

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication :

0 187 573
B1

12

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

45

Date de publication du fascicule du brevet :
27.07.88

51

Int. Cl.⁴ : **C 22 C 19/05**

21

Numéro de dépôt : 85402397.5

22

Date de dépôt : 04.12.85

54

Alliage à base de nickel.

30

Priorité : 10.12.84 US 679725

43

Date de publication de la demande :
16.07.86 Bulletin 86/29

45

Mention de la délivrance du brevet :
27.07.88 Bulletin 88/30

84

Etats contractants désignés :
AT DE FR GB IT NL SE

56

Documents cités :
DE-A- 1 964 992
FR-A- 1 258 034
FR-A- 1 552 873
FR-A- 2 377 456
SU-A- 186 691

73

Titulaire : SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION,
"S.N.E.C.M.A."
2 Boulevard Victor
F-75015 Paris (FR)

SPECIAL METALS CORPORATION
Middle Settlement Road
New Hartford New York 13413 (US)

72

Inventeur : Boesch, William J.
16 Lin Road
Utica, N.Y. 13501 (US)
Inventeur : Maurer, Gernant E.
23 Sherman Circle
Utica, N.Y. 13501 (US)
Inventeur : Theret, Jean-Marc Clément Francis
26, rue A. Soljénitsyne
F-91000 Evry (FR)

74

Mandataire : Moinat, François
S.N.E.C.M.A. Service des Brevets Boîte Postale 81
F-91003 Evry Cedex (FR)

EP 0 187 573 B1

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).

Description

La présente invention concerne un alliage à base de nickel à durcissement par précipitation d'une phase gamma-prime.

Le cobalt est l'un des éléments typique des super-alliages. Il a été et est encore d'une grande importance pour les producteurs de super-alliages et est de plus considéré comme un élément stratégique dont l'approvisionnement a été difficile et pourrait très bien le redevenir. Il a été et est encore un élément d'addition aux super-alliages pour de multiples raisons telles que : propriétés de durcissement en solution solide de stabilité de phase, augmentation de ductilité et résistance à la corrosion à chaud.

La présente invention concerne un super-alliage à base de nickel avec un taux de cobalt inférieur à celui habituellement rencontré dans les super-alliages. Une sélection très élaborée et un équilibre rigoureux entre les divers éléments a permis la réalisation d'un alliage à faible teneur en cobalt, présentant une répartition judicieuse des teneurs en chrome, molybdène, tungstène, vanadium, aluminium, titane, carbone et bore.

Selon la présente invention, l'alliage est caractérisé par la combinaison très recherchée de propriété de résistance au fluage rupture, de résistance à la corrosion, à l'oxydation, de stabilité de phase et de ductilité. Il est particulièrement adapté au moulage d'articles tels que aubes de rotor et de stator de turbine.

De nombreux documents décrivent des super-alliages à base de nickel incluant la liste des brevets américains suivante : 2 515 185, 2 570 193, 2 793 108, 2 809 110, 2 975 051, 3 093 476, 3 164 465, 3 260 505, 3 561 955, 3 677 747, 3 890 816, 3 941 590, 3 976 480, 4 039 330, 4 078 951, 4 083 734, 4 093 476, 4 140 555, US-Re 29 920 et la demande déposée sous le n° 270 745 du 6 décembre 1981.

Aucun de ces documents ne divulge l'alliage de la présente invention, ni ses fourchettes de composition très spécifiques. L'objet de la présente invention a trait à l'élaboration d'un alliage à base de nickel, à durcissement par précipitation de phase gamma prime et à faible teneur en cobalt.

Selon l'invention, l'alliage est caractérisé par la composition suivante en proportions pondérales : de 14 à 18 % de chrome, de 0,3 à 3 % de molybdène, de 4 à 8 % de tungstène, de 0,01 à 1,0 % de vanadium, jusqu'à 0,05 % de tantale, jusqu'à 0,05 % de niobium, de 3,5 à 5,5 % d'aluminium, de 1 à 4 % de titane, de 3 à 7 % de cobalt, jusqu'à 2 % de fer, de 0,01 à 0,05 % de carbone, de 0,035 à 0,1 de bore, jusqu'à 0,1 % de zirconium, jusqu'à 0,01 % d'azote, jusqu'à 0,5 % de cuivre, jusqu'à 0,12 % de manganèse, jusqu'à 3 % d'éléments du groupe rhénium-ruthénium, jusqu'à 0,2 % d'éléments de terre rare n'abaissant pas la température de fusion commençante au-dessous de la température de solvus de la phase gamma-prime dans l'alliage, jusqu'à 0,15 % d'éléments du groupe magnésium-calcium-strontium-baryum, jusqu'à 0,1 % de hafnium et le complément à 100 étant en nickel et les impuretés habituelles, ladite teneur en bore étant toujours supérieure à ladite teneur en carbone. A titre d'exemple, les éléments de terre rare sont le cérium et le lanthane.

Les composants de l'alliage doivent s'équilibrer de manière à donner un alliage stable, en particulier exempt de phase sigma et autres phases topologiquement compactes.

Le présent alliage a une valeur \overline{Md} qui est inférieure ou égale à 0,97, de préférence 0,967. La Valeur \overline{Md} est calculée au moyen de la formule suivante :

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^n M_i (\overline{Md})_i$$

où M_i est la fraction atomique de la matrice gamma ; $(\overline{Md})_i$ est le paramètre représentant le niveau énergétique moyen de l'orbitale d de l'élément d'alliage i, et n le nombre d'éléments de la matrice gamma. La substitution des nombres $(\overline{Md})_i$ des éléments concernés donne :

$$\begin{aligned} \overline{Md} = & 0,717(M_{Ni}) + 0,777(M_{Co}) + 2,271(M_{Ti}) \\ & + 1,900(M_{Al}) + 1,655(M_{W}) + 1,550(M_{Mo}) \\ & + 1,142(M_{Cr}) + 1,543(M_{V}) + 2,944(M_{Zr}) \end{aligned}$$

Les hypothèses suivantes sont retenues pour déterminer la contribution des éléments présents dans les phases borures, carbures et gamma :

a) en supposant que 70 % des atomes de bore entrent en combinaison pour former des borures de stœchiométrie suivante $(Cr_{0,72} W_{0,1} Mo_{0,11} Ti_{0,02} V_{0,02} Ni_{0,02})B_2$ la matrice se trouve allégée de la quantité de chaque élément utilisé ;

b) en supposant que 30 % des atomes de bore entrent en combinaison pour former un borure de stœchiométrie suivante $(Cr_{0,87} W_{0,07} Mo_{0,06})_23 (B,C)_6$ dans laquelle (B,C) représente la quantité de bore restante et tout le carbone disponible ; la matrice se trouve allégée de la quantité de chaque élément utilisé ;

c) les coefficients de partage ci-dessous sont utilisés pour calculer la répartition des éléments de la

phase gamma :

	Aluminium	$R_{Al} = 0,727 P_{Al}$
	Titane	$R_{Ti} = 0,412 P_{Ti}$
5	Chrome	$R_{Cr} = 1,619 P_{Cr}$
	Tungstène	$R_W = 0,484 P_W$
	Cobalt	$R_{Co} = 1,487 P_{Co}$
	Zirconium	$R_{Zr} = 1,818 P_{Zr}$
	Molybdène	$R_{Mo} = 1,818 P_{Mo}$
10	Vanadium	$R_V = 1,818 P_V$
	Nickel	$R_{Ni} = 0,863 P_{Ni}$

dans lesquels,

R_i = la quantité de l'élément i dans la phase gamma

15 P_i = la quantité de l'élément i dans l'alliage après formation des borures.

La formule $M_i = R_i / \sum R_i$ permet le calcul du pourcentage atomique M_i dans chaque élément dans la phase gamma.

20 Un pourcentage pondéral de chrome de 14 à 18 % est prévu dans l'alliage. Une teneur d'au moins 14 % est nécessaire pour assurer la protection contre la corrosion. L'alliage devient instable à des teneurs supérieures à 18 %. La teneur préférée est comprise dans une fourchette de 15 à 17 %.

25 Un pourcentage pondéral de molybdène de 0,3 à 3,0 % est prévu dans l'alliage, avec une fourchette préférée de 0,8 à 1,8 %. Le molybdène est ajouté pour obtenir un durcissement de la solution solide. Un excès de molybdène est préjudiciable, car il tend à empêcher la formation d'une couche d'oxyde bien adhérente et en conséquence, il diminuera la résistance à la corrosion. Il est toutefois bénéfique à la résistance à la corrosion dans une teneur inférieure à 3 %.

30 Un pourcentage pondéral de tungstène de 4 à 8 % est prévu dans l'alliage. Ainsi que le molybdène, il concourt au durcissement de la solution solide. L'excès de tungstène peut être préjudiciable pour les mêmes raisons que l'excès de molybdène. Les additions de tungstène sont toutefois avantageuses, dans la mesure où elles tendent à donner à l'alliage des propriétés plus homogènes. Le tungstène tend à se ségréger dans les aires de noyaux dendritiques tandis que le molybdène tend à se ségréger dans les aires interdendritiques de l'alliage. Une teneur préférée de tungstène se situe entre 5 et 7 %.

35 Un pourcentage pondéral de vanadium de 0,01 à 1,0 % est prévu dans l'alliage, avec une teneur préférée de 0,3 à 0,7 %. Le vanadium améliore la résistance au fluage rupture de l'alliage, mais peut être préjudiciable, en cas d'excès, à la résistance à la corrosion à chaud et à l'oxydation, aussi bien qu'à la stabilité de l'alliage.

40 Une limite maximale de 0,05 % de tantale et de niobium est prévue. Des quantités supérieures de tantale et de niobium tendent à provoquer la formation préjudiciable de phases topologiquement compactes. Ces éléments forment également des carbures stables de grande dimension ne pouvant être mis en solution lors des traitements thermiques. Ces carbures de grande dimension sont les sites d'amorçage des criques de fatigue.

45 Un pourcentage pondéral d'aluminium de 3,5 à 5,5 % est prévu dans l'alliage. Il forme la phase gamma prime, mécanisme de base du durcissement de l'alliage et est aussi nécessaire pour assurer une résistance correcte à l'oxydation. Une quantité trop importante d'aluminium provoque un excès de phase gamma prime eutectique préjudiciable à la résistance de l'alliage. La teneur préférée en aluminium est comprise entre 4 et 5 %.

50 Un pourcentage pondéral de titane de 1 à 4 % est prévu dans l'alliage. Comme l'aluminium, le titane forme la phase gamma prime. Le titane augmente aussi la résistance à la corrosion à chaud de l'alliage ; sa proportion habituelle est de 1,3 à 3,7 %. Avec un excès de titane, une phase éta (Ni_3Ti) tend à se former. La phase éta abaisse la ductilité de l'alliage. La teneur préférée de titane est comprise entre 1,5 et 2,5 %.

Un pourcentage pondéral de cobalt de 3 à 7 % est prévu dans l'alliage. Un minimum de 3 % est indispensable à l'effet de durcissement. L'alliage tend à devenir structurellement instable quand la teneur devient supérieure à 7 %. La teneur préférée en cobalt est comprise entre 4 et 6 %.

Une limite maximale de 2 % de fer est tolérée. Le fer tend à altérer les propriétés mécaniques de l'alliage à haute température. La teneur préférée maximale est de 0,5 %.

55 Le carbone et le bore sont présents dans l'alliage dans les proportions pondérales respectives de 0,01 à 0,05 % et 0,035 à 0,1 %. Ils forment ensemble des carbo-borures et des borures. Dans les meilleures conditions de résistance en fluage rupture et de ductilité, les alliages présentent des teneurs indiquées de bore et de carbone, la teneur en bore étant supérieure à la teneur en carbone. La résistance chute à 900 °C avec un excès de carbone. Il résulte par ailleurs d'un excès de bore la formation de trop de borures aux joints de grains qui affectent défavorablement la ductilité et la résistance. La teneur préférée en carbone est comprise entre 0,02 et 0,04 %, la teneur préférée en bore est comprise entre 0,06 à 0,09 %.

65 Jusqu'à 0,1 % de zirconium peut être ajouté à l'alliage puisque le zirconium renforce les joints de grains et contrebalance l'influence du soufre. Des quantités supérieures de zirconium tendraient à former une phase néfaste Ni_5Zr aux joints de grains qui contribuerait à la fragilisation de l'alliage. En général, le zirconium est présent dans l'alliage, avec une teneur minimale de 0,015 %.

On admet un maximum de 0,01 % d'azote qui tend à former des nitrures de titane et d'autres nitrures nuisibles qui sont à l'origine de criques de fatigue.

Dans les limites définies ci-dessus, divers autres éléments peuvent être incorporés à l'alliage. Les pourcentages maximaux des éléments du groupe magnésium-calcium-strontium-baryum est habituellement de 0,05 %. La présence d'hafnium est habituellement tolérée dans une proportion égale ou inférieure à 0,05 %. L'hafnium tend à former des carbures insensibles aux traitements thermiques.

Les exemples suivants illustrent plusieurs aspects de l'invention.

Exemple 1

Deux alliages (A et B) ont été élaborés suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de chacun de ces alliages figure au tableau I ci-dessous.

Tableau I

Alliages	Composition (% poids)										
	Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	C	B	Zr	Ni
A	16,0	5,0	2,0	7,0	—	3,5	3,5	0,015	0,09	0,05	Comp ^{lt}
B	16,2	5,0	2,0	7,0	0,5	3,5	3,5	0,037	0,09	0,06	Comp ^{lt}

L'alliage B contient du vanadium dans les conditions définies pour la présente invention alors que l'alliage A n'en contient pas. L'alliage A est dépourvu de vanadium.

Ces alliages ont été coulés et ont subi les traitements thermiques énoncés ci-dessous :

1 163 °C (2125 °F) = 2 heures + refroidissement à l'air
 927 °C (1700 °F) = 16 heures + refroidissement à l'air

et testés en fluage rupture dans les conditions suivantes :

982 °C (1800 °F)/152 MPa (22ksi)
 760 °C (1400 °F)/620 MPa (90ksi).

Le résultat des essais figure au tableau II ci-dessous :

Tableau II

Alliages	Temps de rupture (en heures)	
	22 ksi/1 800 °F (152 MPa/982 °C)	90 ksi/1 400 °F (620 MPa/760 °C)
A	96,6	203,1
B	119,7	242,7

L'effet bénéfique du vanadium est nettement démontré au tableau II. Le temps de rupture de l'alliage B qui contient du vanadium est sensiblement supérieur à celui de l'alliage A qui n'en contient pas quand les deux alliages sont soumis aux mêmes conditions d'essai.

Les valeurs \bar{M}_d des alliages A et B sont respectivement de 0,961 et 0,968. Une étude des microstructures des deux alliages a toutefois révélé leur instabilité bien que des alliages dont la valeur de \bar{M}_d est inférieure ou égale à 0,97 entrent généralement dans la présente invention. La valeur \bar{M}_d de l'alliage A est incompatible avec la valeur des données, celle de B se situe dans une zone mal définie. La valeur de \bar{M}_d doit être de préférence égale ou inférieure à 0,967 pour l'invention.

Les valeurs \bar{M}_d des alliages A et B démontrent les effets du vanadium. L'alliage B qui contient du vanadium a une valeur \bar{M}_d plus élevée que l'alliage A qui n'en contient pas. De ce fait, la teneur en vanadium doit être soigneusement contrôlée de manière à respecter la valeur maximale de 1,0 % de l'invention et, de préférence, une valeur maximale de 0,7 %.

Exemple 2

Deux autres alliages (C et D) ont été élaborés suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de chacun de ces alliages figure au tableau III ci-après :

5

Tableau III

Alliages	Composition (% poids)										
	Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	C	B	Zr	Ni
C	16,3	0,005	2,99	4,1	—	3,6	3,5	0,026	0,08	0,05	Comp ^{lt}
D	16,2	5,0	3,03	4,1	—	3,6	3,5	0,030	0,07	0,05	Comp ^{lt}

10

15

20

L'alliage D présente une teneur en cobalt comprise dans la fourchette de l'invention alors que l'alliage C n'en contient pas.

Ces alliages ont été coulés et ont subi les traitements thermiques énoncés ci-dessous :

25

1 163 °C (2125 °F) = 2 heures + refroidissement à l'air
927 °C (1700 °F) = 16 heures + refroidissement à l'air

et testés en fluage rupture dans les conditions suivantes :

30

982 °C (1800 °F)/152MPa (22ksi)
760 °C (1400 °F)/620MPa (90ksi).

Les résultats de ces essais figurent au tableau IV ci-après :

35

Tableau IV

Alliages	Temps de rupture (en heures)	
	22 ksi/1 800 °F (152 MPa/982 °C)	90 ksi/1 400 °F (620 MPa/760 °C)
C	50,8	53,9
D	77,3	128,6

40

45

L'effet bénéfique du cobalt est nettement démontré par le tableau IV. Le temps de rupture de l'alliage D qui contient du cobalt est sensiblement supérieur à celui de l'alliage C qui n'en contient que quelques traces quand les deux alliages sont soumis aux mêmes essais.

Les valeurs respectives \bar{M}_d des alliages C et D sont de 0,966 et 0,963. Une étude des microstructures de ces alliages a révélé leur stabilité. Dans la présente invention, la valeur \bar{M}_d des alliages est inférieure ou égale à 0,970.

55

Exemple 3

Cinq autres alliages (E, F, G, H et I) ont été élaborés suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de ces alliages figure au tableau V ci-après :

60

(Voir tableau V, page 6)

65

Tableau V

5	Alliages	Composition (% poids)										
		Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	C	B	Zr	Ni
	E	15,7	5,0	1,53	5,87	—	3,6	3,56	0,081	0,025	0,068	Comp ^{lt}
10	F	15,7	5,0	1,54	5,85	—	3,6	3,53	0,021	0,018	0,063	Comp ^{lt}
	G	15,7	5,0	1,56	6,02	—	3,6	3,51	0,073	0,093	0,077	Comp ^{lt}
	H	15,7	5,0	1,55	5,91	—	3,6	3,48	0,025	0,078	0,059	Comp ^{lt}
	I	15,6	5,0	1,54	5,90	—	3,7	3,56	0,017	0,059	0,065	Comp ^{lt}

Les teneurs des alliages H et I en carbone et en bore restent dans les limites de la présente invention. Les teneurs en carbone des alliages E et G sont excessives ; (> 0,05 % de carbone). Les teneurs en bore de E et F sont trop faibles (moins de 0,035 % de bore). En outre, la teneur en bore de F n'est pas supérieure à la teneur en carbone.

Ces alliages ont été coulés et ont subi les traitements thermiques suivants :

1 163 °C (2125 °F) = 2 heures + refroidissement à l'air
 927 °C (1700 °F) = 16 heures + refroidissement à l'air

et testés en fluage rupture et ductilité dans les conditions suivantes :

982 °C (1800 °F)/152MPa (22ksi)
 760 °C (1400 °F)/620MPa (90ksi)

Les résultats des essais figurent au tableau VI ci-après :

Tableau VI

35	Alliages	22 ksi/1 800 °F (152 MPa/982 °C)		90 ksi/1 400 °F (620 MPa/760 °C)	
		Temps en heures	Allongement en %	Temps en heures	Allongement en %
		40	E	76,5	14,7
	F	62,8	4,4	36,7	3,5
	G	74,4	9,9	58,6	8,5
	H	82,1	14,9	89,9	8,2
45	I	74,5	15,0	114,9	7,8

Dans le tableau VI les effets bénéfiques du carbone et du bore apparaissent nettement dans la limite des fourchettes de teneurs définies dans la présente invention. Les alliages H et I y présentent la meilleure combinaison temps de rupture/ductilité et leurs teneurs en bore et carbone sont dans les fourchettes de l'invention. Dans les autres cas, les teneurs en carbone et/ou bore sortent de ces fourchettes.

Les valeurs Md des alliages E, F, G, H et I figurent au tableau VII ci-après :

Tableau VII

55	Alliages	Md
	E	0,952
60	F	0,955
	G	0,951
	H	0,953
	I	0,956

L'étude des microstructures de chacun de ces alliages a montré leur stabilité. Les alliages selon la présente invention ont une valeur de \overline{Md} inférieure ou égale à 0,970.

Exemple 4

5

Un autre alliage (J) a été élaboré suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de cet alliage figure au tableau VIII ci-après :

10

Tableau VIII

Alliage	Composition (% poids)										
	Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	C	B	Zr	Ni
J	16,0	5,0	1,5	5,9	0,5	2,0	4,5	0,02	0,071	0,05	Comp ^{lt}

20

La valeur \overline{Md} de l'alliage J est 0,964. Sa microstructure a été étudiée et s'est révélée stable. L'alliage J a été coulé et a subi les traitements thermiques définis ci-après :

25

1 163 °C (2125°F) = 2 heures + refroidissement à l'air
 927 °C (1700°F) = 16 heures + refroidissement à l'air

et testés en fluage rupture et en ductilité dans les conditions suivantes :

30

980 °C (1800°F)/152MPa (22ksi)
 760 °C (1400°F)/620MPa (90ksi)

Les résultats de ces essais figurent au tableau IX ci-après :

35

Tableau IX

Alliage	22 ksi/1 800 °F (152 MPa/980 °C)		90 ksi/1 400 °F (620 MPa/760 °C)	
	Temps en heures	Allongement en %	Temps en heures	Allongement en %
J	113,4	10,8	132,4	4,2

45

Le tableau IX montre très nettement que l'alliage de la présente invention présente des caractéristiques avantageuses et combinées de résistance à la rupture et de ductilité.

50

L'alliage J a été soumis à un essai d'oxydation d'une durée de 500 heures à la température de 1 000 °C. Cet essai a été effectué par cycles d'une heure à l'issue desquels les échantillons sont refroidis à la température ambiante puis réchauffés à 1 000 °C. Les résultats ont été très positifs, aucun changement de poids n'a été observé. L'oxydation ne s'est produite que sur une profondeur de 50 µm sur une première éprouvette et de 80 µm sur une seconde.

55

Exemple 5

Deux autres alliages (K et L) ont été élaborés suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de ces alliages figure au tableau X ci-après :

60

(Voir tableau X, page 8)

65

Tableau X

5	Alliages	Composition (% poids)											
		Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	Ta	C	B	Zr	Ni
10	K	16,1	4,9	1,6	5,9	0,5	3,0	4,0	—	0,024	0,072	0,05	Comp ^{lt}
	L	16,1	4,9	1,6	5,9	0,5	3,0	4,0	0,5	0,027	0,071	0,05	Comp ^{lt}

15 L'alliage K est en conformité avec la présente invention tandis que l'alliage L ne l'est pas car il comporte du tantale.

20 Une étude de la microstructure des alliages K et L a révélé que l'alliage L est instable. D'autre part l'alliage K s'est révélé stable. L'alliage K présente une valeur \overline{Md} de 0,966. La valeur \overline{MD} de l'alliage L ne peut être indiquée puisque les bases de calcul ne tiennent pas compte du tantale. L'homme du métier comprendra cependant que la valeur \overline{Md} de l'alliage L excédera nettement 0,970.

Exemple 6

25 Deux autres alliages (M et N) ont été élaborés suivant les procédés courants de la fusion par induction sous vide. La composition chimique de ces alliages figure au tableau XI ci-après :

Tableau XI

30	Alliages	Composition (% poids)										
		Cr	Co	Mo	W	V	Ti	Al	C	B	Zr	Ni
35	M	15,62	5,06	1,35	6,12	0,51	1,94	4,57	0,025	0,068	0,067	Comp ^{lt}
	N	15,92	4,98	1,5	6,1	0,51	1,96	4,75	0,021	0,071	0,061	Comp ^{lt}

40 Les alliages M et N concordent avec les données de la présente invention. L'étude de leur microstructure a démontré leur stabilité et leurs valeurs \overline{Md} respectives sont 0,963 et 0,969.

Les alliages M et N ont été coulés et ont subi les traitements thermiques définis ci-après :

45 1 163 °C(2125°F) = 2 heures + refroidissement à l'air
927 °C(1700°F) = 16 heures + refroidissement à l'air

et testés pour leur résistance à la corrosion à chaud.

50 Des éprouvettes d'alliage M et N ont été chauffées à la température de 850 °C sous atmosphère résultant de la combustion de kérozène chargé en soufre et d'air chargé de chlorure de sodium. Ce milieu ambiant est analogue à celui rencontré dans les turbines à gaz. Trois fois par jour les éprouvettes sont refroidies à la température ambiante puis réchauffées à 850 °C.

55 Les résultats obtenus ont été positifs comparativement aux alliages connus. L'alliage M n'a présenté aucun signe d'écaillage d'oxyde avant 253 heures effectives et l'alliage N n'a présenté aucun signe d'effritement par oxydation après 500 heures. La cause de la supériorité des performances de l'alliage N sont bien connues ; on peut l'attribuer à une teneur supérieure en chrome et dans une certaine mesure à une teneur supérieure en molybdène.

Revendications

60 1. Alliage à matrice à base de nickel à durcissement par précipitation de phase gamma-prime, caractérisé par la composition en proportions pondérales suivantes : de 14 à 18 % de chrome, de 0,3 à 3,0 % de molybdène, de 4 à 8 % de tungstène, de 0,01 à 1,0 % de vanadium, jusqu'à 0,05 % de tantale, jusqu'à 0,05 % de niobium, de 3,5 à 5,5 % d'aluminium, de 1 à 4 % de titane, de 3 à 7 % de cobalt, jusqu'à 65 2 % de fer, de 0,01 à 0,05 % de carbone, de 0,035 à 0,1 % de bore, jusqu'à 0,1 % de zirconium, jusqu'à

- 0,01 % d'azote, jusqu'à 0,5 % de cuivre, jusqu'à 0,12 % de manganèse, jusqu'à 3 % des éléments du groupe rhénium-ruthénium, jusqu'à 0,2 % des éléments de terre rare n'abaissant pas la température de fusion commençante en dessous de la température de solvus de la phase gamma-prime présente dans l'alliage, jusqu'à 0,15 % du groupe magnésium-calcium-strontium-baryum, jusqu'à 0,1 % de hafnium, le complément à 100 étant du nickel et les impuretés habituelles, ladite teneur en bore étant toujours supérieure à ladite teneur en carbone.
- 5 2. Alliage à matrice à base de nickel selon la revendication 1, caractérisé par une teneur pondérale de 15 à 17 % de chrome.
3. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par une teneur pondérale de 0,8 à 1,8 % de molybdène.
- 10 4. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par une teneur pondérale de 5 à 7 % de tungstène.
5. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par une teneur pondérale de 0,3 à 0,7 % de vanadium.
- 15 6. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par une teneur pondérale de 4 à 5 % d'aluminium.
7. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé par une teneur pondérale de 1,3 à 3,7 % de titane.
8. Alliage à matrice à base de nickel selon la revendication 7, caractérisé par une teneur pondérale de 20 1,5 à 2,5 % de titane.
9. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par une teneur pondérale de 4 à 6 % de cobalt.
10. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par une teneur pondérale en fer jusqu'à 0,5.
- 25 11. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par une teneur pondérale de 0,02 à 0,04 % de carbone.
12. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par une teneur pondérale de 0,06 à 0,09 % de bore.
13. Alliage à matrice à base de carbone selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par une teneur pondérale de 0,02 à 0,04 % de carbone.
- 30 14. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé par une teneur pondérale en cuivre jusqu'à 0,1 %.
15. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par une teneur pondérale en éléments du groupe magnésium-calcium-strontium-baryum jusqu'à 0,05 %.
- 35 16. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par une teneur pondérale en hafnium jusqu'à 0,05 %.
17. Alliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par une teneur pondérale d'au moins 0,015 % de zirconium.
18. Alliage à matrice à base de nickel selon la revendication 1, caractérisé par la composition pondérale suivante de 15 à 17 % de chrome, de 0,8 à 1,8 % de molybdène, de 5 à 7 % de tungstène, de 0,3 à 0,7 % de vanadium, de 4 à 5 % d'aluminium, de 1,3 à 3,7 % de titane, de 4 à 6 % de cobalt, de 0,02 à 0,04 % de carbone, de 0,06 à 0,09 % de bore, de 0,015 à 0,1 % de zirconium et le complément à 100 étant constitué par du nickel et les impuretés habituelles.

45 Claims

1. Alloy with nickel-based matrix with hardening by precipitation of a gamma-prime phase, characterized by the composition in the following proportions by weight : from 14 to 18 % of chromium, from 0.3 to 3.0 % of molybdenum, from 4 to 8 % of tungsten, from 0.01 to 1.0 % of vanadium, up to 0.05 % of tantalum, up to 0.05 % of niobium, from 3.5 to 5.5 % of aluminium, from 1 to 4 % of titanium, from 3 to 7 % of cobalt, up to 2 % of iron, from 0.01 to 0.05 % of carbon, from 0.035 to 0.1 % of boron, up to 0.1 % of zirconium, up to 0.01 % of nitrogen, up to 0.5 % of copper, up to 0.12 % of manganese, up to 3 % of the elements of the rhenium-ruthenium group, up to 0.2 % of rare-earth elements not lowering the melting temperature commencing below the solvus temperature of the gamma-prime phase present in the alloy, up to 0.15 % of the magnesium-calcium-strontium-barium group, up to 0.1 % of hafnium, the remainder to 100 being nickel, and the usual impurities, the said boron content being always higher than the said carbon content.
- 50 2. Alloy with nickel-based matrix according to Claim 1, characterized by a chromium content of 15 to 17 % by weight.
3. Alloy with nickel-based matrix according to either of Claims 1 and 2, characterized by a molybdenum content of 0.8 to 1.8 % by weight.
- 60 4. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 3, characterized by a tungsten content of 5 to 7 % by weight.
5. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 4, characterized by a vanadium content of 0.3 to 0.7 % by weight.
- 65

6. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 5, characterized by an aluminium content of 4 to 5 % by weight.
7. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 6, characterized by a titanium content of 1.3 to 3.7 % by weight.
- 5 8. Alloy with nickel-based matrix according to Claim 7, characterized by a titanium content of 1.5 to 2.5 % by weight.
9. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 8, characterized by a cobalt content of 4 to 6 % by weight.
- 10 10. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 9, characterized by an iron content of up to 0.5 % by weight.
11. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 10, characterized by a carbon content of 0.02 to 0.04 % by weight.
12. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 11, characterized by a boron content of 0.06 to 0.09 % by weight.
- 15 13. Alloy with carbon-based matrix according to any one of Claims 1 to 12, characterized by a carbon content of 0.02 to 0.04 % by weight.
14. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 13, characterized by a copper content of up to 0.1 % by weight.
15. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 14, characterized by a weight content of elements of the magnesium-calcium-strontium-barium group of up to 0.05 %.
- 20 16. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 15, characterized by a hafnium content of up to 0.05 % by weight.
17. Alloy with nickel-based matrix according to any one of Claims 1 to 16, characterized by a zirconium content of at least 0.015 % by weight.
- 25 18. Alloy with nickel-based matrix according to Claim 1, characterized by the following composition by weight from 15 to 17 % of chromium, from 0.8 to 1.8 % of molybdenum, from 5 to 7 % of tungsten, from 0.3 to 0.7 % of vanadium, from 4 to 5 % of aluminium, from 1.3 to 3.7 % of titanium, from 4 to 6 % of cobalt, from 0.02 to 0.04 % of carbon, from 0.06 to 0.09 % of boron, from 0.015 to 0.1 % of zirconium and the remainder to 100 consisting of nickel and the usual impurities.

30

Patentansprüche

1. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis mit einer Auscheidungshärtung der Gamma-Primär-
35 Phase ; gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten : 14 bis 18 % Chrom, 0,3 bis 3 % Molybdän, 4 bis 8 % Wolfram, 0,01 bis 1 % Vanadium, bis zu 0,05 % Tantal, bis zu 0,05 % Niob, 3,5 bis 5,5 % Aluminium, 1 bis 4 % Titan, 3 bis 7 % Kobalt, bis zu 2 % Eisen, 0,01 bis 0,05 % Kohlenstoff, 0,035 bis 0,1 % Bor, bis zu 0,1 % Zirkon, bis zu 0,01 % Stickstoff, bis zu 0,5 % Kupfer, bis zu 0,12 % Mangan, bis zu 3 % an Elementen aus der Gruppe Rhenium, Ruthenium, bis zu 0,2 % Seltenerden-Elemente, die nicht
40 die Temperatur der Anfangsschmelze unter die Solvus-Temperatur der Gamma-Primär-Phase erniedrigen, bis zu 0,15 % aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, bis zu 0,1 % Hafnium, ergänzend auf 100 % Nickel, und die üblichen Verunreinigungen, wobei der Gehalt an Bor stets höher als der Gehalt an Kohlenstoff ist.
2. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Chrom-
45 Gehalt von 15 bis 17 Gew.-%.
3. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Molybdän-Gehalt von 0,8 bis 1,8 Gew.-%.
4. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Wolfram-Gehalt von 5 bis 7 Gew.-%.
- 50 5. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Vanadium-Gehalt von 0,3 bis 0,7 Gew.-%.
6. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Aluminium-Gehalt von 4 bis 5 Gew.-%.
7. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6,
55 gekennzeichnet durch einen Titan-Gehalt von 1,3 bis 3,7 Gew.-%.
8. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Titan-Gehalt von 1,5 bis 2,5 Gew.-%.
9. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Kobalt-Gehalt von 4 bis 6 Gew.-%.
- 60 10. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Eisen-Gehalt von bis zu 0,5 Gew.-%.
11. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Kohlenstoff-Gehalt von 0,02 bis 0,04 Gew.-%.
12. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 11,
65 gekennzeichnet durch einen Bor-Gehalt von 0,06 bis 0,09 Gew.-%.

0 187 573

13. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 12, gekennzeichnet durch einen Kohlenstoffgehalt von 0,02 bis 0,04 Gew.-%.

14. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch einen Kupfer-Gehalt von bis zu 0,1 Gew.-%.

5 15. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Elementen aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium von bis zu 0,05 Gew.-%.

16. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch einen Hafnium-Gehalt von bis zu 0,05 Gew.-%.

10 17. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 16, gekennzeichnet durch einen Zirkon-Gehalt von weniger als 0,015 Gew.-%.

18. Legierung mit einer Matrix auf Nickelbasis nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent : 15 bis 17 % Chrom, 0,8 bis 1,8 % Molybdän, 5 bis 7 % Wolfram, 0,3 bis 0,7 % Vanadium, 4 bis 5 % Aluminium, 1,3 bis 3,7 % Titan, 4 bis 6 % Kobalt, 0,02 bis 0,04 % Kohlenstoff, 0,06 bis 0,09 % Bor, 0,015 bis 0,1 % Zirkon und ergänzend auf 100 % Nickel und die üblichen Verunreinigungen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65