

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 08324

(54)

Alliages de fer-nickel-chrome.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 22 C 38/48; G 21 C 3/06.

(22)

Date de dépôt..... 14 avril 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, le 27 juillet 1979, n° 061 228.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71)

Déposant : Société dite : WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP., résidant aux *EUA*.

(72)

Invention de : Michael Karl Korenko.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne les alliages de fer-nickel-chrome.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à cet emploi, l'invention est particulièrement adaptée à l'usage comme
5 conduit dans les réacteurs sur-régénérateurs rapides et comme
alliage pour le gainage des barres combustibles. Un tel alliage
doit avoir de fortes propriétés mécaniques à haute température,
et en même temps doit avoir une bonne résistance au gonflement
sous l'effet de l'irradiation et une faible aptitude à absorber
10 les neutrons. Des alliages tels que ceux qui sont décrits dans
le brevet U.S. 3 046 108 (Eiselstein) sont constitués d'alliages
à base de nickel-chrome, durcissables par vieillissement, qui
ont une résistance élevée et une bonne ductilité dans un large
éventail de température jusqu'à environ 780° C. Le brevet ci-
15 dessus décrit un alliage à base de nickel ayant une composition
nominale constituée essentiellement d'environ 53 % de nickel,
19 % de chrome, 3 % de molybdène, 5 % de niobium, 0,2 % de
silicium, 0,2 % de manganèse, 0,9 % de titane, 0,45 % d'aluminium,
0,04 % de carbone. Le reste étant essentiellement du fer.
20 L'alliage est caractérisé, quand il est durci par vieillissement,
par une résistance à la flexion (à raison de 0,2 %) d'au moins
7.000 kg/cm² à la température ambiante, et par une résistance à
la rupture au bout de 100 heures d'au moins 6.300 kg/cm² à 650° C.

Il est bien connu que les alliages à
25 base de nickel contenant du titane et de l'aluminium, tels que
ceux décrits dans le brevet U.S. 3 046 108 sont renforcés par
la précipitation d'une phase gamma-prime. On a aussi constaté
qu'en ajustant les proportions d'aluminium, de titane et de
niobium, on peut obtenir une morphologie dans laquelle les
30 particules gamma-prime précipitées sont revêtues, sur leurs six
faces, d'une coquille de gamma-double prime précipitée. La micro-
structure ainsi obtenue est très stable au vieillissement prolongé
et présente de bonnes caractéristiques de stabilité thermique.

Dans une demande de brevet U.S. co-
35 pendante, Serial n° 917 832 déposée le 22 Juin 1978, on décrit
un alliage de fer-nickel-chrome qui fait appel aux phases gamma-
prime et gamma-double prime pour obtenir les propriétés mécani-
ques de résistance élevée aux hautes températures ainsi que la
bonne résistance au gonflement en réponse à l'irradiation.
40 L'alliage décrit dans cette demande contient environ 0,3 %

d'aluminium, environ 1,7 % de titane, environ 45 % de nickel, environ 10 % de chrome et environ 1,7 % de niobium.

L'invention réside en ce qu'on prévoit un alliage, durcissant par vieillissement, de fer-nickel-chrome, où sont présentes les phases gamma-prime ou gamma-prime et gamma double-prime, et qui est constitué de 33 à 39,5 % de nickel, 7,5 à 16 % de chrome, 1,5 à 4 % de niobium, 0,1 à 1 % de silicium, 0,01 à 0,8 % de zirconium, 1 à 3 % de titane, 0,2 à 0,6 % d'aluminium, le reste étant essentiellement du fer.

On a trouvé que l'on peut encore augmenter les valeurs des propriétés désirables des alliages décrits dans la demande co-pendante précitée, U.S. Serial n° 917 832, en réduisant la teneur en nickel à environ 35 %, en augmentant la teneur en zirconium et en limitant d'une façon critique la teneur en aluminium. Spécifiquement, les alliages suivant l'invention ont une section transversale d'absorption des neutrons plus petite que les alliages contenant des proportions plus grandes de nickel ; ils ont moins tendance à former des défauts par dislocation ; ils ont une plus grande ductilité après irradiation ; et, en même temps, ils présentent une grande résistance au gonflement en réponse à une irradiation. L'alliage du brevet U.S. 3 046 108 a une section transversale d'absorption des neutrons qui est 56 % plus grande que celle de l'AISI 316. Les alliages ici décrits ont des sections transversales qui sont d'un ordre de grandeur de 27 % plus grand que celles de l'AISI 316, ce qui constitue une nette amélioration. De plus la ductilité de l'alliage peut être améliorée par un traitement thermique approprié.

Les objectifs et caractéristiques ci-dessus dus à l'invention ressortiront de la description ci-après de modes de réalisation de cette invention, donnés à titre d'exemple.

Les ordres de grandeur élargis et la composition préférée de l'alliage suivant l'invention sont donnés dans le tableau 1 suivant, où le symbole Bal représente la quantité suffisante pour arriver à 100 :

TABLEAU 1

	<u>Elargi - %</u>	Ordre de grandeur <u>Préfééré - %</u>	
	Nickel	33-39,5	37
5	Chrome	7,5-16	12
	Niobium	1,5-4	2,9
	Silicium	0,1-0,7	0,2
	Zirconium	0,01-0,2	0,05
	Titane	1-3	1,75
10	Aluminium	0,2-0,6	0,3
	Carbone	0,02-0,1	0,03
	Bore	0,002-0,015	0,005
	Manganèse	0,05-0,4	0,2
	Fer	Bal	Bal

15 De plus, on peut ajouter jusqu'à 1,5 % de molybdène et/ou jusqu'à 0,010 % de magnésium pour améliorer à long terme les propriétés mécaniques.

Normalement, des alliages contenant moins de 40 % de nickel, quel que soit le traitement thermique, ne
20 forment pas la phase gamma-double prime, et par suite, l'alliage n'arrive pas à obtenir ses caractéristiques finales. On a toutefois constaté que la teneur en nickel peut être inférieure à 40 % si l'on tient compte d'autres considérations. Sous ce rapport, on a trouvé que la teneur en aluminium est critique et
25 ne peut pas dépasser 0,6 % si la teneur en nickel est inférieure à 40 %, par exemple de 37 % de nickel, et que l'on obtient encore le précipité gamma-double prime. Alors qu'à première vue, il pourrait sembler qu'une augmentation correspondante de la teneur en zirconium est aussi nécessaire, il n'apparaît pas
30 nettement que la teneur en zirconium assure les caractéristiques de transformation de cet alliage. De plus, il peut être introduit un effet défavorable dans l'alliage, si la teneur en zirconium est trop élevée, car l'alliage ne sera alors plus apte à être fabriqué, par exemple, par soudure.

35 Les alliages ci-dessus sont caractérisés en ce que, dans les deux cas, ils contiennent les phases gamma-prime (') et gamma-double prime("). En même temps, grâce au fait que la teneur en nickel est inférieure à 40 % en poids, l'alliage est caractérisé par une faible aptitude à l'absorp-
40 tion des neutrons et possède en même temps une bonne résistance

au gonflement sous irradiation.

Afin de trouver l'alliage optimum suivant l'invention, on a examiné un certain nombre d'alliages dont les compositions sont indiquées dans le table 11 suivant :

TABLEAU 11

<u>Alliage</u>	<u>Fe</u>	<u>Ni</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Nb</u>	<u>Hf</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Me</u>	<u>Zr</u>	<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>C</u>	<u>B</u>	<u>Précipité identifié</u>
D32	Ba1 37	12	-	4,0	-	-	-	-	-	0,03	2,8	0,8	0,03	0,010	1, n
D33	Ba1 45	12	-	4,0	-	-	-	-	-	0,03	1,9	0,5	0,03	0,010	1, "
D66	Ba1 45	12	3,0	-	-	-	0,5	-	-	0,05	2,5	2,5	0,03	0,005	1
D31-M-5	Ba1 37	12	-	3,0	0,03	0,5	-	-	-	0,03	1,9	1,9	0,03	0,01	1
D31-M-6	Ba1 37	12	-	3,0	-	0,5	-	-	-	0,05	2,5	2,5	0,03	0,005	1
D31-M-7	Ba1 37	12	2,0	4,0	-	0,5	-	-	-	0,05	0,8	0,6	0,03	0,005	1
D31-M-8	Ba1 37	12	4,5	4,0	-	0,5	-	-	-	0,05	0,8	0,6	0,03	0,005	1
D31-M-9	Ba1 37	15	3,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	-	1,0	0,4	0,04	0,04	0,005	1
D31-M-10	Ba1 45	12	-	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	0,8	0,03	0,03	0,005	1
D31-M-11	Ba1 45	12	-	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	1,0	0,03	0,03	0,005	1
D31-M-12	Ba1 45	12	-	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	1,2	0,03	0,03	0,005	1
D31-M-13	Ba1 45	12	2,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	0,8	0,03	0,03	0,005	1
D31-M-14	Ba1 45	12	2,0	4,0	-	0,5	0,2	0,02	0,05	1,8	1,0	0,03	0,03	0,005	1
D68	Ba1 45	12	-	3,6	-	0,35	0,2	0,01	0,05	1,7	0,3	0,03	0,03	0,005	1, "
D68-B1	Ba1 45	12	-	3,0	-	0,3	0,2	-	-	0,5	1,75	0,3	0,03	0,005	1, "
D68-B2(C-1)	Ba1 37	12	-	2,9	-	0,3	0,2	0,05	0,05	1,75	0,3	0,03	0,03	0,005	1, "
D68-C4	Ba1 34	12	-	2,9	-	0,5	0,2	-	-	0,05	1,75	0,3	0,03	0,005	"

On fait vieillir les alliages en les maintenant pendant 16 à 24 heures à 760° C environ.

5 D'après l'examen du tableau 11, on peut voir que la plupart des alliages (par exemple, alliages D31-M-5 à D31-M-9), contenant moins de 40 % de nickel, ne contiennent pas la phase gamma-double prime, à moins que la teneur en aluminium soit inférieure à 0,6 % en poids. Et aussi, la teneur en nickel doit être supérieure à 33 à 35 % pour que l'on obtienne la phase ".

10 L'essai à la rupture sous contrainte confirme que la résistance à la rupture sous contrainte pendant 100 h à 650° C est, pour l'alliage D68-B2, d'environ 586 Mpa, c'est-à-dire à peu près la même que celle que l'on a mesurée sur l'alliage D68. De plus l'alliage D68-B2 présente une section
15 transversale d'absorption des neutrons qui est environ 10 % plus petite que celle de l'alliage D68, ce qui se traduit par une nette économie pour des applications au gainage des barres combustibles.

Comme on l'a dit précédemment, la faible
20 teneur, en nickel en commun avec la présence du précipité gamma-double prime, est efficace pour faire apparaître une amélioration de la ductilité. Cette ductilité est le point le plus important dans les conditions qui s'établissent après irradiation, et en conséquence toute amélioration de la ductilité à la flexion est
25 très efficace pour rendre ces matériaux tout particulièrement appropriés pour être utilisés dans les réacteurs sur-régénérateurs rapides.

Afin de démontrer ce phénomène, les alliages énumérés ci-après dont la composition chimique et
30 l'identification des phases sont indiquées dans le tableau 11 ont été irradiés sous un flux de $6,9 \times 10^{22}$ neutrons par cm^2 à une température de $593 \pm 25^\circ \text{C}$, et soumis ensuite au test à 730°C. Le test au disque auquel on a soumis les alliages indiqués ci-après est un test de micro-ductilité spécialement
35 établi, dans lequel on pousse une pièce dentée à l'aide d'un disque sur un mandrin. Ce test peut être rapproché d'un essai à la traction et on a constaté qu'il donne des résultats identiques à un essai grossier à la traction. On l'utilise pour essayer des spécimens de pièces de réacteur parce qu'il permet
40 d'utiliser des échantillons de dimensions et de configuration

réduites afin d'obtenir des chiffres valables. Les disques que l'on soumet normalement aux essais ont un diamètre de 3 mm environ et environ 1/2000 ème de millimètre d'épaisseur. Le test ne se montre précis que si la ductilité est faible et se situe dans l'ordre d'une ductilité inférieure à 2 %, car le travail de développement de cette méthode n'a pas encore été complété sur des matériaux qui font preuve de ductilité élevées. Ce test a été utilisé par la plupart des grands constructeurs de réacteurs et est compatible avec les exigences de l'administration au point de vue des essais.

Désignation de l'alliage	Ductilité à la flexion (%)
D68-B1	0,2
D68-C1	0,8

Comme on l'a exposé, l'utilisation de ce matériau dans un environnement nucléaire exige que si le matériau est irradié sous un flux normal, il doit faire preuve d'un faible gonflement. Afin de démontrer cette caractéristique saillante de la composition suivant l'invention, on se réfère au tableau suivant dans lequel l'alliage D68-B2 a été irradié par les flux nominaux indiqués. A titre de comparaison, le tableau contient aussi les chiffres donnés par l'AISI type 316 pour la résistance au gonflement dans les mêmes conditions.

Pourcentage de gonflement ($6,9 \times 10^{22}$ n/cm ²)		
Température °C	Traitement à froid 25% D69-B2	Traitement à froid 20% AISI 316
427	- 0,87	+ 0,17
482	- 1,19	+ 0,79
510	- 1,10	+ 1,9
538	- 0,92	+ 2,47
593	- 0,65	+ 3,20
649	- 0,92	+ 0,5

D'après ce qui précède, on remarquera que l'alliage D68-B2 se densifie encore, pendant que l'AISI type 316 rentre bien dans la classe exempt de gonflement, quelle que soit la température utilisée. Ces chiffres montrent clairement que les alliages suivant l'invention conviennent particulièrement pour être utilisés, par exemple dans un réacteur sur-régénérateur rapide.

REVENDICATIONS

1.- Alliage fer-nickel-chrome durcis-
sant par vieillissement, caractérisé en ce qu'il présente des
phases gamma-prime ou gamma-prime et gamma-double prime, et est
5 constitué essentiellement de 33 à 39,5 % de nickel, 7,5 à 16 %
de chrome, 1,5 à 4 % de niobium, 0,1 à 1 % de silicium, 0,01 à
0,8 % de zirconium, 1 à 3 % de titane, 0,2 à 0,6 % d'aluminium,
le reste étant essentiellement du fer.

2.- Alliage suivant la revendication 1,
10 caractérisé en ce qu'il contient en plus 0,02 à 0,1 % de carbone,
0,002 à 0,015 % de bore, 0,05 à 0,4 % de manganèse, et jusqu'à
0,010 % de magnésium.

3.- Alliage suivant l'une des revendi-
cations 1 et 2, caractérisé en ce que cet alliage est essenti-
15 lement constitué de 37 % environ de nickel, 12 % environ de
chrome, 2,9 % environ de niobium, 0,2 % environ de silicium,
0,5 % environ de zirconium, 1,75 % environ de titane, et 0,3 %
environ d'aluminium, le reste étant essentiellement du fer.