



(11) **EP 1 728 586 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.07.2008 Bulletin 2008/30

(51) Int Cl.:
B23P 6/02 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06114507.4**

(22) Date de dépôt: **24.05.2006**

(54) **Poudre de superalliage**

Superlegierungspulver

Superalloy powder

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB IE IT SE

(30) Priorité: **26.05.2005 FR 0505299**

(43) Date de publication de la demande:
06.12.2006 Bulletin 2006/49

(60) Demande divisionnaire:
07117338.9 / 1 878 533

(73) Titulaire: **SNECMA SERVICES**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Etuve, Pascal**
Dissay 86130 (FR)

• **Menuey, Justine**
Chatellerault 86100 (FR)
• **Ribot, Didier**
Dange-St.-Romain 86220 (FR)

(74) Mandataire: **Barbin le Bourhis, Joël et al**
Cabinet Beau de Loménie,
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
GB-A- 933 406 US-A- 4 008 844
US-A- 4 129 444 US-A- 4 140 528
US-A1- 2002 157 737

EP 1 728 586 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention a pour objet une poudre de superalliage.

[0002] Dans le domaine de l'aéronautique ou des turbines industrielles, les conditions sévères de fonctionnement imposées à certaines pièces, comme les aubes et distributeurs de turbines, ont amené à réaliser ces pièces en superalliage de base Ni ou Co. Or, pour assembler ces pièces ou pour les réparer par rechargement (i.e. par dépôt localisé de matière sur la pièce), les techniques courantes de soudage avec fusion se révèlent inadaptées, voire inutilisables. Aussi, comme expliqué dans le document FR 2 822 741, on a développé des procédés de brasage-diffusion utilisant des mélanges, dits bicomposant, de deux poudres métalliques. Ces mélanges comprennent :

- une première poudre de superalliage de composition chimique voisine de celle du matériau à réparer, et
- une deuxième poudre à base de nickel (Ni) ou de cobalt (Co) contenant 2 à 6% en poids d'éléments fondants tels que le bore (B) ou le silicium (Si).

[0003] La présence d'éléments fondants dans la deuxième poudre permet d'abaisser le point de fusion de celle-ci et de travailler à une température à laquelle la deuxième poudre est liquide, tandis que la première poudre reste à l'état solide.

[0004] Un mélange bicomposant est divulgué aussi par US 4008844.

[0005] Ces mélanges bicomposant présentent néanmoins des inconvénients comme la difficulté de réaliser un mélange homogène des deux poudres, les problèmes de ségrégation des poudres lors du stockage du mélange, ou les problèmes de dosage des proportions de chaque poudre dans le mélange.

[0006] Par exemple, lorsqu'on fritte un mélange bicomposant et que la quantité de fondant dans certaines régions du mélange n'est pas suffisante, on obtient un fritté poreux. A l'inverse, un excès de fondant dans certaines régions du mélange provoque une surfusion entraînant la déformation du fritté, qui ne répond alors pas aux cotes souhaitées.

[0007] Pour surmonter ces problèmes, une solution décrite dans FR 2 822 741, prévoit d'incruster les grains de la deuxième poudre sur les grains de la première poudre, par mécano-synthèse. Cette technique d'incrustation s'avère toutefois dans la pratique limitée : cette technique se révèle assez difficile à mettre en oeuvre, en particulier en raison de la finesse de la deuxième poudre employée, qui cause des problèmes d'hygiène. De plus cette technique n'améliore que partiellement l'homogénéité.

[0008] Il est également connu d'enrober, par voie chimique, les grains de la poudre de superalliage par des couches de Ni-B et/ou de Ni-Si. D'un point de vue industriel, cette méthode est difficilement utilisable car très longue et très difficile à mettre en oeuvre lorsque les alliages sont constitués d'un nombre conséquent d'éléments, en faible proportion.

[0009] L'invention a pour but de proposer une alternative aux solutions existantes, offrant de bons résultats en terme d'homogénéité de répartition du ou des éléments fondants au sein de la poudre, ce qui se traduit, notamment, par l'absence de déformation des pièces réalisées par frittage.

[0010] Pour atteindre ce but, l'invention a pour objet une poudre de superalliage selon la revendication 1.

[0011] Il n'est pas nécessaire de mélanger la poudre de l'invention à une autre poudre comme dans FR 2 822 741, car la poudre de l'invention a déjà la composition finale dont on a besoin, aussi bien en terme d'éléments constitutifs du superalliage qu'en terme d'élément(s) fondant(s). En particulier, la proportion de B et, éventuellement, de Si est adaptée pour une utilisation de la poudre sans étape préalable de mélange avec une autre poudre (comme expliqué plus haut, la proportion d'éléments fondants a une influence déterminante sur le comportement de la poudre lors du traitement thermique de celle-ci).

[0012] En outre, dans la poudre de l'invention, ledit élément fondant fait partie intégrante du superalliage : il n'est pas déposé chimiquement ou incrusté mécaniquement sur la surface des grains de superalliage, comme dans les techniques connues, précédemment évoquées.

[0013] Enfin, dans la poudre de l'invention, les éléments constitutifs du superalliage, y compris l'élément fondant, sont présents dans chaque grain de poudre et, par conséquent, sont répartis au sein de la poudre de manière parfaitement homogène. On évite ainsi les problèmes de porosité et de surfusion localisés liés à une proportion trop faible, ou trop importante, d'élément fondant dans certaines régions de la poudre.

[0014] Avantageusement, pour réaliser la poudre de l'invention, on a recours à une technique d'atomisation d'un mélange liquide précurseur, comprenant les éléments dudit superalliage et ledit au moins un élément fondant.

[0015] L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description détaillée qui suit. Cette description fait référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une photographie d'une plaque réalisée par frittage à partir d'une poudre selon l'invention; et
- la figure 2 est une photographie d'une plaque réalisée par frittage à partir d'un mélange de poudres bicomposant.

[0016] Les poudres selon l'invention ont été réalisées en utilisant une technique d'atomisation à partir d'un mélange liquide précurseur comprenant les éléments du superalliage (Ni, Co, Cr...) et au moins un élément fondant (B et, éven-

EP 1 728 586 B1

tuellement, Si). Ce mélange liquide a été obtenu en fondant des alliages par induction, sous vide, dans un creuset équipé d'une burette laissant s'écouler le mélange liquide à faible débit. Des jets de gaz inertes sous forte pression, s'écoulant à une vitesse proche de celle du son, sont utilisés pour pulvériser le mélange sortant de la burette. Le mélange se désintègre alors en fines gouttelettes qui prennent alors une forme sphéroïdale sous l'effet de la tension superficielle et se refroidisse très rapidement dans une enceinte d'atomisation. Dans notre cas, les gaz inertes utilisés sont, par exemple, l'argon ou l'azote.

[0017] De manière surprenante, lors du refroidissement, il n'y a pas de séparation du ou des éléments fondants avec les autres éléments de l'alliage. Tous ces éléments restent au sein de chaque gouttelettes, et donc de chaque grain de poudre.

[0018] Sauf précision contraire, les pourcentages donnés ci après sont des pourcentages en poids.

[0019] Selon un premier type de poudre de superalliage selon l'invention, de base Ni, le superalliage enrichi en éléments fondants, comprend essentiellement :

[0020] 14 à 19,6% de Co ; 8,2 à 15,3% de Cr ; 2,6 à 4,7% de Mo ; 2,25 à 3,5% de Al ; 1,95 à 3,1% de Ti ; 0 à 2% de Si ; 0,4 à 1,3% de B ; et un solde en Ni.

[0021] La présence d'impuretés dans la poudre n'est pas exclue (d'où l'emploi du terme "essentiellement"). Par exemple, on pourra trouver du carbone (C), du zirconium (Zr), et du phosphore (P) dans des proportions minimales, par exemple, de l'ordre de, ou inférieures, à 0,06 %.

[0022] Selon un premier exemple (a) du premier type de poudre de superalliage selon l'invention, le superalliage enrichi en éléments fondants, comprend essentiellement : 16,4 à 19,6% de Co ; 8,2 à 12,8% de Cr ; 2,6 à 4,4% de Mo ; 2,25 à 3,3% de Al ; 1,95 à 2,9% de Ti ; 0,8 à 2% de Si ; 0,5 à 1,3% de B ; et un solde en Ni.

[0023] Selon un deuxième exemple (b) du premier type de poudre de superalliage selon l'invention, le superalliage enrichi comprend essentiellement : 14 à 16% de Co ; 12 à 15,3% de Cr ; 3,35 à 4,7% de Mo ; 2,9 à 3,5% de Al ; 2,5 à 3,1% de Ti ; 0,4 à 1% de B ; et un solde en Ni. Dans l'exemple (b), B est l'unique élément fondant.

[0024] Les poudres de base cobalt du deuxième type peuvent comprendre des impuretés, comme le phosphore P, dans des proportions minimales, par exemple de l'ordre de, ou inférieures, à 0,04 %.

[0025] Le tableau 1 ci-dessous reprend les compositions des exemples de poudres (a) et (b), précités, et d'un exemple de poudre (c) qui n'est pas revendiquée.

Tableau 1

Ex	Composition en % en poids											
	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Ti	Si	B	C	Zr	P	Ta
(a)	base	16,4	8,2	2,6	2,25	1,95	0,8	0,5	0	0	0	0
		19,6	12,8	4,4	3,3	2,9	2	1,3	0,06	0,05	0,01	0
(b)	base	14	12	3,35	2,9	2,5	0	0,4	0	0	0	0
		16	15,3	4,7	3,5	3,1	0	1	0,06	0,06	0,02	0
(c)	base	26,75	17,2	0	0	0	0	0,8	0,1	0	0	-
		30	22,2	0	0	0	1,5	1	0,5	0,37	0,04	-

[0026] Tous ces exemples de poudre de superalliage peuvent être utilisés dans la mise en oeuvre de tout procédé de brasage-diffusion appliqué lors de la fabrication ou la réparation de pièces en alliage à base de nickel, de cobalt, notamment dans le domaine aéronautique. Il peut s'agir d'un assemblage de pièces, d'un rebouchage de criques, ou fissures, sur pièce ou d'un rechargement de surface de pièce en vue de corriger un défaut superficiel ou de restaurer certaines propriétés ou dimensions géométriques de celle-ci.

[0027] Suivant les applications, la mise en place de la poudre d'apport peut être effectuée de différentes manières.

[0028] Pour le rebouchage de criques, la poudre brute peut être utilisée mélangée à un ciment, par exemple de type Microbraz 320. On notera que le mélange obtenu peut être utilisé sous forme de cordons.

[0029] Dans certaines applications, et notamment dans le cas du rechargement de surface de pièce, un apport peut être effectué sous forme d'une pièce d'apport compacte. Ladite pièce d'apport compacte est obtenue à partir de la poudre soit par une technique de fabrication assurant une compaction par frittage de celle-ci, soit par le biais de techniques de moulage par injection de poudres métalliques.

[0030] La figure 1 montre un exemple de pièce d'apport compacte réalisée par frittage à partir d'une poudre de superalliage selon l'invention. Il s'agit d'une plaque destinée à être utilisée pour recharger la surface d'une pièce.

[0031] Cette plaque a été réalisée à partir d'une poudre du premier type précité, selon les étapes suivantes: mise à l'étuve de la poudre brute; répartition de celle-ci dans un moule adapté aux dimensions et à l'épaisseur de fritté souhaité; disposition du moule dans un four pour lui faire subir un traitement thermique. Comme exemple de traitement thermique,

on peut effectuer (pour une pression de four de 0.13 Pa) une montée en température progressive jusqu'à 1160°C, puis un maintien à cette température pendant environ 10 min, suivi d'un refroidissement progressif.

[0032] Comparativement, on a réalisé une pièce d'apport compacte par frittage à partir d'un mélange de poudre bicomposant de type connu. la figure 2 montre la pièce obtenue.

[0033] Dans la pratique, on a pu constater que l'invention permettait d'éviter la gestion et le stockage de plusieurs références de poudres, et d'éviter toute étape de mélange de poudres, critique d'un point de vue hygiène et sécurité.

[0034] En outre, du fait de l'utilisation d'une poudre unique contenant dans chaque grain la composition nécessaire à la réalisation d'une plaque (i.e. tous les éléments du superalliage et au moins un élément fondant), la température de frittage est nettement diminuée par rapport à la température nécessaire pour un mélange bicomposant. Grâce à l'homogénéité de la poudre et à la diminution de la température de frittage, on obtient une amélioration notable de l'homogénéité des propriétés de la plaque frittée et une bonne conservation des dimensions et de la forme de celle-ci, en particulier un respect des cotes souhaitées et une bonne planéité.

[0035] La figure 2 illustre, à l'inverse, les problèmes de déformation qui peuvent être rencontrés lors du frittage d'un mélange bicomposant.

[0036] L'homogénéité de la poudre de superalliage de l'invention se traduit également par une amélioration des propriétés mécaniques de la zone rechargée avec ladite plaque.

[0037] Selon un autre exemple d'utilisation de la poudre de l'invention, on peut réaliser une pièce d'apport compact à l'aide des techniques connues de moulage par injection de poudre métallique. Ces techniques permettent généralement d'obtenir des pièces de forme plus complexes que celles réalisées par simple moulage suivi d'un frittage.

[0038] Pour ce faire, la poudre est mélangée à un liant dans un malaxeur. Le liant comprend, par exemple, du polypropylène, de l'éthylène, de l'acétate de vinyle et de la paraffine. Le temps de malaxage doit être tel qu'on obtienne une plastification du mélange. Le mélange est ensuite refroidi avant d'être broyé. Les granulats ainsi obtenus peuvent être introduits dans la trémie d'une presse et l'injection peut être réalisée dans des moules de dimensions spécifiques à la pièce d'apport compact à réaliser. On déliante ensuite, par voie chimique, l'ébauche de pièce moulée et on fritte ladite ébauche.

[0039] On a pu constater que certains exemples de poudre du tableau 1 étaient plus propices à certaines utilisations parmi les utilisations a, b et c suivantes:

- a) utilisation de la poudre mélangée à un ciment, par exemple pour le rebouchage de criques;
- b) utilisation de la poudre pour la réalisation de pièces d'apport compactes, en particulier de plaques, par frittage; et
- c) utilisation de la poudre comme constituant d'un mélange pour moulage par injection de poudres métalliques.

[0040] Les utilisations préférées de chaque exemple de poudre figurent dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exemple	Utilisation a	Utilisation b	Utilisation c
(a)	Oui	Oui	Oui
(b)	Oui	Oui	
(c)	Oui	Oui	

Revendications

1. Poudre de superalliage, dans laquelle le superalliage est enrichi avec au moins un élément fondant : B, de sorte que chaque grain de poudre comprend ledit au moins un élément fondant réparti parmi les autres éléments du superalliage, et en ce que ce superalliage est composé de, en pourcentages en poids :

- 14 à 24% de Co ;
- 8,2 à 20% de Cr ;
- 0 à 4,7% de Mo ;
- 2,25 à 8% de Al ;
- 0 à 3,1% de Ti ;
- 0 à 3,3% de Si ;
- 0 à 4,5% de Ta;
- 0 à 0,6% d'Y;
- 0,4 à 1,3% de B; et

- un solde en Ni.

2. Poudre de superalliage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le superalliage enrichi en élément fondant est composé de, en pourcentages en poids :

5

- 14 à 19,6% de Co ;
- 8,2 à 15,3% de Cr ;
- 2,6 à 4,7% de Mo ;
- 2,25 à 3,5% de Al ;
- 1,95 à 3,1% de Ti ;
- 0 à 2% de Si ;
- 0,4 à 1,3% de B ; et
- un solde en Ni.

10

3. Poudre de superalliage selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le superalliage enrichi en élément fondant est composé de, en pourcentages en poids:

15

- 16,4 à 19,6% de Co ;
- 8,2 à 12,8% de Cr ;
- 2,6 à 4,4% de Mo ;
- 2,25 à 3,3% de Al ;
- 1,95 à 2,9% de Ti ;
- 0,8 à 2% de Si ;
- 0,5 à 1,3% de B ; et
- un solde en Ni.

20

25

4. Poudre de superalliage selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le superalliage enrichi en élément fondant est composé de, en pourcentages en poids:

30

- 14 à 16% de Co ;
- 12 à 15,3% de Cr ;
- 3,35 à 4,7% de Mo ;
- 2,9 à 3,5% de Al ;
- 2,5 à 3,1% de Ti ;
- 0,4 à 1% de B ; et
- un solde en Ni.

35

5. Poudre de superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par atomisation d'un mélange liquide composé des éléments dudit superalliage et dudit au moins un élément fondant.

40

6. Utilisation d'une poudre de superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour la réalisation de pièces, en particulier de plaques, par frittage.

7. Utilisation d'une poudre de superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, mélangée à un ciment.

45

8. Utilisation d'une poudre de superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme constituant d'un mélange pour moulage par injection de poudres métalliques.

50 Claims

1. Superalloy powder, in which the superalloy is enriched with at least one fusing element: B, such that each grain of powder includes said at least one fusing element distributed among the other elements of the superalloy and in which the superalloy is composed of, in weight percent:

55

- 14 to 24% of Co;
- 8.2 to 20% of Cr;
- 0 to 4.7% of Mo;

- 2.25 to 8% of Al;
- 0 to 3.1% of Ti;
- 0 to 3.3% of Si;
- 0 to 4.5% of Ta;
- 0 to 0.6% of Y;
- 0.4 to 1.3% of B; and
- a remainder of Ni.

2. Superalloy powder according to claim 1, **characterised in that** said superalloy enriched with fusing element is composed of, in weight percent:

- 14 to 19.6% of Co;
- 8.2 to 15.3% of Cr;
- 2.6 to 4.7% of Mo;
- 2.25 to 3.5% of Al;
- 1.95 to 3.1% of Ti;
- 0 to 2% of Si;
- 0.4 to 1.3% of B; and
- a remainder of Ni.

3. Superalloy powder according to claim 2, **characterised in that** said superalloy enriched with fusing element is composed of, in weight percent:

- 16.4 to 19.6% of Co;
- 8.2 to 12.8% of Cr;
- 2.6 to 4.4% of Mo;
- 2.25 to 3.3% of Al;
- 1.95 to 2.9% of Ti;
- 0.8 to 2% of Si;
- 0.5 to 1.3% of B; and
- a remainder of Ni.

4. Superalloy powder according to claim 2, **characterised in that** said superalloy enriched with fusing element is composed of, in weight percent:

- 14 to 16% of Co;
- 12 to 15.3% of Cr;
- 3.35 to 4.7% of Mo;
- 2.9 to 3.5% of Al;
- 2.5 to 3.1% of Ti;
- 0.4 to 1% of B; and
- a remainder of Ni.

5. Superalloy powder according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** it is obtained by atomization of a liquid mixture including the elements of said superalloy and said at least one fusing element.

6. Use of a superalloy powder according to any one of claims 1 to 5, for the fabrication of components, in particular plates, by sintering.

7. Use of a superalloy powder according to any one of claims 1 to 5, mixed with a cement.

8. Use of a superalloy powder according to any one of claims 1 to 5, as a constituent of a mixture for injection moulding of metallic powders.

Patentansprüche

1. Superlegierungspulver, in welchem die Superlegierung mit wenigstens einem Schmelzmittelelement B derart an-

EP 1 728 586 B1

gereichert ist, daß jedes Pulverkörnchen das wenigstens eine Schmelzmittelelement verteilt unter anderen Elementen der Superlegierung umfaßt, und in welchem die Superlegierung in Gewichtsprozentanteilen besteht aus:

- 5 - 14 bis 24% Co,
 - 8,2 bis 20% Cr,
 - 0 bis 4,7% Mo,
 - 2,25 bis 8% Al,
 - 0 bis 3,1% Ti,
 - 0 bis 3,3% Si,
10 - 0 bis 4,5% Ta,
 - 0 bis 0,6% Y,
 - 0,4 bis 1,3% B und
 - einem Restbetrag an Ni.
- 15 2. Superlegierungspulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Superlegierung, die mit einem Schmelzmittelelement angereichert ist, in Gewichtsprozentanteilen besteht aus:
- 20 - 14 bis 19,6% Co,
 - 8,2 bis 15,3% Cr,
 - 2,6 bis 4,7% Mo,
 - 2,25 bis 3,5% Al,
 - 1,95 bis 3,1 % Ti,
 - 0 bis 2% Si,
 - 0,4 bis 1,3% B und
25 - einem Restbetrag an Ni.
3. Superlegierungspulver nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Superlegierung, die mit einem Schmelzmittelelement angereichert ist, in Gewichtsprozentanteilen besteht aus:
- 30 - 16,4 bis 19,6% Co,
 - 8,2 bis 12,8% Cr,
 - 2,6 bis 4,4% Mo,
 - 2,25 bis 3,3% Al,
 - 1,95 bis 2,9% Ti,
35 - 0,8 bis 2% Si,
 - 0,5 bis 1,3% B und
 - einem Restbetrag an Ni.
4. Superlegierungspulver nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Superlegierung, die mit einem Schmelzmittelelement angereichert ist, in Gewichtsprozentanteilen besteht aus:
- 40 - 14 bis 16% Co,
 - 12 bis 15,3% Cr,
 - 3,35 bis 4,7% Mo,
45 - 2,9 bis 3,5% Al,
 - 2,5 bis 3,1% Ti,
 - 0,4 bis 1% B und
 - einem Restbetrag an Ni.
- 50 5. Superlegierungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es durch Zerstäuben eines Flüssiggemischs der Elemente der Superlegierung und des wenigstens einen Schmelzmittelelements erhalten wird.
6. Verwendung eines Superlegierungspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Teilen, insbesondere Platten, durch Sintern.
- 55 7. Verwendung eines Superlegierungspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, beigemischt zu einem Zement.

EP 1 728 586 B1

8. Verwendung eines Superlegierungspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Bestandteil eines Gemischs zum Metallpulver-Spritzgießen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

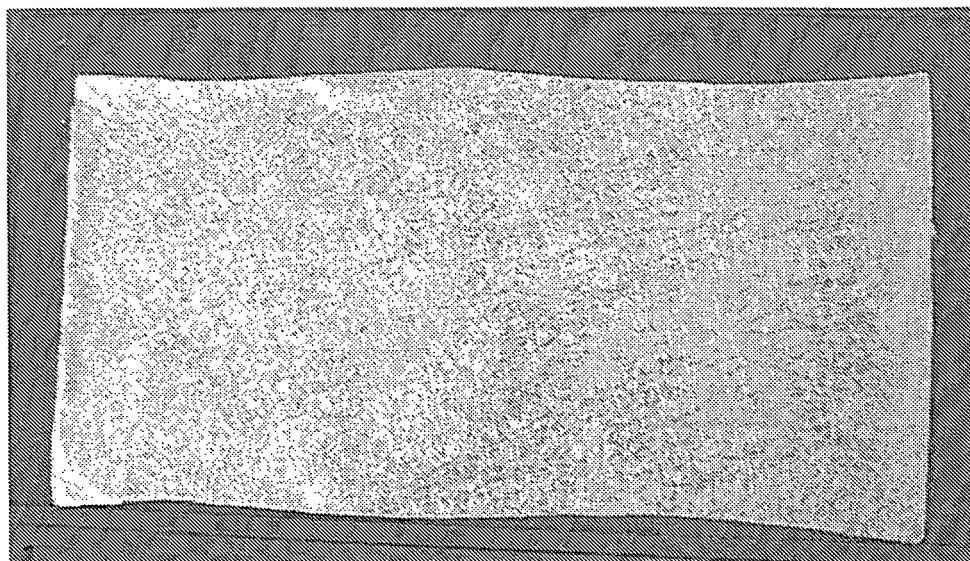


FIG.1
ART ANTERIEUR

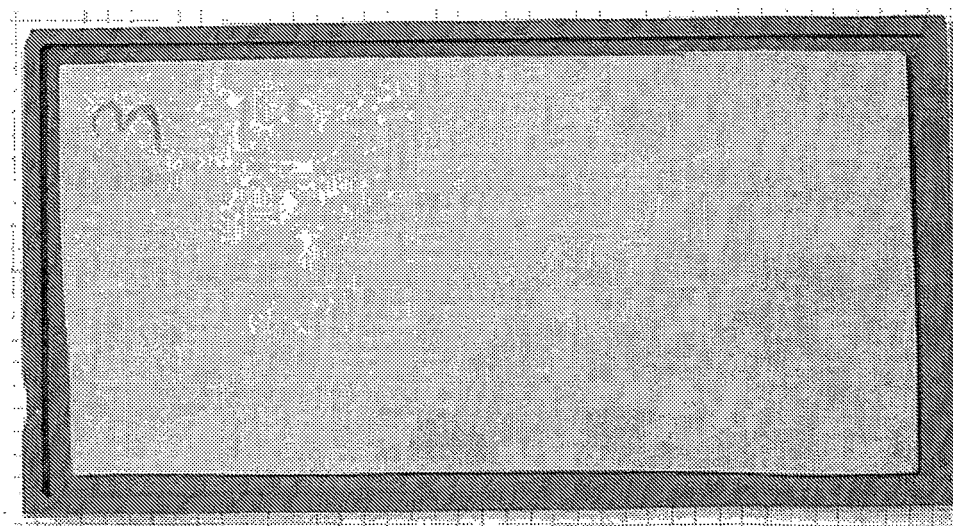


FIG.2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2822741 [0002] [0007] [0011]
- US 4008844 A [0004]