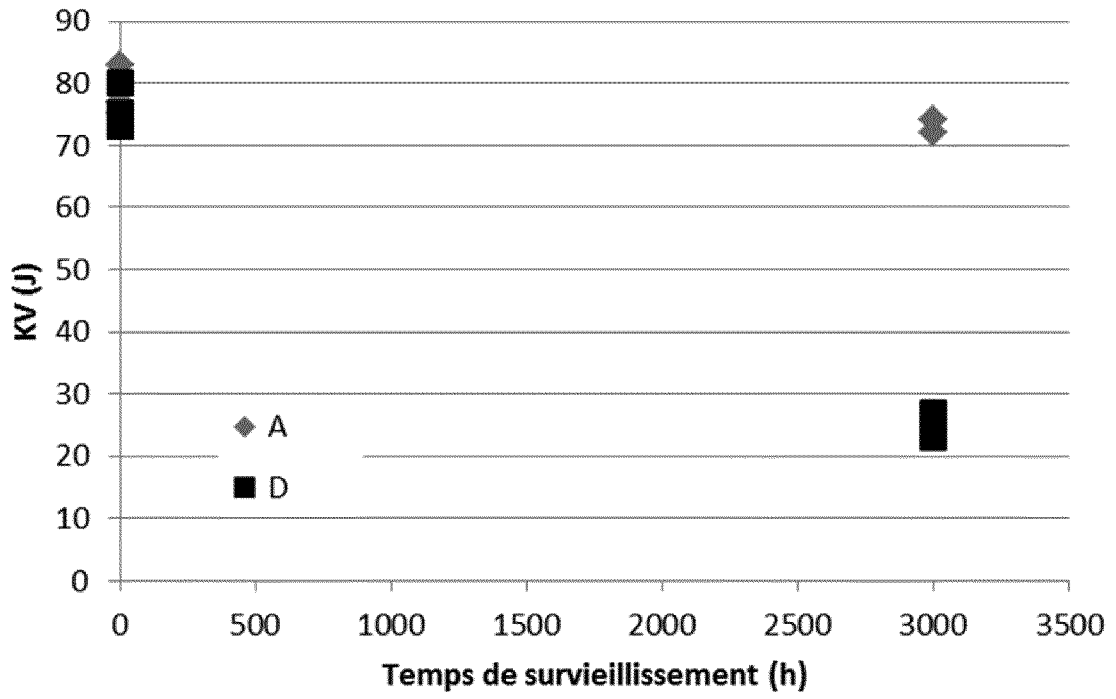


FIG.14

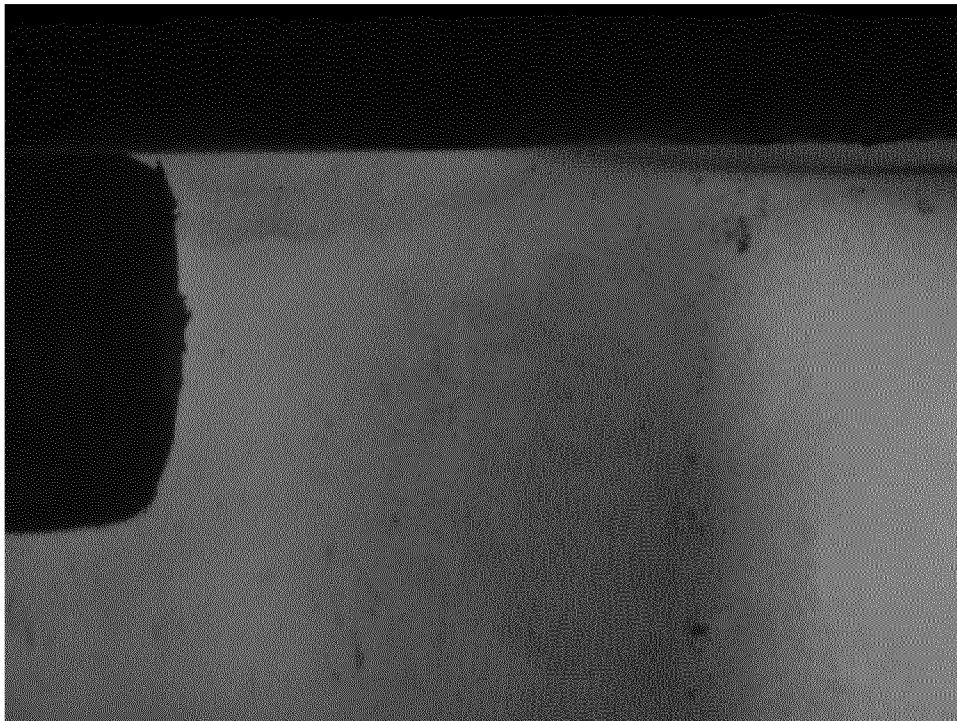


FIG.15

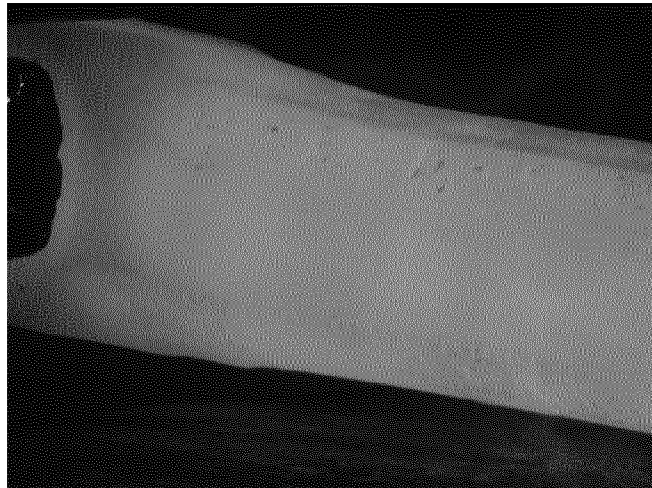


FIG. 16

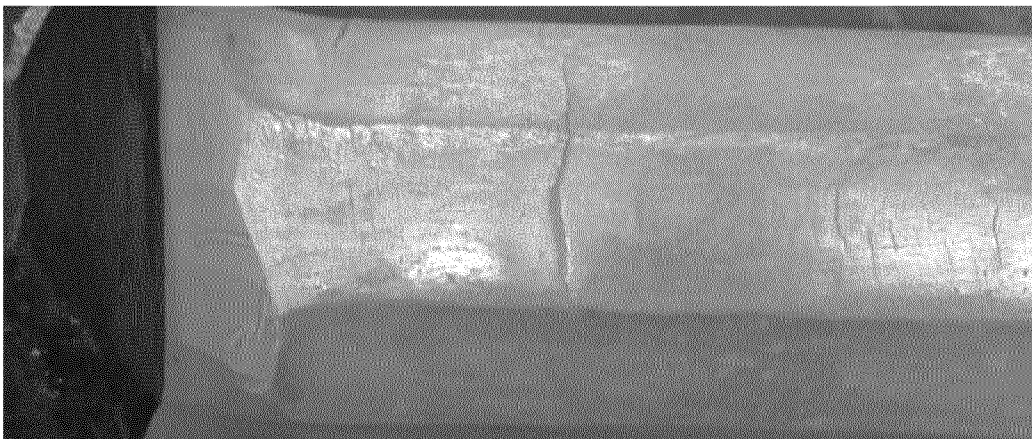


FIG. 17



FIG. 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/055346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22C19/05 C22C30/00
 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
 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013 095949 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL) 20 May 2013 (2013-05-20)	1-3,5,6
A	the whole document examples K, L; table 1	4
X	JP S61 235529 A (HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 20 October 1986 (1986-10-20)	1-3,5
A	the whole document example R; table 2	4,6

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 application or patent 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 17 July 2015	Date of mailing of the international search report 04/08/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer von Zitzewitz, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/055346

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2013095949 A	20-05-2013	NONE	
JP S61235529 A	20-10-1986	JP H0361747 B2	20-09-1991
		JP S61235529 A	20-10-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/055346

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C19/05 C22C30/00 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		
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, INSPEC, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 2013 095949 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL) 20 mai 2013 (2013-05-20)	1-3,5,6
A	le document en entier exemples K, L; tableau 1	4
X	JP S61 235529 A (HITACHI SHIPBUILDING ENG CO) 20 octobre 1986 (1986-10-20)	1-3,5
A	le document en entier exemple R; tableau 2	4,6
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 juillet 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/08/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé von Zitzewitz, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/055346

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2013095949 A	20-05-2013	AUCUN	
JP S61235529 A	20-10-1986	JP H0361747 B2 JP S61235529 A	20-09-1991 20-10-1986