

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
07 décembre 2023 (07.12.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/233114 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22C 14/00 (2006.01) F01D 5/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2023/050772

(22) Date de dépôt international :
01 juin 2023 (01.06.2023)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2205372 03 juin 2022 (03.06.2022) FR

(71) Déposants : **SAFRAN** [FR/FR] ; 2, Boulevard du Général Martial Valin, 75015 PARIS (FR). **TIMET SAVOIE** [FR/FR] ; 62 avenue Paul Girod, 73400 UGINE (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). **UNIVERSITE DE LORRAINE** [FR/FR] ; 34 COURS LEOPOLD, 54000 NANCY (FR). **OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES** [FR/FR] ; Chemin de la Hunière, 91120 PALAISEAU (FR).

(72) Inventeurs : **MENOU, Edern** ; c/o Safran, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR). **DELFOSE, Jérôme** ; c/o Safran, Centre d'Excellence Propriété Intellectuelle, 77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR). **MILLET, Yvon** ; 21 rue du Nord, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(74) Mandataire : **MACKAIN, Olivier** et al. ; CABINET BEAU DE LOMENIE, 158 Rue de l'Université, 75340 PARIS CEDEX 07 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: TITANIUM ALLOY

(54) Titre : ALLIAGE DE TITANE

(57) Abstract: The invention relates to a titanium alloy comprising, as contents by weight: - 4.0% to 5.0 % of aluminium; - 3.50% to 4.50% of tin; - 1.0% to 4.0% of zirconium, - 2.0% to 5.25% of molybdenum; - 1.0% to 2.50% of niobium; - 0.10% to 0.25% of silicon; - 0.10% to 0.18% of oxygen; the balance being constituted of titanium and unavoidable impurities, the alloy further verifying that the criterion Aleq known as "equivalent aluminium content by weight" is less than or equal to 8.5%, the criterion Aleq being defined as $Aleq = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 * [O]$ where [Al], [Sn], [Zr] and [O] are the weight contents respectively of aluminium, tin, zirconium and oxygen.

(57) Abrégé : L'invention concerne un alliage de titane comprenant, en teneurs massiques : - 4,0 % à 5,0 % d'aluminium; - 3,50 % à 4,50 % d'étain; - 1,0 % à 4,0 % de zirconium, - 2,0 % à 5,25 % de molybdène; - 1,0 % à 2,50 % de niobium; - 0,10 % à 0,25 % de silicium; - 0,10 % à 0,18 % d'oxygène; le complément étant constitué de titane et des impuretés inévitables, l'alliage vérifiant en outre que le critère Aleq dit « teneur massique en aluminium équivalent » est inférieur ou égal à 8,5%, le critère Aleq étant défini comme $Aleq = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 * [O]$ où [Al], [Sn], [Zr] et [O] sont les teneurs massiques respectivement en aluminium, en étain, en zirconium et en oxygène.

WO 2023/233114 A1

Description

Titre de l'invention : Alliage de titane

Domaine Technique

- 5 L'invention concerne le domaine des alliages métalliques et plus précisément des alliages utilisés dans le domaine aéronautique.

Technique antérieure

- La réduction des émissions polluantes est un enjeu majeur de l'industrie aéronautique. Un axe souvent avancé pour la réduction de ces émissions est
- 10 l'augmentation de l'efficacité des systèmes de propulsions utilisés. Toutefois, l'efficacité de ces systèmes est limitée par leur température de fonctionnement, elle-même limitée par les matériaux constitutifs des systèmes propulsifs.

- En outre, les matériaux constitutifs des systèmes propulsifs doivent présenter, en plus d'une bonne résistance à la température, des caractéristiques mécaniques
- 15 suffisantes pour l'application dans des systèmes propulsifs, et notamment des turbomachines aéronautiques, notamment en termes de résistance mécanique, de résistance à l'oxydation et de résistance à la fatigue.

- L'utilisation des alliages de titane est connue pour la fabrication de disques de compresseur, d'aubes de compresseur, de rouets de compresseur ou de tuyères de
- 20 turbomachine.

- Au cours du temps, les alliages de titane pour disques, aubes, rouets ou tuyères de turbomachine ont subi d'importantes évolutions de composition chimique, dans le but notamment d'améliorer leur résistance mécanique en température et leur
- 25 résistance à l'environnement dans lesquels ces alliages servent. La complexité de la chimie de ces alliages peut conduire à une déstabilisation de leur microstructure optimale, de sorte que le choix des éléments d'addition et de leurs teneurs n'est pas trivial.

Ces matériaux ont pour principaux avantages de combiner à la fois une résistance mécanique élevée, une masse volumique deux fois moindre que celles des

superalliages à base de nickel, ainsi qu'une résistance à l'oxydation et à la corrosion raisonnable, le tout à des températures inférieures à 550 °C.

À ce titre, les alliages de titane sont compétitifs par comparaison aux aciers ou aux superalliages base nickel à des températures inférieures à 550 °C. Une

- 5 augmentation des températures de fonctionnement des turbomachines impose cependant une augmentation de leur résistance à la température, notamment vis-à-vis des alliages de titane commerciaux.

Plus précisément, les alliages de titane les plus utilisés dans le domaine aéronautique sont des alliages dit « quasi- α » comprenant une fraction très

- 10 importante de la phase hexagonale compacte α et ces derniers présentent généralement une bonne résistance en température. Par exemple, l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo est un représentant de cette famille.

Néanmoins, les alliages de titane quasi- α ne sont pas compétitifs pour des applications à des températures supérieures à 550 °C, pour plusieurs raisons.

- 15 Tout d'abord, ces alliages sont sensibles à la fatigue dite « fatigue avec temps de maintien » (ou « fatigue dwell » selon le terme consacré en langue anglaise). Cette fatigue peut se décrire comme un type de fatigue proche du fluage observé dès la température ambiante impliquant une phase de maintien de plusieurs minutes sous contrainte.
- 20 La sensibilité des alliages quasi- α à la fatigue « dwell » limite actuellement leur durée de vie. En effet, bien que la fatigue dwell ne soit pas observée à haute température, elle peut néanmoins apparaître lors des cycles de refroidissement du moteur. En plus de leur résistance à la fatigue « dwell » le souhait d'augmenter la température de fonctionnement des systèmes propulsifs aéronautiques doit s'assortir
- 25 d'une augmentation de la résistance à l'oxydation et de la résistance mécanique des matériaux utilisés.

En effet, l'augmentation de la température de fonctionnement favorise la ruine des alliages de titane par la corrosion, et en particulier l'oxydation. Par ailleurs, les caractéristiques mécaniques diminuent avec la température et les alliages quasi- α

connus ne présentent pas, aux températures cibles supérieures à 550 °C, les résistances requises par les applications futures.

Ainsi donc, pour pouvoir augmenter les rendements des systèmes propulsifs aéronautiques, il est nécessaire de développer de nouvelles compositions d'alliage de titane.

Exposé de l'invention

L'invention vise précisément à répondre à ce besoin, et propose pour cela des alliages avec des compositions optimisées pour présenter une résistance à la fatigue dwell, une résistance à la corrosion et une résistance mécanique compatibles d'une utilisation dans une turbomachine aéronautique à des températures de fonctionnement allant jusqu'à 650 °C.

L'invention concerne pour cela un alliage de titane comprenant, en teneurs massiques :

- 4,0 % à 5,0 % d'aluminium ;
- 3,50 % à 4,50 % d'étain ;
- 1,0 % à 4,0 % de zirconium,
- 2,0 % à 5,25 % de molybdène ;
- 1,0 % à 2,50 % de niobium ;
- 0,10 % à 0,25 % de silicium ;
- 0,10 % à 0,18 % d'oxygène ;

le complément étant constitué de titane et des impuretés inévitables, l'alliage présentant une teneur massique en aluminium équivalent, notée Aleq, inférieure ou égale à 8,5 % et calculée par application de la formule suivante :

$A_{eq} = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 * [O]$ où [Al], [Sn], [Zr] et [O] sont les teneurs

massiques dans l'alliage respectivement en aluminium, en étain, en zirconium et en oxygène.

Cet alliage est destiné à la fabrication de composants de turbomachines tels que des disques, aubes, rouets ou tuyères d'échappement.

Dans toute la demande, et sauf indication contraire, les teneurs données pour un élément sont des teneurs massiques.

Il est du mérite des inventeurs d'être parvenu aux compositions d'alliages décrites pour lesquelles il est observé des comportements permettant de répondre à la problématique. En effet, et parmi d'autres caractéristiques, les alliages de l'invention présentent :

- 5 - une masse volumique contenue, de l'ordre de celle des alliages de titane existants ;
- des résistances à la corrosion et à l'oxydation compatibles avec les environnements de turbomachines, et cela pour des températures allant au moins jusqu'à 650 °C, et a minima supérieures à celle des alliages commerciaux actuels ;
- une résistance mécanique, notamment une résistance à la fatigue dwell, supérieure
- 10 à celle des alliages existants ;
- une stabilité microstructurale adéquate sur la plage de températures d'usage envisagée, en particulier jusqu'à 650 °C ;
- une faible sensibilité à la formation de phases délétères telle la phase ω sur la
- 15 plage de températures d'usage envisagée, en particulier pour des températures allant au moins jusqu'à 650 °C.

Les inventeurs ont notamment constaté que le fer, le chrome et le nickel diminuent la résistance au fluage de l'alliage. Ainsi, il est préférable pour des applications à haute température d'éviter la présence de ces éléments comme c'est le cas dans les alliages selon l'invention.

- 20 En outre, les inventeurs ont constaté que la teneur massique en aluminium équivalent inférieure ou égale à 8,5 %, voire inférieure ou égale à 8,0%, permet de limiter la fraction de la phase α_2 dans l'alliage. La fraction de phase α_2 importante qui peut apparaître pour des alliages dont les teneurs massiques en aluminium équivalent sont supérieures à celles décrites est responsable d'une fragilisation
- 25 indésirable de l'alliage. En outre, pour des alliages dont la teneur massique en aluminium équivalent est plus importante, il a été observé que la cinétique de transformation de la phase α sera trop importante, conduisant à une sensibilité accrue de l'alliage à la fatigue dwell, ce que les alliages de l'invention visent précisément à éviter.

Les inventeurs sont parvenus d'une part à identifier l'importance du critère de la teneur massique en aluminium équivalent comme un critère important pour les phénomènes en présence, et d'autre part à proposer une optimisation de celle-ci, en ajustant précisément la teneur des autres éléments pour satisfaire aux spécifications techniques d'un alliage utilisable dans une turbomachine aéronautique dont la température de fonctionnement serait d'au moins 550 °C.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique en aluminium équivalent peut être comprise entre 6,5 % et 8,5 %, voire comprise entre 6,5 % et 8,0 %.

Dans un mode de réalisation, l'alliage de l'invention comprend une teneur massique en aluminium comprise entre 4,0% et 4,8%, voire comprise entre 4,0% et 4,7%.

Les inventeurs ont constaté que cette limitation supplémentaire de la teneur en aluminium permet d'éviter la précipitation d'une fraction trop importante de la phase α_2 de l'alliage, ce qui améliore la tenue mécanique de l'alliage, en augmentant en particulier sa ductilité.

Dans un mode de réalisation, l'alliage de l'invention comprend une teneur massique en molybdène comprise entre 4,50% et 5,25%.

Le molybdène stabilise la phase β de l'alliage, et contribue au renforcement par solution solide. La phase β contribue à l'augmentation de la ductilité de l'alliage, et donc de sa capacité de mise en forme.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique en silicium de l'alliage peut être comprise entre 0,1% et 0,15%.

En effet, le silicium contribue au renforcement par solution solide, et à la formation de siliciures, notamment les siliciures de stœchiométries M_3Si et M_5Si_3 où M représente un autre élément, par exemple le titane, le zirconium, le molybdène, le niobium. Ces siliciures sont bénéfiques pour la tenue en fluage des alliages, mais une teneur trop importante en silicium peut au contraire entraîner une précipitation excessive des siliciures qui nuisent alors à la ductilité de l'alliage, et peuvent devenir des points d'amorçage de fissures entraînant la ruine prématurée de l'alliage.

Les plages de silicium proposées sont celles pour lesquels un optimum entre ces deux effets a pu être obtenu.

Dans un mode de réalisation, la teneur massique en zirconium peut être comprise entre 1,0 % et 2,0 %.

Le zirconium tend en effet à améliorer la tenue à l'oxydation de l'alliage. Des additions excessives de zirconium stabilisent toutefois la phase α_2 dont une fraction trop importante diminue la ductilité de l'alliage et les valeurs proposées sont des optimums trouvés entre les deux effets.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une pièce de turbomachine comprenant un alliage tel qu'il vient d'être décrit.

Dans un mode de réalisation, une telle pièce peut être une aube de compresseur, un disque de compresseur, un rouet de compresseur, un carter de turbomachine ou une tuyère de turbomachine.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne une turbomachine comprenant une ou plusieurs pièces de turbomachine telles qu'elles viennent d'être décrites.

Description des modes de réalisation

L'invention est à présent décrite au moyen d'exemples, présents à but descriptif pour illustrer certains modes de réalisation de l'invention. Les exemples donnés ne doivent pas être interprétés comme limitant l'invention.

Pour caractériser les propriétés de certains alliages particuliers de l'invention, les inventeurs ont choisi d'utiliser des résultats de simulations numériques. Plus précisément, 11 alliages selon l'invention et trois alliages comparatifs ont fait l'objet de mesures prédictives, afin de déterminer leur capacité à produire les capacités attendues pour un alliage.

La composition des alliages dont il est question est donnée dans le tableau 1 ci-dessous. Les trois exemples comparatifs sont des alliages de titane quasi- α fréquemment utilisés dans le domaine aéronautique.

L'alliage comparatif 1, comp1 correspond à l'alliage dit Ti6242S.

L'alliage comparatif 2, comp2 correspond à l'alliage dit Ti6246.

L'alliage comparatif 3, comp3 correspond à l'alliage dit IMI-834, par exemple disponible commercialement sous la référence commerciale TIMETAL[®] 834 de TIMET.

[Tableau 1]

Référence	Al	Sn	Zr	Mo	Nb	Si	O	Autres
Ex1	5,0	4,0	2,0	2,0	1,9	0,1	0,12	-
Ex2	4,0	4,0	2,0	2,0	1,9	0,1	0,12	-
Ex3	4,8	4,5	2,0	2,0	1,9	0,1	0,12	-
Ex4	4,8	4,0	4,0	2,0	1,9	0,1	0,12	-
Ex5	4,8	4,0	2,0	2,0	1,0	0,1	0,12	-
Ex6	4,8	4,0	2,0	2,0	2,5	0,1	0,12	-
Ex7	4,8	4,0	2,0	2,0	1,9	0,25	0,12	-
Ex8	4,7	3,7	3,3	2,7	1,9	0,13	0,11	-
Ex9	4,7	3,7	3,3	2,7	1,9	0,22	0,11	-
Ex10	4,6	4,1	1,5	4,5	1,9	0,13	0,13	-
Ex11	4,6	4,1	1,5	5,25	1,9	0,13	0,13	-
Comp1	6,0	2,0	4,0	2,0	-	0,10	0,11	-
Comp2	6,0	2,0	4,0	6,0	-	-	0,11	-
Comp3	5,8	4,0	3,5	0,5	0,7	0,35	0,12	0,06C

5

Pour comprendre les exemples qui vont suivre, et les conclusions qui pourront être faites, il faut noter qu'un alliage doit être évalué pour l'ensemble de ses propriétés, et non pas pour une propriété prise isolément.

Ainsi, par exemple, si l'on ne regarde que la masse volumique on aura l'impression que l'alliage comp3 est le plus prometteur, mais cela serait sans compter que cet alliage n'est pas utilisable en température à cause d'une trop faible résistance à la fatigue dwell visible à sa teneur en phase α_2 et sa pente de fraction α au transus β trop importante, comme il apparaîtra à la lecture des tableaux 2 et 5.

L'optimisation et le choix d'un alliage particulier est toujours le résultat d'un compromis entre les différentes caractéristiques, et il est très important de regarder l'ensemble des paramètres importants qui vont être présentés ci-après pour comprendre l'intérêt particulier des alliages de l'invention pour la résolution du problème technique.

Les exemples qui suivent visent à proposer des comparaisons entre les différents exemples selon l'invention, et montrer que ces derniers présentent dans l'ensemble

20

de meilleures propriétés que les alliages comparatifs dont aucun n'est apte à une utilisation dans les conditions classiques d'une turbomachine aéronautique ayant une température de fonctionnement comprise entre 550 °C et 650 °C.

Les inventeurs ont tout d'abord déterminé la masse volumique des différents alliages.

La masse volumique a été déterminée par une loi des mélanges pondérant la masse volumique de chaque élément par sa teneur massique, l'ensemble étant réduit de 2,5 %. Ainsi, la masse volumique d'un alliage ρ peut s'écrire selon la formule ci-dessous dans laquelle w_i est le pourcentage massique de l'élément i et ρ_i sa masse volumique.

[Math. 1]

$$\rho = 0,975 \times \sum_i w_i \rho_i$$

Cette formule donne pour les exemples comparatifs comp1 à comp3 des erreurs de l'ordre de 1% qui sont jugées acceptables.

Les masses volumiques des exemples et des exemples comparatifs sont données dans le tableau 2.

[Tableau 2]

Référence	ρ (g.cm ⁻³)
Ex1	4,64
Ex2	4,65
Ex3	4,65
Ex4	4,68
Ex5	4,60
Ex6	4,66
Ex7	4,64
Ex8	4,70
Ex9	4,69
Ex10	4,77
Ex11	4,82
Comp1	4,53
Comp2	4,75

Référence	ρ (g.cm ⁻³)
Comp3	4,51

Les différents alliages présentent des masses volumiques comparables à celles des alliages et même bien souvent inférieures.

Un deuxième élément de comparaison des alliages selon l'invention aux alliages de l'art antérieur est leur constante parabolique d'oxydation à 650 °C notée k_p .

Cette constante quantifie la cinétique d'oxydation d'un alliage (gain de masse). Plus elle est élevée et plus l'oxyde de surface se forme rapidement, ou de manière équivalente, plus l'oxygène diffuse rapidement au sein de l'alliage. Ce paramètre est donc souhaité le plus faible possible, pour les applications visées.

Le tableau 3 recense les constantes paraboliques d'oxydation pour les exemples et exemples comparatifs. Pour les exemples selon l'invention et les exemples comparatifs, les constantes k_p sont obtenues par un modèle de régression basé sur le recueil et l'exploitation de données expérimentales.

[Tableau 3]

Référence	k_p à 650 °C ($\times 10^{13}$ g ² /cm ⁴ /s)
Ex1	1,68
Ex2	1,68
Ex3	1,53
Ex4	1,68
Ex5	2,26
Ex6	1,34
Ex7	1,14
Ex8	1,60
Ex9	1,32
Ex10	1,49
Ex11	1,49
Comp1	3,56
Comp2	4,35
Comp3	1,52

Le tableau 3 illustre que les alliages de l'invention présentent une meilleure résistance à l'oxydation à 650 °C que les exemples comparatifs comp1 et comp2.

En outre, il peut être noté que les valeurs sont au moins comparables au troisième exemple comparatif qui est celui présentant la meilleure résistance à l'oxydation.

Les alliages selon l'invention sont encore comparés aux exemples comparatifs pour leurs caractéristiques mécaniques à température ambiante et en température.

- 5 Pour cela, les valeurs de résistance en traction R_m divisées par la masse volumique de l'alliage sont rapportées dans le tableau 4. Le tableau 4 comprend en outre l'allongement à la rupture $A\%$ à 20 °C.

[Tableau 4]

Référence	R_m/ρ à 20°C (MPa.g ⁻¹ .cm ³)	R_m/ρ à 650°C (état vieilli – MPa.g ⁻¹ .cm ³)	$A\%$ à 20°C (%)
Ex1	224	111	8,4
Ex2	213	95	13,2
Ex3	227	110	8,4
Ex4	229	114	7,7
Ex5	224	109	9,0
Ex6	221	107	9,0
Ex7	232	118	6,7
Ex8	227	111	7,5
Ex9	233	117	6,0
Ex10	252	110	5,7
Ex11	261	112	4,6
Comp1	214	119	9,3
Comp2	264	128	2,6
Comp3	233	140	5,6

- 10 Les valeurs reportées dans le tableau 4 sont obtenues par un modèle de régression basé sur le recueil et l'exploitation de données expérimentales.

Pour les applications souhaitées, il est préférable que les valeurs de résistance mécanique, ainsi que l'allongement soient les plus élevées possibles.

- 15 Le tableau 4 illustre que les alliages selon l'invention présentent des résistances mécaniques à température ambiante et en température au moins du même ordre que celles des alliages de l'art antérieur.

- Le tableau 4 illustre en outre que les alliages selon l'invention permettent des compromis de caractéristiques qui ne sont pas accessibles pour les alliages de l'art antérieur. Par exemple, même si aucun d'entre eux n'a une résistance mécanique à
20 650 °C supérieure à celle de l'alliage comp3, quasiment tous ont eu un allongement à la rupture supérieur.

Enfin, certaines caractéristiques thermodynamiques des alliages de l'invention, qui permettent d'assurer leur bonne tenue en température ont également été évaluées par simulation numériques.

Les simulations sont faites par calculs d'équilibre thermodynamiques opérés par la méthode CALPHAD exploitant la base de données thermodynamiques commerciale
5 TCTI3 (Thermo-Calc Software AB, Suède).

Les différentes caractéristiques thermodynamiques ainsi évaluées sont présentées dans le tableau 5 ci-dessous.

[Tableau 5]

Référence	Transus β (°C)	$\Delta\alpha$ (%mol.)	Fraction de phase α_2 à 650 °C (%mol.)	Fraction de silicules à 650 °C (%mol.)	Pente de fraction α au transus β (%mol/°C)
Ex1	955	1,7	-	0,4	-0,41
Ex2	938	1,8	-	0,6	-0,37
Ex3	950	1,9	0,2	0,4	-0,34
Ex4	944	1,6	-	0,6	-0,89
Ex5	959	1,6	-	0,4	-0,47
Ex6	946	1,8	-	0,4	-0,36
Ex7	951	1,8	-	1,1	-0,42
Ex8	942	1,5	-	0,8	-0,63
Ex9	942	1,6	-	1,5	-0,63
Ex10	976	2,1	-	0,6	-0,12
Ex11	986	2,5	-	0,6	-0,09
Comp1	998	0,7	-	0,4	-1,34
Comp2	965	2,5	-	-	-0,58
Comp3	992	1,8	15,0	1,6	-1,05

10

Dans le tableau 5, le signe « - » signifie que la valeur obtenue n'était pas significative, et que le résultat numérique peut être assimilé à 0.

La température de transus β caractérise le domaine de stabilité de la phase β . Plus
15 la température de transus β est faible et plus le domaine β est stable.

La colonne $\Delta\alpha$ représente la différence absolue entre la fraction de phase α à l'équilibre à 700 °C et la fraction de phase α à l'équilibre à 650 °C. Cet indicateur de l'ampleur de la modification de la constitution d'un alliage entre ces deux températures témoigne de la stabilité de l'alliage à des températures proches des

températures de service envisagées. L'objectif est de maintenir une variation $\Delta\alpha$ faible, et l'on peut noter que tous les alliages de l'invention ont une valeur $\Delta\alpha$ inférieure à celle de l'exemple comparatif Comp2.

Le tableau 5 comprend encore une colonne indiquant la teneur en phase α_2 à l'équilibre à 650 °C.

Si une teneur nulle en phase α_2 est souhaitable, une faible teneur n'est toutefois pas interdite, car il a pu être observé que cette phase contribue au renforcement par précipitation.

Le tableau 5 comprend également la teneur en siliciures. La présence de siliciures dans l'alliage assure un certain renforcement par précipitation qui est souhaitable, et qui est d'ailleurs observé pour l'ensemble des alliages selon l'invention.

Enfin, le tableau 5 décrit la pente de fraction α au transus β . Cette valeur est un indicateur de la cinétique de transformation de la phase β au refroidissement. Il a été observé qu'une valeur trop importante (en valeur absolue) est associée à un alliage dans lequel les précipités α ont une morphologie augmentant la sensibilité de l'alliage à la fatigue dwell.

D'ailleurs, les alliages comp1 et comp3 sont connus pour être sensibles à ce mode de fatigue et présentent une valeur de pente α au transus β relativement élevée (en valeur absolue).

Inversement il est connu que l'alliage comp2 est beaucoup moins sujet à la fatigue dwell. Puisque les valeurs des alliages selon l'invention sont relativement proches de la valeur de pente de l'alliage comp2, et en tout cas largement inférieures (en valeur absolue) aux valeurs des alliages comp1 ou comp3, il est attendu que les alliages selon l'invention présentent une bonne résistance à la fatigue dwell.

Des exemples qui viennent d'être donnés, on voit notamment que les alliages des exemples comparatifs comp1 et comp2 présentent des constantes paraboliques d'oxydation très élevées comparativement au reste des alliages considérés, tandis que les alliages comparatifs comp3 et comp1 ne donnent pas satisfaction pour leurs sensibilités à la fatigue dwell.

En revanche, les alliages de l'invention permettent d'avoir un comportement acceptable pour chacune des grandeurs d'importance décrites plus haut, et notamment :

- leur comportement en oxydation est plus acceptable que celui des alliages comp1 et comp2 de l'art antérieur, comme en témoignent les constantes paraboliques d'oxydation k_p qui sont largement inférieures à celles des alliages comp1 et comp2 ;
 - leur comportement mécanique est défini par les constantes R_m/p qui sont
- 5 sensiblement proches de ceux de alliages de l'art antérieur, avec notamment un allongement à la rupture souvent plus élevé que ceux des alliages des exemples comparatifs ;
- une résistance accrue à la fatigue dwell par rapport à l'alliage comp3 (et comp1) de l'art antérieur, comme en témoigne la valeur de la pente de fraction α au transus
- 10 β .

Par conséquent, les alliages de l'invention sont de meilleurs candidats pour des applications à plus haute température que les alliages de l'art antérieur car ils offrent de meilleurs compromis que les alliages de l'art antérieur, pour lesquels une caractéristique au moins ne permet pas leur utilisation à plus haute température.

- 15 Dans l'ensemble de la demande et sauf mention contraire, tous les intervalles de valeurs doivent s'entendre avec les bornes incluses.

Revendications

[Revendication 1] Alliage de titane comprenant, en teneurs massiques :

- 4,0 % à 5,0 % d'aluminium ;
- 5 - 3,50 % à 4,50 % d'étain ;
- 1,0 % à 4,0 % de zirconium,
- 2,0 % à 5,25 % de molybdène ;
- 1,0 % à 2,50 % de niobium ;
- 0,10 % à 0,25 % de silicium ;
- 10 - 0,10 % à 0,18 % d'oxygène ;

le complément étant constitué de titane et des impuretés inévitables,

l'alliage présentant une teneur massique en aluminium équivalent, notée

Aleq, inférieure ou égale à 8,5 % et calculée par application de la formule suivante :

$Aleq = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 * [O]$ où [Al], [Sn], [Zr] et [O] sont les teneurs

- 15 massiques dans l'alliage respectivement en aluminium, en étain, en zirconium et en oxygène.

[Revendication 2] Alliage de titane selon la revendication 1, dans lequel la teneur massique en aluminium équivalent est comprise entre 6,5 % et 8,0%.

- 20 [Revendication 3] Alliage de titane selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur massique en aluminium est comprise entre 4,0 % et 4,8 %.

[Revendication 4] Alliage de titane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur massique en molybdène est comprise entre 4,50% et 5,25%.

- 25 [Revendication 5] Alliage de titane selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur massique en silicium est comprise entre 0,1 % et 0,15 %.

[Revendication 6] Alliage de titane selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur massique en zirconium est comprise entre 1,0 % et 2,0 %.

[Revendication 7] Pièce de turbomachine comprenant un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

[Revendication 8] Pièce de turbomachine selon la revendication 7, laquelle pièce étant choisie parmi une aube de compresseur, un disque de compresseur, un rouet de compresseur, un carter de turbomachine ou une tuyère de turbomachine.

[Revendication 9] Turbomachine comprenant une pièce selon l'une des

5 revendications 7 ou 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2023/050772**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C22C 14/00**(2006.01)i; **F01D 5/28**(2006.01)i

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; F01D; C22F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0851036 A1 (DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 01 July 1998 (1998-07-01) claims 1-7 tables 1-2	1-9
A	Foltz John ET AL. "Introduction to Titanium and Its Alloys" In: Heat Treating of Nonferrous Alloys, ASM International , pages 481-497, 01 June 2016 (2016-06-01), ISBN: 978-1-62708-169-6. XP093011105 page 489; table 8 page 490; table 9B	1-9
A	JP H04202729 A (DAIDO STEEL CO LTD) 23 July 1992 (1992-07-23) claims 1-5 tables 2-3	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier 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

14 August 2023

Date of mailing of the international search report

23 August 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Neibecker, Pascal

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2023/050772

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	0851036	A1	01 July 1998	EP	0851036	A1	01 July 1998
				JP	3959766	B2	15 August 2007
				JP	H10195563	A	28 July 1998
				US	5922274	A	13 July 1999
				US	6284071	B1	04 September 2001
JP	H04202729	A	23 July 1992	JP	3049767	B2	05 June 2000
				JP	H04202729	A	23 July 1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2023/050772

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C14/00 F01D5/28 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 F01D C22F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 851 036 A1 (DAIDO STEEL CO LTD [JP]) 1 juillet 1998 (1998-07-01) revendications 1-7 tableaux 1-2 -----	1-9
A	Foltz John ET AL: "Introduction to Titanium and Its Alloys" In: "Heat Treating of Nonferrous Alloys", 1 juin 2016 (2016-06-01), ASM International, XP093011105, ISBN: 978-1-62708-169-6 pages 481-497, DOI: 10.31399/asm.hb.v04e.a0006253, page 489; tableau 8 page 490; tableau 9B ----- --/--	1-9
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 août 2023		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/08/2023
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 Neibecker, Pascal

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP H04 202729 A (DAIDO STEEL CO LTD) 23 juillet 1992 (1992-07-23) revendications 1-5 tableaux 2-3 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2023/050772

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0851036 A1	01-07-1998	EP 0851036 A1	01-07-1998
		JP 3959766 B2	15-08-2007
		JP H10195563 A	28-07-1998
		US 5922274 A	13-07-1999
		US 6284071 B1	04-09-2001

JP H04202729 A	23-07-1992	JP 3049767 B2	05-06-2000
		JP H04202729 A	23-07-1992
