

(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
17 décembre 2020 (17.12.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/249781 A1

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

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.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2020/066380

(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), eurasién (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).

(22) Date de dépôt international :
12 juin 2020 (12.06.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1906257 12 juin 2019 (12.06.2019) FR

(71) Déposants : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR). SAFRAN [FR/FR] ; 2 boulevard du Général Martial Valin, 75015 PARIS (FR). TIMET SAVOIE [FR/FR] ; 62 avenue Paul Girod, 73400 MARTHOD (FR). ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE PARIS [FR/FR] ; 11 rue Pierre et Marie Curie, 75261 PARIS (FR).

Publiée:

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

(72) Inventeurs : FREIHERR VON THÜNGEN, Immanuel, Hubertus ; 49 avenue Paul Doumer, 75116 PARIS (FR). DANARD, Yolaine, Soraya ; 38 boulevard Saint-Germain, 75005 PARIS (FR). MILLET, Yvon ; 21 rue du Nord, 69100 VILLEURBANNE (FR). PRIMA, Frédéric, Sylvain, Serge ; 53 rue Pernety, 75014 PARIS (FR).

(74) Mandataire : LE ROY, Gwennhael et al. ; 31 rue de Fleurus, 75006 PARIS-6E-ARRONDISSEMENT (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: TITANIUM ALLOYS WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

(54) Titre : ALLIAGES DE TITANE AYANT DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AMÉLIORÉES

(57) Abstract: The present invention relates to an alloy comprising addition elements used as a substitution and one or more addition elements used as an insert according to a percentage by weight relative to the total weight of the alloy: - from 5 to 9% chromium as a substitution; - from 0.3 to 2% aluminium as a substitution and/or from 0.3 to 6% tin as a substitution; - from 0.2 to 1.5% iron as a substitution; - from 0 to 1.5% zirconium as a substitution; - from 0.03 to 0.22% by weight oxygen as an insert, the remainder of the alloy being completed by titanium and one or more optional impurities.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs éléments d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage: - de 5 à 9% de chrome en substitution; - de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution; - de 0,2 à 1,5% de fer en substitution; - de 0 à 1,5% de zirconium en substitution; - de 0,03 à 0,22% en poids d'oxygène en insertion, le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs impuretés éventuelles.



WO 2020/249781 A1

DESCRIPTION

Titre : Alliages de titane ayant des propriétés mécaniques améliorées

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne le domaine des alliages, plus particulièrement celui des alliages de titane.

Etat de la technique antérieure

10

Le titane et ses alliages sont très appréciés dans l'industrie du fait de leur haute résistance spécifique et leur faible masse volumique (environ $4,5 \text{ g/cm}^3$), inférieure de presque 40% à celle de l'acier. Ces paramètres ainsi que d'autres propriétés (haute résistance spécifique, résistance à la corrosion, biocompatibilité) rendent le titane et ses alliages très attractifs pour diverses applications dans de nombreux domaines tels que le biomédical ou encore l'aéronautique. Bien que connus pour leur excellente combinaison de propriétés mécaniques (faible densité alliée à une résistance mécanique élevée), les applications des alliages de titane sont encore limitées dans le domaine de l'aéronautique à cause de leur faible ductilité (déformation plastique à rupture en moyenne égale à 15%) et leur consolidation par l'érouissage faible voire nulle. Le manque de ductilité de ces matériaux constitue un problème récurrent qui limite leur application. Il complique également les procédés de mise en forme qui sont, par voie de conséquence, complexes, multi-étapes et coûteux.

15

20

25

30

Pour des pièces devant résister à de grandes déformations, par exemple des carters de turbomoteurs qui doivent assurer la rétention d'objets en cas d'ingestion de corps étrangers ou d'éclatement de pièces, les alliages de titane sont à privilégier par rapport aux aciers plus lourds et plus sensibles à la corrosion, par rapport aux alliages d'aluminium ayant une résistance spécifique inférieure et une tenue en température limitée, et par rapport aux composites à matrice organique ayant une tenue en température limitée, une mise en œuvre compliquée et n'étant pas recyclables. D'autres pièces déjà fabriquées en alliage

de titane, comme par exemple les bords d'attaque des aubes en composite et les aubes du compresseur, profiteraient d'une mise en forme facilitée et de propriétés mécaniques améliorées. Il serait alors possible d'obtenir une géométrie plus complexe se traduisant par une
5 amélioration des performances, une meilleure accroche entre les éléments en titane et les éléments en composite ou encore de réduire le poids des pièces.

Il existe donc un réel enjeu à développer de nouveaux alliages de titane présentant un écrouissage, ainsi qu'une ductilité élevés.

10 Récemment, une nouvelle famille d'alliages de titane, les alliages TRIP (« TRansformation Induced Plasticity » ou plasticité induite par transformation) et TWIP (« TWinning Induced Plasticity » ou plasticité induite par maclage) décrits dans le document FR 3027921, a été développée afin répondre à ce besoin, combinant une
15 ductilité proche de 45% et un taux d'écrouissage élevé.

Toutefois, la faible limite d'élasticité (<600MPa) de ces alliages limite encore leur potentiel d'application dans l'industrie aéronautique.

20 Par ailleurs, il existe classiquement un compromis résistance/ductilité. Lorsque la résistance augmente, la ductilité diminue, et inversement. Il existe donc un enjeu de trouver le meilleur compromis possible.

Exposé de l'invention

25 La présente invention a pour but d'augmenter la limite d'élasticité des alliages de titane tout en gardant une ductilité élevée et un taux d'écrouissage important. La présente invention a également pour but d'obtenir un compromis résistance/ductilité amélioré.

30 La présente invention a pour objet un alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs élément(s) d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage :

- de 5 à 9% de chrome en substitution ;
- de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution ;

- de 0,2 à 1,5% de fer en substitution ;
- de 0 à 1,5% de zirconium en substitution ;
- de 0,03 à 0,22% d'oxygène en insertion,
le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs
5 impuretés éventuelles.

Grâce à sa composition particulière, l'alliage selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées, en particulier une limite d'élasticité élevée ainsi qu'une ductilité élevée et un taux d'écrouissage important.

10 De manière classique, il est entendu par « élément d'addition en substitution » au sens de la présente invention un élément chimique qui remplace un atome de titane dans le réseau cristallin d'un alliage de titane et par « élément d'addition en insertion » un élément chimique qui s'insère entre les atomes de titane dans le réseau
15 cristallin d'un alliage de titane.

Pour les alliages de titane commerciaux, le pourcentage en poids d'un élément d'addition en substitution par rapport au poids total de l'alliage peut être élevé, pouvant aller jusqu'à 20% ; alors que le pourcentage en poids d'un élément d'addition en insertion, comme
20 l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone est faible, est en général inférieur à 1%, voire inférieur à 0,5%, voire inférieur à 0,25%, par rapport au poids total de l'alliage.

Il est généralement connu que l'oxygène peut être utilisé comme un élément d'addition en insertion permettant d'augmenter les
25 propriétés mécaniques, notamment pour les alliages de titane dits commercialement purs, c'est-à-dire les alliages contenant peu d'éléments d'addition, c'est-à-dire des alliages contenant typiquement 95% en poids de titane ou plus (référence : livre « Titanium » 2nde édition 2007, G. Lütjering et J.C. Williams, édition Springer).
30 L'alliage de la présente invention contient un certain pourcentage en oxygène permettant d'augmenter la résistance en traction. Le pourcentage d'oxygène de l'alliage de la présente invention est de telle sorte qu'un compromis intéressant entre la résistance en traction, la ductilité et l'écrouissage est atteint.

Il est précisé que les expressions « de... à ... » utilisées dans la présente description doivent s'entendre comme incluant chacune des bornes mentionnées.

Il est entendu par « impureté » au sens de la présente invention, tout élément autre que le titane, le chrome, l'étain, l'aluminium, le fer, l'oxygène et le zirconium.

Sauf mention contraire, dans les formules chimiques d'alliages utilisées dans la suite de la description, le nombre situé devant un élément chimique est la teneur massique en pourcentage (pourcentage en poids) de cet élément dans l'alliage. Par exemple, l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe est un alliage comportant 7% en poids de Cr, 1% en poids de Al, et 1% en poids de Fe, le reste de l'alliage étant complété par du titane, de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

Selon un mode de réalisation préféré, l'alliage selon l'invention vérifie les conditions suivantes, déterminées avec le titane et les éléments d'addition en substitution uniquement :

- $13 \leq Mo_{eq} \leq 15$;
- $4,12 \leq e/a \leq 4,20$;
- $\delta_r > 3,5$;
- $2,77 \leq Bo \leq 2,80$; et
- $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV}$,

où

Mo_{eq} désigne la teneur massique en éléments béta-gènes dans l'alliage en équivalent molybdène ;

$e/a = \sum(e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage ;

δ_r désigne le paramètre de distorsion de maille ;

Bo désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et un ou plusieurs éléments d'addition en substitution ;

Md désigne le niveau d'énergie moyen, en eV, des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

De manière classique, deux phases principales des alliages de titane sont désignées par α et β . La phase α est de structure hexagonale compacte. La phase β est de structure cubique centrée.

Il est entendu par « martensite » la phase α' de structure orthorhombique. Lorsque cette phase se forme lors d'une déformation induite par contrainte externe, on parle de « martensite induite sous contrainte » ou de « transformation martensitique sous contrainte ».

Dans la présente invention, il est entendu par « transformation martensitique sous contrainte » le changement de phase de la phase β vers la phase α' sous l'effet d'une contrainte externe à l'alliage.

Dans ce qui suit, un élément i désigne le titane et tout élément d'addition en substitution, sauf indications contraires. Pour chacun des paramètres $M_{O_{eq}}$, e/a , δr , B_o , M_d , aucun élément d'addition en insertion n'est à prendre en compte. En particulier, l'oxygène, qui est un élément d'addition en insertion n'est pas à prendre en compte.

La grandeur $M_{O_{eq}}$ est donnée par l'équation suivante :

$$M_{O_{eq}} = \sum M_{O_i} * Z_i,$$

où Z_i désigne la fraction massique dans l'alliage de l'élément d'addition en substitution i ;

M_{O_i} correspond au rapport (Caractère bêtagène de l'élément d'addition en substitution) / (Caractère bêtagène de Mo), la somme étant effectuée sur l'ensemble des éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

Ainsi, la somme porte à la fois sur les éléments d'addition en substitution bêtagènes mais aussi sur les éléments d'addition en substitution alphagènes éventuellement présents dans l'alliage, ces derniers ayant un coefficient M_{O_i} négatif. Ainsi, pour ce paramètre $M_{O_{eq}}$, l'élément i désigne tout élément d'addition en substitution uniquement.

Le paramètre e/a est donné par l'équation suivante : $e/a = \sum (e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme étant effectuée sur l'ensemble formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage. Le

paramètre e/a traduit la stabilité de la phase β . Plus e/a augmente, plus la phase β est stable.

Le paramètre de distorsion de maille δr est donné par l'équation suivante :

$$5 \quad \delta r = \sqrt{\sum C_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2} \text{ avec } \bar{r} = \sum C_i r_i,$$

où C_i correspond au pourcentage atomique de l'élément i , r_i au rayon atomique de l'élément i , et \bar{r} à la moyenne des rayons atomiques des éléments d'addition en substitution et du titane présents dans l'alliage.

10 Pour le titane et chacun des éléments d'addition en substitution, les valeurs de Mo_i , de e/a et du rayon atomique r_i sont tabulées. Les valeurs de quelques éléments sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

[Tableau 1]

	Ti	Cr	Al	Sn	Fe	Zr
Mo_i		+ 1,60	-1	-0,33	+2,90	-0,17
e/a	4	6	3	4	8	4
r_i (pm)	146,15	124,91	143,17	162	124,12	160,5

15 Le paramètre Bo est donné par l'équation suivante :

$$Bo = \sum Bo_i x_i,$$

où x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme portant sur l'ensemble formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

20 Le paramètre Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

La grandeur Md est donnée par l'équation suivante :

$$Md = \sum Md_i x_i,$$

25 où x_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage, la somme portant sur l'ensemble formé par le titane et les éléments d'addition en substitution présents dans l'alliage.

30 Le paramètre Md désigne le niveau d'énergie moyen des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes résultant de l'interaction entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

Les valeurs de Bo et Md sont tabulées. Les valeurs de quelques éléments sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableau 2]

	Ti	Cr	Al	Sn	Fe	Zr
Bo	2,79	2,779	2,426	2,283	2,651	3,086
Md (eV)	2,447	1,478	2,2	2,1	0,969	2,934

5 Les paramètres Mo_{eq} , e/a , δr , Bo et Md sont bien connus de la littérature. En particulier, diverses publications détaillent le calcul des paramètres Bo et Md. A ce titre, la publication de Abdel-Hady et al « General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters », Scripta Materialia 55 (2006) 477-10 480, la publication de Marteleur et al « On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects », Scripta Materialia 66 (2012) 749-752, et la publication de Sun et al « Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β -titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects », Acta Materialia 61 (2013) 6406-6417, 15 peuvent être citées.

Avantageusement, l'alliage comprend au moins 80% en poids, de préférence au moins 87% en poids, plus préférentiellement au 20 moins 90% en poids de titane, par rapport au poids total de l'alliage.

Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage comprend de 6 à 8% en poids de chrome, de préférence de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, par rapport au poids total de l'alliage. De manière particulière, l'alliage peut comprendre de 6,9 à 7,1% en poids de 25 chrome par rapport au poids total de l'alliage.

De préférence, l'alliage comprend de 0,3 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 1,5% en poids, plus préférentiellement encore de 0,5 à 1% en poids, encore plus préférentiellement de 0,7 à 1,3% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage ; ou 30 de 0,3 à 0,8% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage.

De préférence, l'alliage comprend de 0,3 à 3% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 2% en poids, plus préférentiellement de 0,3 à 1% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,7 à 1,3% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 1 à 2% en poids, plus préférentiellement de 1,2 à 1,8% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage.

Selon un mode de réalisation particulier, l'alliage comprend de 0,5 à 1,5% en poids, de préférence de 0,7 à 1,3% en poids, plus préférentiellement de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,1% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,9 à 1,5% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.

L'alliage peut comprendre de 0,2 à 1,5% en poids, de préférence de 0,2 à 1% en poids, plus préférentiellement de 0,2 à 0,8% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,5 à 1,5% en poids, de préférence de 0,5 à 1% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage ; ou de 0,7 à 1,3% en poids de zirconium par rapport au poids total de l'alliage.

L'alliage peut comprendre de 0,05 à 0,22% en poids, de préférence de 0,08 à 0,22% en poids, plus préférentiellement de 0,08 à 0,20% en poids, plus préférentiellement encore de 0,08 à 0,15% en poids d'oxygène par rapport au poids total de l'alliage.

De préférence, l'alliage comprend au moins 90% en poids de titane par rapport au poids total de l'alliage, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome par rapport au poids total de l'alliage, et de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.

Selon un mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium ou de 0,3 à 3% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.

Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins

90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,1% en poids de fer ou de 0,7 à 1,3% en poids de fer, de 1 à 2% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.

5 Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,7 à 1,3% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium, de 1 à 2% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.

10 Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,9 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1% en poids d'étain ou de 0,5 à 1,5% en poids d'étain, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.

15 Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium ou de 0,3 à 3% en poids d'étain, de 0,2 à 1,5% en poids de zirconium, et de 0,05 à 0,22% en poids d'oxygène.

20 Selon un autre mode de réalisation tout à fait particulier, l'alliage comprend, par rapport au poids total de l'alliage, au moins 90% en poids de titane, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, de 0,5 à 1,5% en poids de fer, de 0,3 à 1,5% en poids d'aluminium, de 0,3 à 3% en poids d'étain, de 0,2 à 1,5% en poids de zirconium, et de 0,05 à 25 0,22% en poids d'oxygène.

Préférentiellement, le pourcentage en poids de chaque impureté est inférieur ou égal à 0,2% en poids, de préférence inférieur ou égal à 0,1% en poids, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,05% en poids par rapport au poids total de l'alliage.

30 L'alliage selon l'invention peut être choisi parmi les alliages suivants : Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe, Ti-7Cr-0,5Al-0,7Sn-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr, étant

entendu que pour chacun des alliages, le reste est complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

Avantageusement, l'alliage est choisi parmi un alliage Ti-Cr-Al-Fe et un alliage Ti-Cr-Sn-Fe, le reste étant complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles pour chacun des alliages.

De manière particulièrement préférée, l'alliage est choisi parmi Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, le reste étant complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles pour chacun des alliages.

La présente invention porte également sur une pièce comprenant un alliage selon l'invention.

De manière préférée, la pièce est une pièce de turbomachine ou d'un train d'atterrissage ou d'une nacelle, de préférence une pièce de turbomachine telle qu'un carter de turbomachine, un bord d'attaque ou une aube.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif, et faite en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

[Fig 1] représente un diagramme électronique sur lequel des exemples d'alliages selon l'invention sont positionnés ;

[Fig 2] représente un graphe illustrant le résultat d'essais de traction d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[Fig 3] représente un graphe illustrant le résultat d'essais de traction d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[Fig 4] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[Fig 5] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention ;

[Fig 6] représente une photographie de la microstructure d'un exemple d'alliage selon l'invention.

Exposé détaillé d'au moins un mode de réalisation

La figure 1 est un diagramme électronique sur lequel trois exemples d'alliages de titane selon l'invention ont été positionnés. Le point A correspond à l'alliage Ti-7Cr-1Sn-1Fe (alliage A), le point B à l'alliage Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe (alliage B), et le point C à l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe (alliage C). Ce diagramme électronique indique les mécanismes de déformation mis en œuvre lorsque l'alliage est soumis à une contrainte.

Bo est représenté en ordonnée sur ce diagramme. Comme indiqué ci-avant, Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution. Ainsi, pour l'alliage A, Bo quantifie la force de cohésion moyenne des liaisons covalentes entre le titane et les éléments Cr, Sn et Fe.

Md est représenté en abscisse sur ce diagramme. Comme indiqué ci-avant, Md désigne le niveau d'énergie moyen des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes résultant de l'interaction entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

Dans le diagramme de la figure 1, diverses régions sont indiquées et correspondent aux différents mécanismes de déformation mis en jeu, à savoir le glissement des dislocations « slip », le maclage « twinning » et la transformation martensitique sous contrainte « SIM : stress induced martensite ».

Des résultats d'essais de traction de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe sont représentés sur la figure 2. Ces essais ont été réalisés dans des conditions d'essai quasi-statiques, et le déplacement est mesuré grâce à un extensomètre. L'alliage présente une limite d'élasticité de 650MPa, une résistance mécanique de 1415MPa et une déformation uniforme de 38% en contrainte et déformation vraies.

Des résultats d'essais de traction de l'alliage Ti-7Cr-1Sn-1Fe sont représentés sur la figure 3. Ces essais ont été réalisés dans des conditions d'essai quasi-statiques, et le déplacement est mesuré grâce à un extensomètre. L'alliage présente une limite d'élasticité de 710MPa, une résistance mécanique de 1380MPa et une déformation uniforme de 28% en contrainte et déformation vraies.

Ainsi, l'alliage selon l'invention présente de très bonnes propriétés mécaniques, en particulier une limite d'élasticité élevée ainsi qu'une ductilité élevée et un taux d'écrouissage important. L'alliage selon l'invention présente des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux alliages décrits dans le document FR 3027921. En effet, la limite d'élasticité de ces alliages comparatifs est inférieure à 600 MPa.

La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 4. Cette image illustre le réseau dense de macles fines présent dans l'alliage selon l'invention. Ce phénomène permet un « effet Hall-Petch dynamique » à l'origine de l'écrouissage important.

La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 5. Cette image montre une matrice β (D), dans laquelle de fines macles (E) se sont formées dans deux directions dans le grain. A l'intersection des macles, il est possible de noter la présence d'aiguilles de martensite (F) induites sous contrainte. Cette martensite apparaît pour accommoder les contraintes internes et explique la ductilité élevée de ces alliages.

La microstructure de l'alliage Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe obtenue après 5% de déformation peut être observée sur la figure 6. Cette photo illustre les fortes concentrations de déformation au niveau des joints de grains (zone G). La figure 6 prouve également le rôle que jouent les joints de grains comme obstacle à la propagation des macles (effet Hall-Petch). L'image montre les champs de désorientation engendrés par l'arrivée d'une macle au joint de grains dans le grain voisin, qui indique une génération importante de dislocations. Ces observations expliquent l'écrouissage élevé de ces alliages.

Ainsi, dans les alliages de cette invention, un effet de maillage mécanique induisant de la plasticité (effet « TWIP » : « TWinning Induced Plasticity ») est déclenché en mécanisme de déformation primaire, qui est à l'origine de l'écrouissage élevé de ces alliages grâce à un effet « Hall-Petch dynamique ».

Dans les zones de fortes concentrations de contrainte (croisement de macles, interface macle/matrice, joint de grains) apparait de la martensite induite sous contrainte qui vient accommoder les contraintes internes. La transformation de phase sous contrainte
5 apparaît dans ces alliages uniquement comme un mécanisme de déformation secondaire. Sa présence dans les zones de forte concentration de contrainte est à l'origine de la ductilité élevée de ces alliages.

Les performances de ces alliages, à savoir une amélioration de la limite d'élasticité (>600MPa) et de la résistance mécanique (>1300MPa) tout en conservant une ductilité élevée (déformation à rupture >30%) sont en rupture technologique par rapport aux performances des alliages de titane connus.

Exemple

15 Fabrication de l'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe

Un lingot d'alliage Ti-7Cr-1Al-1Fe a été fabriqué grâce à un four à arc sous atmosphère d'argon, à partir d'éponge de Ti de pureté industrielle et d'éléments d'additions industriels. L'alliage final respecte la composition suivante : 7% en poids de chrome, 1% en poids
20 d'aluminium et 1% en poids de fer, le reste étant complété par du titane, de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles. Ce lingot a été laminé pour obtenir des plaques de 0,5 mm d'épaisseur, traitées ensuite dans le domaine β , suivi d'un refroidissement rapide. Des éprouvettes de traction plates ont ensuite été découpées afin de
25 pouvoir réaliser les essais de traction (figures 2 et 3) et déformées à 5% pour les observations microstructurales (figures 4 à 6) présentés ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Alliage comprenant des éléments d'addition en substitution et un ou plusieurs élément(s) d'addition en insertion, selon un pourcentage en poids par rapport au poids total de l'alliage :

- de 5 à 9% de chrome en substitution ;
- de 0,3 à 2% d'aluminium en substitution et/ou de 0,3 à 6% d'étain en substitution ;
- de 0,2 à 1,5% de fer en substitution ;
- de 0 à 1,5% de zirconium en substitution ;
- de 0,03 à 0,22% d'oxygène en insertion ;

le reste de l'alliage étant complété par du titane et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il vérifie les conditions suivantes, déterminées avec le titane et les éléments d'addition en substitution uniquement :

- $13 \leq Mo_{eq} \leq 15$;
- $4,12 \leq e/a \leq 4,20$;
- $\delta r > 3,5$;
- $2,77 \leq Bo \leq 2,80$; et
- $2,34 \text{ eV} \leq Md \leq 2,38 \text{ eV}$,

où

Mo_{eq} désigne la teneur massique en éléments béta-gènes dans l'alliage en équivalent molybdène ;

$e/a = \sum(e_i/a_i) * X_i$, où e_i/a_i désigne le nombre d'électrons de valence d'un élément i , et X_i désigne la fraction molaire de l'élément i dans l'alliage ;

δr désigne le paramètre de distorsion de maille ;

Bo désigne l'indice de liaison moyen des liaisons covalentes entre le titane et un ou plusieurs éléments d'addition en substitution ;

Md désigne le niveau d'énergie moyen, en eV, des orbitales d correspondant aux liaisons covalentes entre le titane et les éléments d'addition en substitution.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 80% en poids, de préférence au moins 87% en poids, plus préférentiellement au moins 90% en poids de titane, par rapport au poids total de l'alliage.

5 4. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 6 à 8% en poids, de préférence de 6,5 à 7,5% en poids de chrome, par rapport au poids total de l'alliage.

10 5. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,3 à 1,5% en poids, de préférence de 0,5 à 1% en poids d'aluminium par rapport au poids total de l'alliage.

15 6. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,3 à 3% en poids, de préférence de 0,5 à 1,5% en poids d'étain par rapport au poids total de l'alliage.

7. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,7 à 1,3% en poids, de préférence de 0,8 à 1,2% en poids de fer, par rapport au poids total de l'alliage.

20 8. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 90% en poids de titane par rapport au poids total de l'alliage, de 6,5 à 7,5% en poids de chrome par rapport au poids total de l'alliage, et de 0,8 à 1,2% en poids de fer par rapport au poids total de l'alliage.

25 9. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage en poids de chaque impureté est inférieur ou égal à 0,2% en poids, de préférence inférieur ou égal à 0,1% en poids par rapport au poids total de l'alliage.

30 10. Alliage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les alliages suivants : Ti-7Cr-1Al-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-1Fe, Ti-7Cr-1,5Sn-0,8Fe, Ti-7Cr-0,5Al-0,7Sn-1Fe, Ti-7Cr-1Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-0,5Sn-1,2Fe, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-0,5Zr, Ti-7Cr-1Sn-1Fe-1Zr, étant

entendu que pour chacun des alliages, le reste est complété par de l'oxygène et une ou plusieurs impuretés éventuelles.

11. Pièce comprenant un alliage tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

5 12. Pièce selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle est une pièce de turbomachine ou d'un train d'atterrissage ou d'une nacelle, de préférence une pièce de turbomachine telle qu'un carter de turbomachine, un bord d'attaque ou une aube.

1/3
FIG.1

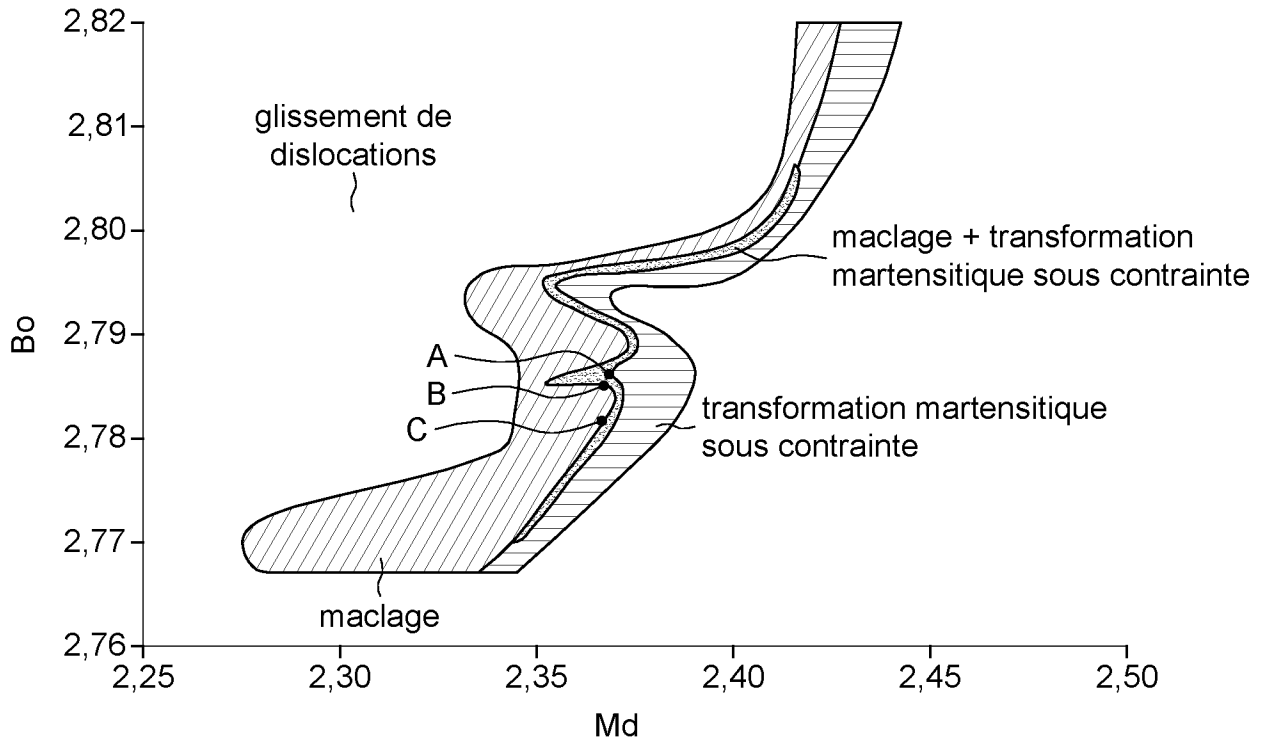
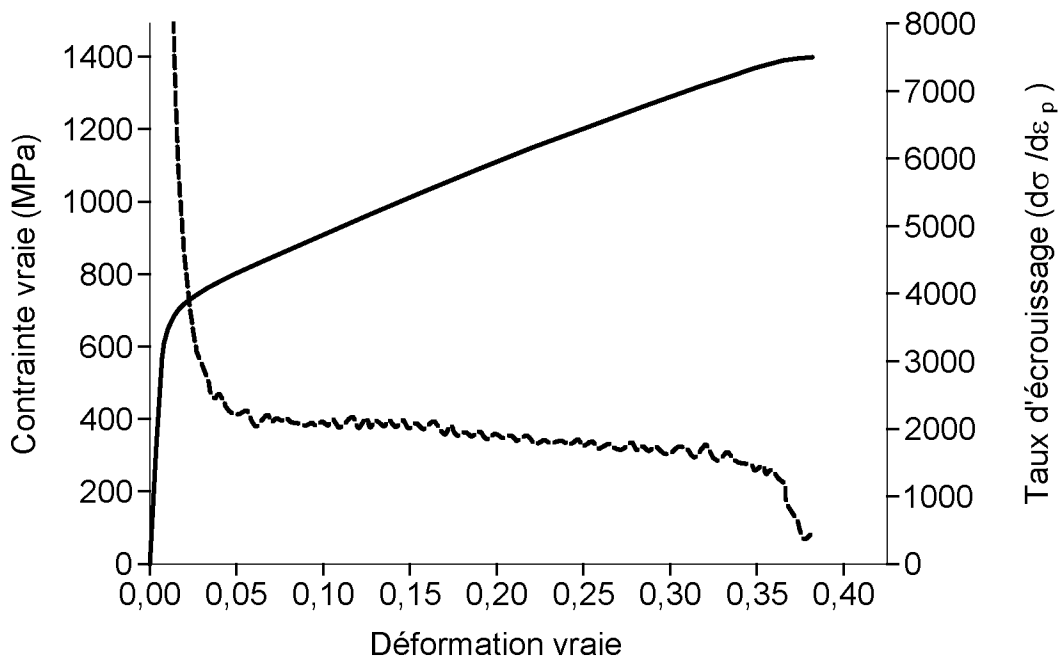


FIG.2



2/3
FIG.3

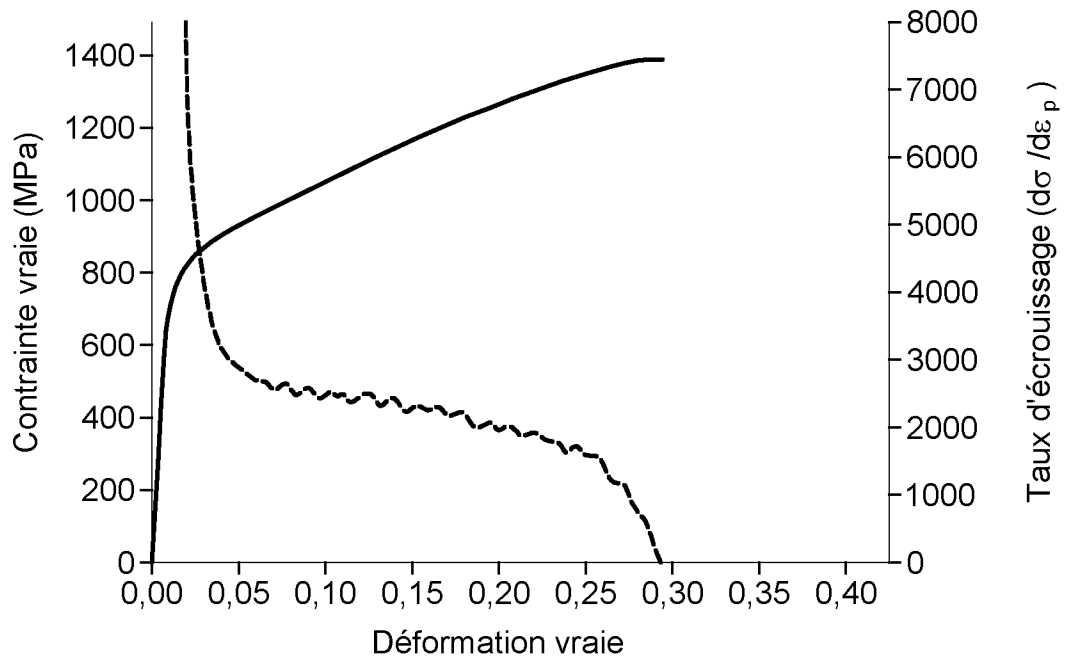
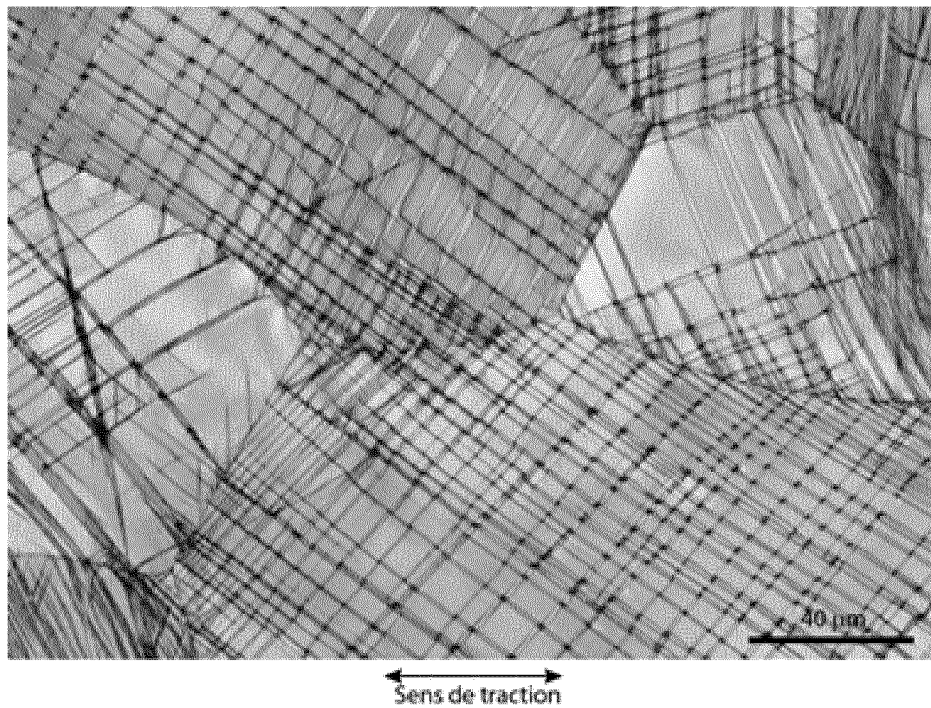


FIG.4



3/3
FIG.5

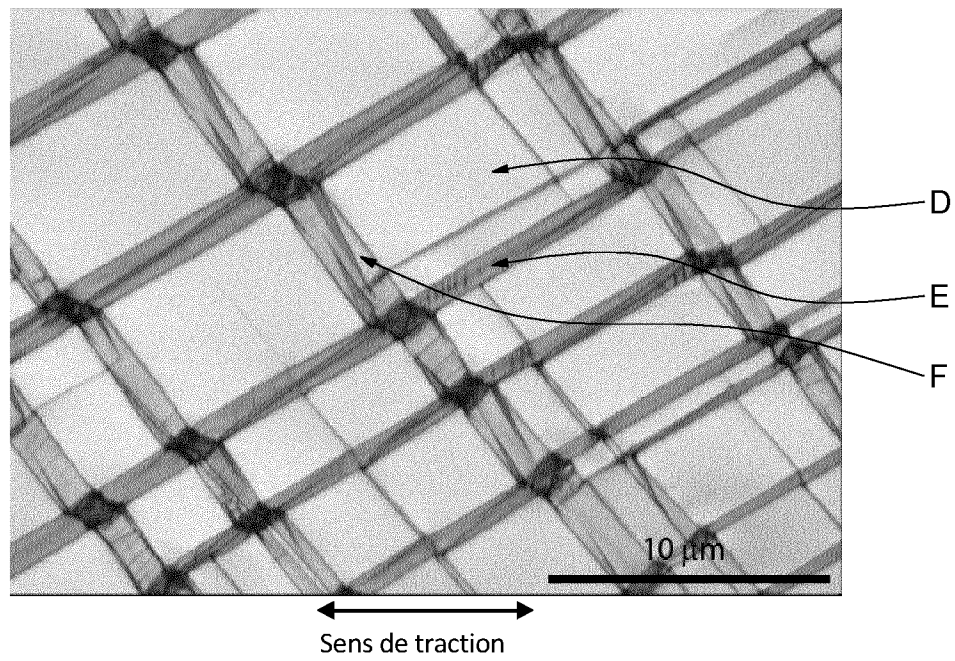
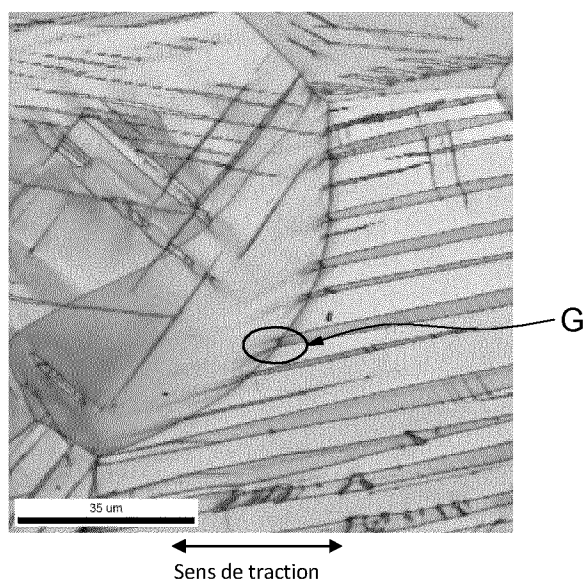


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/066380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C22C 14/00</i> (2006.01) 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, 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	JP H03134126 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 07 June 1991 (1991-06-07) abstract; tables 1, 2	1-12
A	ABDUL WADOOD ET AL. "Effect of α phase precipitation on martensitic transformation and mechanical properties of metastable β ; Ti-6Cr-3Sn biomedical alloy" <i>JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS.</i> , CH, Vol. 577, 15 November 2013 (2013-11-15), pages S427-S430 DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.008 ISSN: 0925-8388, XP055195995 abstract Item 2: "Experimental Procedure"	1-12
A	SUGANO D ET AL. "The effect of aluminum content on phase constitution and heat treatment behavior of Ti-Cr-Al alloys for healthcare application" <i>MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, ELSEVIER SCIENCE S.A, CH.</i> Vol. 25, No. 3, 01 May 2005 (2005-05-01), pages 377-381, [retrieved on 2005-05-01] ISSN: 0928-4931, XP027804006 abstract Item 2: "Experimental Procedure"	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 31 July 2020		Date of mailing of the international search report 03 September 2020
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 González Junquera, J Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/066380

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011021257 A (MURAYAMA YONOSUKE) 03 February 2011 (2011-02-03) abstract; figures 1, 3, 4; table 1	1-12
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/066380

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	H03134126	A	07 June 1991	JP	H0572454	B2	12 October 1993
				JP	H03134126	A	07 June 1991
JP	2011021257	A	03 February 2011	JP	5572794	B2	20 August 2014
				JP	2011021257	A	03 February 2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2020/066380

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22C14/00 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, 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	JP H03 134126 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 7 juin 1991 (1991-06-07) abrégé; tableaux 1,2	1-12
A	----- ABDUL WADOOD ET AL: "Effect of [alpha] phase precipitation on martensitic transformation and mechanical properties of metastable & bgr; Ti-6Cr-3Sn biomedical alloy", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS., vol. 577, 15 novembre 2013 (2013-11-15), pages S427-S430, XP055195995, CH ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.008 abrégé Item 2: "Experimental Procedure" ----- -/--	1-12
<input checked="" 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 31 juillet 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/09/2020
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 González Junquera, J

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	<p>SUGANO D ET AL: "The effect of aluminum content on phase constitution and heat treatment behavior of Ti-Cr-Al alloys for healthcare application", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, ELSEVIER SCIENCE S.A, CH, vol. 25, no. 3, 1 mai 2005 (2005-05-01), pages 377-381, XP027804006, ISSN: 0928-4931 [extrait le 2005-05-01] abrégé Item 2 "Experimental Procedure" -----</p>	1-12
A	<p>JP 2011 021257 A (MURAYAMA YONOSUKE) 3 février 2011 (2011-02-03) abrégé; figures 1,3,4; tableau 1 -----</p>	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/066380

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H03134126 A	07-06-1991	JP H0572454 B2	12-10-1993
		JP H03134126 A	07-06-1991

JP 2011021257 A	03-02-2011	JP 5572794 B2	20-08-2014
		JP 2011021257 A	03-02-2011
