

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400262.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 19/05**

㉔ Date de dépôt: **05.02.87**

③① Priorité: **06.02.86 FR 8601604**

④③ Date de publication de la demande:
16.09.87 Bulletin 87/38

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT SE

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION,
"S.N.E.C.M.A."
2 Boulevard Victor
F-75015 Paris (FR)**

**ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE
DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCESSUS
INDUSTRIELS (ARMINES)
60, Boulevard Saint-Michel
F-75272 Paris Cédex 06 (FR)**

**IMPHY S.A.
Immeuble Elysées La Défense 19 Le Parvis
F-92072 ParisLa Défense (FR)**

**Office National d'Etudes et de Recherches
Aérospatiales (O.N.E.R.A.)
29 Avenue de la Division Leclerc
F-92320 Châtillon-sous-Bagneux (FR)**

⑦② Inventeur: **Ducrocq, Christian
Résidence Parc de Bellevue rue Eugénie Bat C
F-95150 Taverny (FR)**

**Lestrat, Didier Pierre Albert
16, rue des Francs Bourgeois
F-91450 Soisy sur Seine (FR)**

**Paintendre, Bernard
Résidence du Butard - Bât. F 21, avenue des Puits
F-78170 La Celle Saint Cloud (FR)**

**Davidson, James Henry
Les 4 Cheminées
F-58640 Varennes Vauzelles (FR)**

**Marty, Michel
9, rue Anatole France
F-78530 Buc (FR)**

**Walder, André
20, allée Bertrand Dauvin
F-94240 L'Hay Les Roses (FR)**

⑦④ Mandataire: **Moinat, François
S.N.E.C.M.A. Service des Brevets Boîte Postale 81
F-91003 Evry Cedex (FR)**

⑤④ **Superalliage à matrice à base de nickel notamment élaboré en métallurgie des poudres et disque de turbomachine constitué en cet alliage.**

⑤⑦ **Superalliage à matrice à base de nickel présentant de bonne propriétés mécaniques à chaud de tenue en traction, en fluage, en fatigue oligocyclique et de résistance à la fissuration, dont la composition chimique, en pourcentages pondéraux, appartient au domaine suivant : Cr 11 à 13 ; Co 8 à 17 ; Mo 6 à 8 ; Nb inférieur ou égal à 1,5 ; Ti 4 à 5 ; Al 4 à 5 ; Hf inférieur ou égal à 1 ; C, B, Zr chacun inférieur ou égal à 500 ppm ; Ni complément à 100. Cet alliage peut être élaboré avantageusement par métallurgie des poudres et appliqué à la fabrication de disques de turbomachine.**

Description

SUPERALLIAGE A MATRICE A BASE DE NICKEL NOTAMMENT ELABORE EN METALLURGIE DES
POUDRES ET DISQUE DE TURBOMACHINE CONSTITUE EN CET ALLIAGE

La présente invention a pour objet des compositions de superalliages base nickel, plus particulièrement destinées à la fabrication de disques de turbomachines, dont l'utilisation peut-être étendue jusqu'à 750°C de manière à répondre à l'évolution des cycles thermodynamiques des turbomachines à très hauts rendement et puissance spécifique. Ces disques nécessitent l'emploi de matériaux de densité modérée présentant un ensemble particulier de propriétés mécaniques à chaud telles que :

- tenue en traction jusqu'à 750°C : limite d'élasticité et allongement,
- tenue en fluage jusqu'à 750°C : résistance élevée et absence de sensibilité à l'entaille,
- tenue en fatigue oligocyclique,
- vitesses de propagation de fissure aussi faible que possible même compte tenu des effets de l'environnement et des temps de maintien prolongés sous charge dont on sait qu'ils deviennent critiques dans la plage de température visée ; l'importance de cette propriété est attestée par l'introduction d'exigences de tolérance au dommage comme, par exemple, dans l'édition de Novembre 1984 de la norme MIL-STD-17-83 de l'USAF.

Les matériaux élaborés par métallurgie des poudres sont aujourd'hui les plus aptes à répondre à ces exigences techniques et dans l'état actuel de l'art on utilise :

- soit des matériaux qui présentent une bonne résistance à la fissuration avec une faible sensibilité à l'environnement mais dont la limite d'élasticité et la résistance au fluage sont insuffisantes à haute température ; US 3.147.155 fournit des exemples de compositions de superalliages de ce type (voir alliage A au tableau 1 ci-après).
- soit des matériaux qui présentent une limite d'élasticité élevée mais dont la sensibilité à l'entaille en fluage, la tenue à la fissuration et la sensibilité à l'environnement ne sont pas satisfaisantes ; US 3.061.426 et FR-A 2.244.827 fournissent également des exemples de compositions de superalliages de ce type (voir alliages R et I au tableau 1 qui figure plus loin.)

Quelques exemples de ces compositions d'alliages connus sont donnés dans le tableau 1.

L'amélioration de certaines propriétés mécaniques (résistance à la fissuration par exemple) peut être obtenue en réalisant des microstructures particulières (gros grains, structure collier). Ces améliorations se font toutefois au détriment d'autres caractéristiques (limite élastique par exemple) et l'objet de la présente invention est de parvenir à un ensemble optimal des propriétés citées ci-dessus par de nouvelles compositions d'alliages.

La présente invention se rapporte à une nouvelle famille de superalliages base nickel présentant les propriétés notées ci-dessus, caractérisés en ce que la composition chimique en pourcentages pondéraux, appartient au domaine suivant :

	Cr	Co	Mo	Nb	Ti	Al	Hf	C	B	Zr
% poids	11-13	8-17	6-8	≤ 1,5	4-5	4-5	≤ 1	≤ 500	≤ 500	≤ 500
								ppm	ppm	ppm

le reste étant essentiellement du nickel.

Avantageusement des teneurs préférentielles ci-après sont retenues :

Co : 14 à 17 %

C : 0 à 200 ppm

B : 0 à 200 ppm.

Deux exemples d'alliages appartenant à la présente invention sont donnés ci-dessous (N 14 et N 16) :

% poids	Cr	Co	Mo	Nb	Ti	Al	Hf	C ppm	B ppm	Zr ppm
N 14	11,9	15,8	6	1,4	4	4,3	0,32	150	150	500
N 16	12	15,7	6,8	0	4,35	4,35	0,48	150	150	300

Avantageusement, ces superalliages selon l'invention sont susceptibles d'être mis en oeuvre par des techniques de métallurgie des poudres et les disques de turbomachine en constituent une application intéressante.

Les superalliages base nickel présentent généralement une structure essentiellement biphasée avec :

- une phase γ de Ni, Co durcie principalement par des éléments en solution solide (W, Cr, Mo)
- une phase durcissante γ' du type A_3B dans laquelle A est principalement formée de Ni, Co, Cr et B de Al, Ti, Nb, Ta, Hf, V, Ta.

L'obtention des propriétés mécaniques visées est réalisée en intervenant respectivement sur les deux modes de durcissement ce qui conduit à spécifier d'une part les teneurs en Al, Ti, Nb, Hf, V, Ta et d'autre part en W, Mo, et Cr.

L'invention sera mieux comprise et les avantages précisés à l'aide de la description qui va suivre de la justification des principaux choix et des exemples de réalisation, en référence à la figure unique qui montre l'influence du rapport Mo/W sur les durées de vie en fluage rupture.

Spécification en Nb, Al, Ti, Hf et V :

Il est connu que l'introduction de Nb et de Ta contribue fortement à l'augmentation de la limite d'élasticité et de la tenue en fluage lisse, mais le tableau 2 ci-après montre que cet effet bénéfique est acquis au détriment de la sensibilité à l'entaille et de la résistance à la fissuration en fatigue-fluage à partir de 650°C (voir en particulier les exemples d'alliages R et N 13 pour l'influence de Nb et les exemples d'alliages NA10 et NA9 pour l'influence de Ta).

Le tantale a de plus, vis à vis du niobium, l'inconvénient d'augmenter plus fortement la densité. Pour ces raisons, les alliages de la présente invention ne renferment pas de Ta et sont limités à 1,5 % de Nb.

Du fait de cette limitation il est nécessaire, pour obtenir des propriétés dans le domaine de température visée, de disposer d'une fraction volumique de γ' d'au moins 50 %, acquise par adjonction d'Al et de Ti qui n'entraîne pas les inconvénients précédents. L'invention prévoit des teneurs en Al et Ti telles que leur rapport soit voisin de 1 car, s'il est connu que le Ti est un élément plus favorable que Al pour le durcissement de la phase γ' au delà de 650°C, il augmente très rapidement la température de remise en solution solide de cette phase, rendant la mise en oeuvre de l'alliage difficile. Pour cette même raison la somme des éléments Al + Ti est limitée à 10 % en poids.

Un durcissement complémentaire peut-être obtenu par l'addition de Hf, dans la limite de 1% pour des raisons de mise en oeuvre (diminution du solidus et accroissement du solvus γ').

De même, s'il est connu qu'un incrément de durcissement peut-être obtenu par addition de vanadium, il est constaté que les vitesses de fissuration en fatigue-fluage à 650°C sont alors excessives. Pour cette raison les alliages de la présente invention ne comportent pas de vanadium.

Spécifications en Mo, W et Cr

Compte tenu des limitations exposées ci-dessus, il est nécessaire de durcir fortement la phase en solution solide γ . Pour ce faire l'on utilise les éléments W et Mo qui sont connus comme durcisseurs efficaces de la matrice. Le durcissement par Mo est, dans la présente invention, préféré à celui par W car :

- le rapport de la concentration du Mo dans la phase γ à sa concentration dans la phase γ' est 2 à 3 fois plus élevé que le rapport correspondant pour le W,
- la figure 1 montre que la substitution du Mo au W diminue la sensibilité à l'entaille au fluage à 650°C pour une tenue en fluage sur éprouvette lisse légèrement inférieure. Sur la figure 1, t_R en ordonnées et en échelle logarithmique représente la durée de vie en heures, en fluage-rupture, à 650°C sous charge de 1000MPa et en abscisses sont reportées les teneurs en Mo et W en pourcentages atomiques; la courbe en trait plein représente les résultats de fluage, effectués sur éprouvette avec entaille et la courbe en trait tireté, des résultats en fluage sur éprouvette lisse.

- la pénalisation en densité est moindre avec l'élément Mo qu'avec W.

La présente invention préconise une teneur en Mo comprise entre 6 et 8 % en poids qui, comme le montre le tableau 2 (voir en particulier les exemples d'alliages selon l'invention N 14 et N 16), aboutit aux hautes

valeurs de résistance en traction et fluage, l'alliage conservant néanmoins des vitesses de fissuration en fatigue-fluage particulièrement basses.

Il est connu que l'addition de chrome est nécessaire pour la résistance à l'oxydation et participe au durcissement de l'alliage. Cependant, pour des teneurs en Al, Ti et Mo atteignant les niveaux préconisés par l'invention, les travaux qui ont abouti à l'invention ont montré qu'une concentration de chrome supérieure à 13 % en poids provoque une précipitation abondante de carbures intergranulaires qui entraîne une détérioration des propriétés de ductilité, sensibilité à l'entaille et fissuration, comme le montrent les résultats de l'alliage N 17 reportés sur le tableau 2 représenté plus loin.

Pour cette raison l'invention préconise une teneur en chrome comprise entre 11 et 13 % en poids.

Autres spécifications

Il est reconnu qu'une teneur d'au moins 8% en poids de cobalt est nécessaire pour la résistance au fluage. Cet élément abaisse par ailleurs la température de solvus de la phase γ' et, en raison des fortes valeurs de Al et de Ti de la présente invention une teneur en cobalt d'au moins 14 % en poids est retenue par l'invention de façon à faciliter la mise en oeuvre du matériau. Cette teneur doit être limitée en oeuvre du matériau. Cette teneur doit être limitée supérieurement à 17% pour maintenir une fraction volumique de γ' suffisante aux températures d'emploi considérées.

Le bore et le carbone sont des éléments connus pouvant améliorer la résistance au fluage, mais compte tenu des teneurs en chrome et en molybdène de l'invention, et afin d'éviter la formation excessive de carbures et borures, l'invention limite leur concentration pondérale à 500 ppm.

Le zirconium peut-être utile pour fixer d'éventuelles traces fragilisantes de soufre, mais l'invention limite cependant sa teneur à 500 ppm en poids pour éviter la formation de phases à bas point de fusion.

D'autres éléments tels que Mg, Ca, Si, Y etc... souvent utilisés pour l'élaboration de l'alliage, peuvent rester présents au niveau de traces sans nuire aux propriétés des alliages selon l'invention.

A titre d'exemple, il a été étudié plus particulièrement deux alliages (exemples N14 et N16) de la famille conformes à l'invention. Leur composition est donnée dans le tableau 1 ci-après où les teneurs de chaque élément sont exprimées en concentration pondérale.

/TABLEAU 1/

	Cr %	Co %	Mo %	W %	Al %	Ti %	Nb %	Ta %	Hf %	V %	C enppm	B enppm	Zr en ppm	Ni
A	14,6	16,6	5,0	-	4,0	3,5	-	-	-	-	280	280	600	reste
R	12,7	8,0	3,6	3,2	3,5	2,5	3,4	-	-	-	240	75	500	reste
I	12,1	18,7	3,2	-	5,3	4,7	-	-	-	0,8	900	200	600	reste
M	12,5	17,3	3,2	-	5,1	4,7	1,7	-	1	-	250	-	-	reste
N 13	13,4	8,1	5,3	-	3,8	1,8	5,8	-	0,19	-	120	145	480	reste
N 17	15,7	15,9	5,5	-	4,4	4,4	0,85	-	0,51	-	100	145	550	reste
NA4B	9,9	10,4	5,0	-	4,1	2,1	6,0	-	-	-	180	90	500	reste
NA10	9,6	10,0	4,8	-	3,8	1,9	2,9	6,1	-	-	140	90	500	reste
NA 9	9,5	10,0	4,6	-	3,9	2,0	-	11,5	-	-	140	100	500	reste
NC 1	9,4	10,0	-	9,1	3,9	1,9	6,1	-	-	-	200	100	550	reste
N 14	11,9	15,8	6,0	-	4,3	4,0	1,4	-	0,32	-	90	130	510	reste
N 16	12,0	15,8	6,8	-	4,3	4,3	-	-	0,97	-	100	130	520	reste

Pour chaque nuance d'alliage, des essais mécaniques ont été réalisés d'une part sur des éprouvettes dont l'élaboration conduit à une structure à gros grains (supérieurs ou égaux à 50µm) ou à "collier" et d'autre part

sur des éprouvettes dont l'élaboration conduit à une structure à petits grains (inférieurs ou égaux à $10\mu\text{m}$). Chaque éprouvette élaborée est soumise à une séquence de traitements thermiques avant essai de manière à optimiser les propriétés de l'alliages.

Ces essais de caractérisation comportent :

- 5 - des essais en traction pour lesquels sont notés les limites élastiques $R_{0,2}$ en MPa à 650°C et à 750°C et les allongements $A\%$ à 750°C ,
- des essais de fluage à 750°C à l'air sous charge de 600 MPa pour lesquels sont notés les temps à rupture sur éprouvette lisse t_{RL} en heures et le rapport τ entre le temps à rupture sur éprouvette entaillée / temps à rupture sur éprouvette lisse.
- 10 - des essais de fissuration cycliques à 650°C à l'air pour lesquels sont notées les valeurs de vitesse de fissuration da/dN :
avec amplitude de facteur d'intensité de contrainte
 $\Delta K = 30 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$ et $\Delta K = 60 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$
temps de maintien sous charge de traction maximale $t_m = 300\text{s}$
- 15 Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau 2 ci-après qui regroupe également les résultats comparatifs obtenus avec des alliages connus de l'état de la technique dont les compositions correspondantes sont également données dans le tableau 1 ci-dessus.
Ces résultats sont obtenus en appliquant sur éprouvettes d'essai une vitesse de refroidissement de 100°C par minute après remise en solution de la phase γ' . Cette vitesse correspond à une vitesse de refroidissement à coeur de pièces susceptibles d'être réalisées en un alliage conforme à l'invention.
- 20 Ces résultats montrent que les superalliages de l'invention permettent de parvenir à l'ensemble optimal recherché des propriétés mécaniques à chaud conciliant de bons résultats en résistance à la fissuration avec de bons résultats également en traction et en fluage jusqu'à 750°C .

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU 2

SUPERALLIAGE	STRUCTURE A GROS GRAINS ($\geq 50 \mu\text{m}$ ou collier)				STRUCTURE A PETITS GRAINS ($\leq 10 \mu\text{m}$)			
	TRACTION	FLUAGE	IFISSURATION	IFISSURATION	TRACTION	FLUAGE	IFISSURATION	IFISSURATION
	R 0,2 R 0,21 A & 1750°C	600 MPa	da/dN	da/dN	R 0,2 R 0,21 A & 1750°C	600 MPa	da/dN	da/dN
	1650°C/1750°C/1750°C	t RL	τ	avec $t_m = 300\text{s}$	650°C/1750°C/1750°C	t RL	τ	$\Delta k = 30$ $\Delta k = 60$
A	910	21	44	> 6	1022	960	13	25
R	1060	9	64	0,6	1125	1023	2	17
I					1038	960	10	12
M					1010	975	-	-
N13	1086	12	80	0,4	1198	1060	4	7,2
N14	985	16	45	2,5	1050	1025	15	93
N16	997	11	70	2,0	1037	985	16	27
N17	1115	6	13	1,0				
NA 4 B	1102	10,5	97	0,2				
NA 10	1093	10,5	130	0,3				
NA 9	1068	9,6	133	0,07				
NC 1	1150	9,2	231	$< 0,01$				

La mise en oeuvre des superalliages conformes à l'invention peut faire appel à tout procédé comme évitant l'apparition de ségrégations majeures du genre de celles qui apparaissent lorsque de tels alliages sont mis en

oeuvre selon des procédés de fonderie classiques. Ainsi l'élaboration des superalliages selon l'invention peut notamment être obtenue par les techniques connues de métallurgie des poudres et des pièces réalisées en ces alliages telles que des disques de rotor de turbomachine peuvent par exemple être fabriquées par des procédés connus de compaction isostatique à chaud.

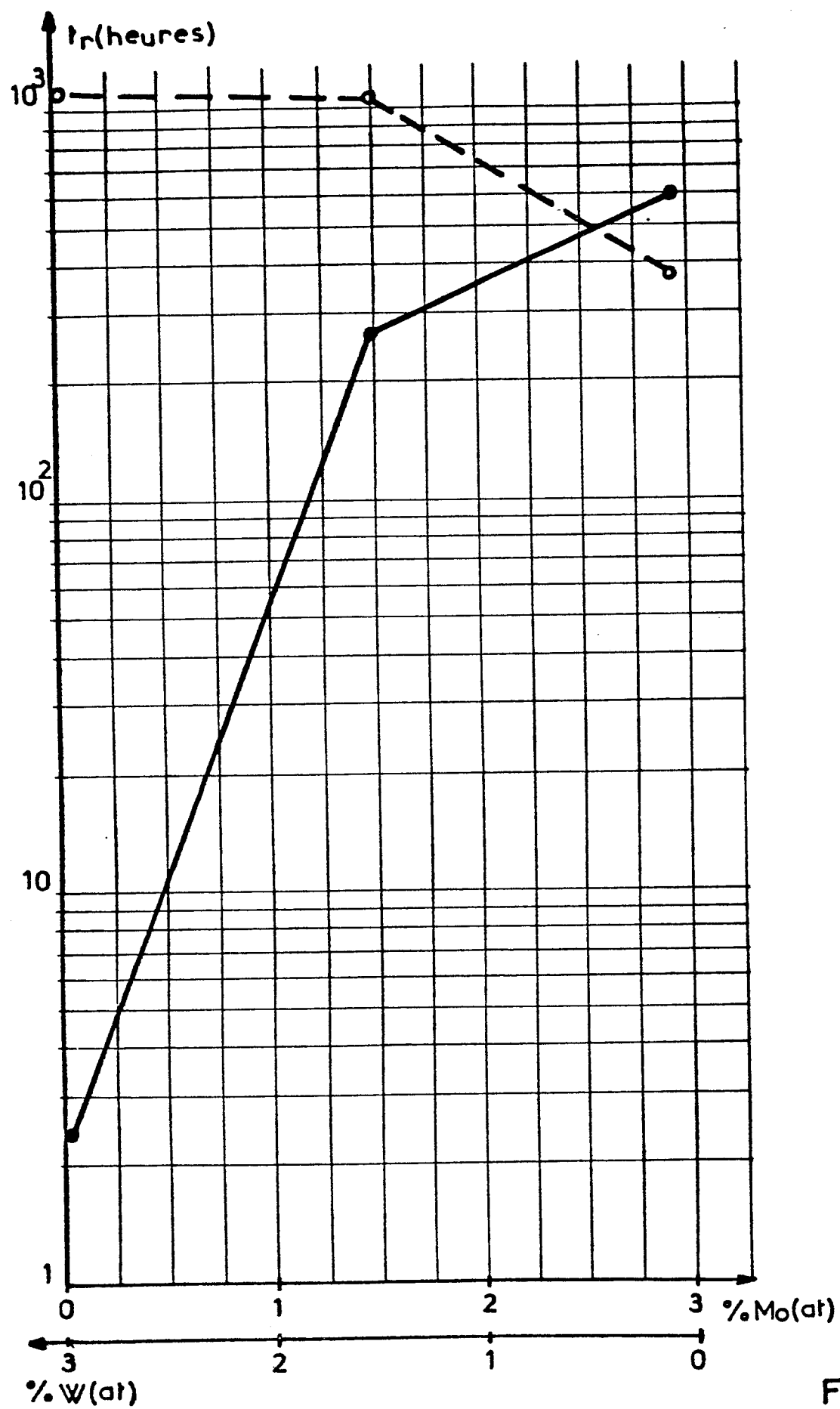
5

Revendications

- 10 1 - Superalliage à matrice à base de nickel présentant de bonnes propriétés mécaniques à chaud de tenue en traction, en fluage, en fatigue oligocyclique et de résistance à la fissuration, caractérisé en ce que la composition chimique en pourcentages pondéraux appartient au domaine suivant :
- Cr 11 à 13
Co 8 à 17
- 15 Mo 6 à 8
Nb inférieur ou égal à 1,5
Ti 4 à 5
Al 4 à 5
Hf inférieur ou égal à 1
- 20 C, B, Zr chacun inférieur ou égal à 500 ppm
Ni complément à 100
- 2 - Superalliage à matrice à base de nickel selon la revendication 1 caractérisé par les teneurs particulières ci-après, en pourcentages pondéraux :
- Co 14 à 17
- 25 C 0 à 200 ppm
B 0 à 200 ppm
- 3 - Superalliage à matrice à base de nickel selon la revendication 2 caractérisé par la composition chimique suivante, en pourcentages pondéraux :
- Cr 11,9
- 30 Co 15,8
Mo 6
Nb 1,4
Ti 4
Al 4,3
- 35 Hf 0,32
C 150 ppm
B 150 ppm
Zr 500 ppm
Ni complément à 100
- 40 4 - Superalliage à matrice à base de nickel selon la revendication 2 caractérisé par la composition chimique suivante, en pourcentages pondéraux :
- Cr 12
Co 15,7
Mo 6,8
- 45 Nb 0
Ti 4,35
Al 4,35
Hf 0,48
C 150 ppm
B 150 ppm
- 50 Zr 300 ppm
Ni Complément à 100
- 5 - Superalliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est élaboré à l'aide de techniques de mise en oeuvre à partir de poudres.
- 55 6 - Disque de rotor de turbomachine caractérisé en ce qu'il est constitué en superalliage à matrice à base de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 7 - Disque de rotor de turbomachine selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'élaboration du superalliage à matrice à base de nickel le constituant est effectuée à l'aide de techniques mettant en oeuvre des poudres.

60

65

FIG. 1



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	GB-A-1 318 267 (UNITED AIRCRAFT CORP.) * Revendications 1,2; page 3, lignes 63-73; page 4, alliages 5,6 *	1,3,4	C 22 C 19/05
A	--- DE-A-2 834 222 (MTU MOTOREN-UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GmbH) * Revendications 1,4,5 *	1,6,7	
A	--- GB-A- 733 489 (MOND NICKEL CO.) * Revendications 1-4,6; page 3, lignes 42-49; page 1, ligne 87 - page 2, ligne 27; figure 2 *	1	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 22 C 19/05
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-05-1987	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	