

(19)



(11)

EP 2 467 505 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
19.06.2013 Bulletin 2013/25

(51) Int Cl.:
C22C 1/02 (2006.01) **C22C 19/05** (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10762740.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2010/051748

(22) Date de dépôt: **20.08.2010**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/020976 (24.02.2011 Gazette 2011/08)

(54) **SUPERALLIAGE BASE NICKEL ET PIÈCES RÉALISÉES EN CE SUPERALLIAGE**

NICKELBASIS-SUPERLEGIERUNGEN UND GEGENSTÄNDE

NICKEL-BASED SUPERALLOY AND ARTICLES MADE FROM SAID ALLOY

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **20.08.2009 FR 0955714**
07.05.2010 FR 1053607

(43) Date de publication de la demande:
27.06.2012 Bulletin 2012/26

(73) Titulaire: **Aubert&Duval**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **DEVAUX, Alexandre**
F-63460 Combronde (FR)
• **HERITIER, Philippe**
F-63100 Clermont-Ferrand (FR)

(74) Mandataire: **Blot, Philippe Robert Emile**
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 0 361 524 EP-A1- 0 803 585
WO-A1-95/18875 WO-A1-03/097888

EP 2 467 505 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 concerne le domaine des superalliages à base nickel, destinés notamment à la fabrication de pièces pour turbines terrestres ou aéronautiques, par exemple des disques de turbines.

[0002] L'amélioration des performances des turbines réclame des alliages de plus en plus performants aux hautes températures. Ils doivent notamment être capables de supporter des températures de fonctionnement de l'ordre de 700°C.

[0003] Dans ce but, on a développé des superalliages permettant de garantir de hautes propriétés mécaniques à ces températures (résistance à la traction, résistance au fluage et à l'oxydation, tenue à la propagation de fissures) pour les applications précitées, tout en préservant une bonne stabilité microstructurale procurant une durée de vie élevée aux pièces ainsi fabriquées.

[0004] Les alliages connus pouvant répondre à ce cahier des charges sont généralement très chargés en éléments favorisant la présence de la phase gamma' Ni₃(Al, Ti), dont la proportion est souvent supérieure à 45% de la structure. Cela rend ces alliages impossibles à mettre en oeuvre avec des résultats satisfaisants par la voie conventionnelle (voie lingot) où la coulée d'un lingot à partir de métal liquide est suivie par une série de traitements de mise en forme et de traitements thermiques. Ces alliages ne peuvent être obtenus que par métallurgie des poudres, avec l'inconvénient majeur d'un coût d'obtention très élevé.

[0005] Pour diminuer les coûts d'obtention, il a été développé des alliages autorisant une mise en oeuvre par voie conventionnelle. Il s'agit notamment du superalliage base nickel connu sous la dénomination UDIMET 720, tel que décrit notamment dans les documents US-A-3 667 938 et US-A-4 083 734. Ce superalliage a typiquement la composition, décrite en pourcentages pondéraux :

- traces ≤ Fe ≤ 0,5% ;
- 12% ≤ Cr ≤ 20% ;
- 13% ≤ Co ≤ 19% ;
- 2% ≤ Mo ≤ 3,5% ;
- 0,5% ≤ W ≤ 2,5% ;
- 1,3% ≤ Al ≤ 3% ;
- 4,75% ≤ Ti ≤ 7% ;
- 0,005% ≤ C ≤ 0,045% pour les versions à bas carbone, la teneur en carbone pouvant monter à 0,15% pour les versions à haut carbone ;
- 0,005% ≤ B ≤ 0,03% ;
- traces ≤ Mn ≤ 0,75% ;
- 0,01% ≤ Zr ≤ 0,08% ;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

[0006] Il a été également mis au point l'alliage connu sous la dénomination TMW 4 dont une composition possible en pourcentages pondéraux est typiquement :

- Cr = 15% ;
- Co = 26,2% ;
- Mo = 2,75% ;
- W = 1,25% ;
- Al = 1,9% ;
- Ti = 6% ;
- C = 0,015% ;
- B = 0,015% ;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

[0007] Les superalliages du type UDIMET 720 ou TMW4 permettent d'atteindre en partie les objectifs visés. A hautes températures ils conservent, en effet, de bonnes propriétés mécaniques, du fait de leurs fortes teneurs en Co, et ces alliages peuvent être obtenus par voie conventionnelle à partir d'un lingot, donc de façon moins onéreuse que par métallurgie des poudres.

[0008] Cependant, ils présentent encore un coût élevé en raison, justement, de leur teneur importante en Co qui est généralement comprise entre 12 et 27 %. De plus, ils restent difficiles à mettre en oeuvre par voie lingot conventionnelle, du fait d'une faible aptitude au forgeage due, notamment, à une fraction volumique de phase gamma' qui reste importante (environ 45%). En effet, à cause de la fraction volumique de phase gamma' importante, les plages de température dans lesquelles un forgeage est possible sans risque de former des criques sont étroites, et elles imposent d'effectuer des

remises au four fréquentes pour maintenir en permanence une température convenable pendant le forgeage. Par ailleurs, pour ces alliages le forgeage en supersolvus gamma' (c'est-à-dire au-dessus de la température de solvus gamma' et donc à une température à laquelle la phase gamma' est mise en solution,) est impossible, car il y aurait un risque d'apparition de criques. Ces alliages ne peuvent être forgés qu'en subsolvus (donc à une température inférieure au solvus gamma'), ce qui conduit à des structures hétérogènes comprenant des fuseaux de phase gamma' et entraînant des défauts de perméabilité lors des contrôles non destructifs aux ultrasons. Pour ces alliages le procédé de forgeage est donc délicat, difficile à maîtriser et coûteux.

[0009] Pour réduire les coûts d'obtention, on a développé de nouveaux superalliages de nickel autorisant les applications précitées à des températures d'emploi voisines de 700°C. Un alliage de ce type connu sous la dénomination « 718 PLUS », qui est décrit dans le document WO-A-03/097888 a typiquement la composition suivante en pourcentages pondéraux :

- traces $\leq$ Fe $\leq$ 14% ;
- 12% $\leq$ Cr $\leq$ 20% ;
- 5% $\leq$ Co $\leq$ 12% ;
- traces $\leq$ Mo $\leq$ 4% ;
- traces $\leq$ W $\leq$ 6% ;
- 0,6% $\leq$ Al $\leq$ 2,6% ;
- 0,4% $\leq$ Ti $\leq$ 1,4% ;
- 4% $\leq$ Nb $\leq$ 8% ;
- traces $\leq$ C $\leq$ 0,1 % ;
- 0,003% $\leq$ P $\leq$ 0,03% ;
- 0,003% $\leq$ B $\leq$ 0,015% ;

le reste étant du nickel et des impuretés résultant de l'élaboration.

[0010] Pour diminuer les coûts d'obtention dus aux matières premières (éléments d'alliage) utilisées, par rapport aux alliages antérieurs précités, le 718 PLUS a une teneur en Co moins importante. Par ailleurs pour diminuer les coûts d'obtention dus au traitement thermomécanique, la forgeabilité de cet alliage a été améliorée en diminuant considérablement la fraction volumique de la phase gamma'. L'abaissement de la fraction volumique de phase gamma' s'est, cependant, faite au détriment des propriétés mécaniques à chaud et des performances des pièces en général, qui, de fait, sont nettement inférieures à celles des alliages précédemment mentionnés.

[0011] Dans le domaine des turbines terrestres ou aéronautiques, l'emploi de l'alliage 718 PLUS est donc limité à certaines applications dont les exigences en termes de sollicitations thermo-mécaniques sont moins critiques.

[0012] Par ailleurs, l'alliage 718 PLUS possède une teneur élevée en Nb (comprise entre 4 et 8 %), qui est néfaste pour son homogénéité chimique lors de l'élaboration. En effet, le Nb est un élément qui conduit à des ségrégations importantes à l'issue de la solidification. Ces ségrégations peuvent conduire à la formation de défauts d'élaboration (taches blanches). Seules des fenêtres de vitesses de refusion étroites et précises lors de l'élaboration du lingot permettent de réduire ces défauts. L'élaboration du 718 PLUS implique donc un procédé qui est complexe et difficile à maîtriser. Des teneurs élevées en Nb dans les superalliages sont également connues pour être assez néfastes à la propagation de fissures à haute température.

[0013] Le document EP 0 803 585 A1 divulgue un superalliage à base de Ni, destiné notamment à la fabrication de pièces pour turbines, par exemple des disques de turbines.

[0014] Le but de l'invention est de proposer un alliage ayant un faible coût d'obtention, c'est-à-dire avec un coût en éléments d'alliage moins important que celui d'alliages du type de l'UDIMET 720, et dont l'aptitude au forgeage serait accrue par rapport à des alliages du type de l'UDIMET 720, et ce tout en présentant à hautes températures (700°C) des propriétés mécaniques élevées, c'est à dire supérieures à celles du 718 PLUS. Autrement dit, on vise à proposer un alliage dont la composition permettrait d'obtenir un compromis entre des propriétés mécaniques à chaud élevées et un coût d'obtention acceptable pour les applications précitées. Cet alliage devrait également pouvoir être obtenu dans des conditions d'élaboration et de forgeage pas trop contraignantes pour fiabiliser cette obtention.

[0015] A cet effet, l'invention a pour objet un superalliage base nickel de composition suivante, les teneurs des divers éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux :

- 1,3 % $\leq$ Al $\leq$ 2,8 % ;
- traces $\leq$ Co $\leq$ 11 % ;
- 14 % $\leq$ Cr $\leq$ 17 % ;
- traces $\leq$ Fe $\leq$ 12 % ;
- 2% $\leq$ Mo $\leq$ 5% ;
- 0,5% $\leq$ Nb+Ta $\leq$ 2,5% ;

EP 2 467 505 B1

- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{traces} \leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration,
et telle que la composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti\% at\%} + \text{Nb\% at\%} + \text{Ta\%at}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

[0016] De préférence sa composition satisfait à l'équation suivante dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$1 \leq (\text{Ti\% at\%} + \text{Nb\%at\%} + \text{Ta\%at}) / \text{Al\% at\%} \leq 1,3$$

[0017] De préférence, il contient en pourcentages pondéraux entre 3 et 12 % de Fe,

[0018] De préférence, sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 1\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{traces} \leq \text{C} \leq 0,1\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

[0019] De préférence, pour cet alliage, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

[0020] Mieux, la composition de l'alliage est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- $1,8\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;

- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;
- $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;
- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{traces} \leq \text{C} \leq 0,07\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

[0021] Dans certains cas pour cet alliage $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$

[0022] Dans certains cas pour cet alliage, $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

[0023] De préférence, ces superalliages comprennent une fraction de phase gamma' comprise entre 30 et 44% de préférence entre 32 et 42 % et le solvus de la phase gamma' du superalliage est inférieur à 1145°C

[0024] De préférence, la composition de l'alliage satisfait l'équation suivante, dans laquelle les teneurs des éléments sont calculées dans la matrice gamma à 700°C et sont exprimées en pourcentage atomique :

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo}$$

$$\text{at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

[0025] De préférence, la teneur en Cr (exprimée en pourcentage atomique) est, dans la matrice gamma à 700°C, supérieure à 24 at%.

[0026] De préférence, la teneur en Mo + W (exprimée en pourcentage atomique) est $\geq 2,8$ at% dans la matrice gamma.

[0027] L'invention a également pour objet une pièce en superalliage de nickel, caractérisée en ce que sa composition est du type précédent.

Il peut s'agir d'un composant de turbine à gaz aéronautique ou terrestre.

[0028] Comme on l'aura compris, l'invention repose sur un équilibre précis de la composition de l'alliage pour obtenir à la fois des propriétés mécaniques, une facilité de forgeage et de préférence un coût matière de l'alliage aussi modéré que possible, rendant l'alliage adapté à une production économique par la voie lingot classique de pièces pouvant fonctionner sous des sollicitations mécaniques et thermiques élevées, notamment dans les turbines terrestres et aéronautiques.

[0029] L'invention va à présent être décrite, en référence à la figure 1 annexée qui montre les forgeabilités respectives (représentées par la striction) mesurées sur des lingots refondus et homogénéisés, à des températures de 1000 à 1180°C, d'alliages selon l'invention et d'un alliage de référence de type UDIMET 720 auquel l'invention vise à se substituer.

[0030] Tout en offrant de bonnes propriétés mécaniques, l'alliage selon l'invention a de bonnes aptitudes au forgeage par des teneurs limitées en éléments générant de la phase gamma', et notamment en Nb, pour éviter également des problèmes de ségrégation lors de l'élaboration. Un alliage selon l'invention est par exemple forgeable dans le domaine du supersolvus de l'alliage ce qui permet d'assurer une meilleure homogénéité du métal et de réduire significativement les coûts liés au procédé de forgeage.

[0031] Comme on pourra le constater, un superalliage selon l'invention permet, en plus de la réduction des coûts associées aux matières premières, de réduire les coûts relatifs au procédés d'élaboration et aux procédés de traitement thermomécaniques (forgeage et matriçage) d'une pièce réalisée dans ce superalliage.

[0032] Les alliages obtenus selon cette invention le sont globalement à relativement faible coût, en tout cas à un coût plus faible que celui des alliages types UDIMET 720, et ce, tout en présentant à hautes températures des propriétés

mécaniques élevées c'est-à-dire supérieures à des alliages du type 718 PLUS.

[0033] L'abaissement de la teneur en Co en dessous de 11 % permet de diminuer considérablement le coût de l'alliage, le Co étant parmi les éléments d'alliage présents massivement dans l'invention, celui qui est le plus onéreux. Pour maintenir de bonnes propriétés mécaniques en fluage et en traction, l'abaissement de la teneur en Co est, d'une part,

compensé par un ajustement des teneurs en Ti, Nb, et Al formant la phase durcissante gamma' et, d'autre part, compensé par un ajustement des teneurs en W et Mo qui viennent durcir la matrice gamma de l'alliage.

[0034] Les inventeurs ont pu constater qu'un ajout de Fe en substitution partielle de la teneur en Co (par rapport à des alliages du type UDIMET 720 ou TMW-4) permettait aussi de réduire significativement le coût de l'alliage.

[0035] Les inventeurs ont pu constater qu'une teneur optimale de Co était comprise entre 7 et 11%, mieux 7 à 10%, pour atteindre un accroissement significatif des propriétés mécaniques telle que la résistance au fluage tout en maintenant un faible coût en matières premières, de préférence par l'ajout de 3 à 9% de Fe, mieux de 3,6 à 7%, dans la composition. Au-delà de 11 % de Co les inventeurs on pu constater que les performances de l'alliage n'étaient pas significativement améliorées.

[0036] Un alliage selon cette composition permet d'atteindre les propriétés mécaniques voisines des alliages les plus performants tels que ceux précités (UDIMET 720 et TMW-4) tout en gardant un faible coût d'obtention puisque, par exemple, il est possible d'atteindre facilement un coût de matières premières inférieur à 24 € / kg (coût voisin du 718 PLUS, voir les exemples ci-après). Pour déterminer le coût des matières premières constituant le métal liquide à partir duquel le lingot sera coulé et forgé, on a considéré, pour chaque élément, les coûts suivants au kg :

- Ni : 20 € / kg,
- Fe : 1 € / kg
- Cr: 14 € / kg,
- Co : 70 € / kg,
- Mo : 55 € / kg,
- W :30 € / kg,
- Al: 4 € / kg,
- Ti : 11 € / kg,
- Nb : 50 € / kg,
- Ta : 130 € / kg

[0037] Bien entendu, ces chiffres peuvent fortement varier dans le temps, et l'équation (1) qui va être présentée, par laquelle on a déterminé ce qui représenterait une optimisation de la composition de l'alliage en termes de coût des matières premières, n'a qu'une valeur indicative et ne constitue pas un paramètre devant être strictement respecté pour que l'alliage soit conforme à l'invention.

[0038] Le ratio visé de la somme des teneurs en Ti, Nb et Ta et de la teneur en Al permet d'assurer un durcissement par solution solide de la phase gamma' tout en évitant le risque d'apparition d'une phase aiguillée dans l'alliage qui pourrait altérer sa ductilité.

[0039] Une fraction minimale de phase gamma' (de préférence 30%, mieux 32%) est souhaitée pour obtenir une très bonne tenue en fluage et en traction à 700°C. La fraction et le solvus de la phase gamma' doivent être cependant, de préférence, respectivement inférieurs à 44% (mieux 42%) et à 1145°C pour que l'alliage conserve une bonne forgeabilité, et aussi pour que l'alliage puisse être en partie forgé dans le domaine supersolvus, c'est-à-dire à une température comprise entre le solvus gamma' et la température de début de fusion.

[0040] Les proportions des phases présentes dans l'alliage, telles que les fractions volumiques de phases gamma' et les concentrations molaires des phases TCP (dont la définition sera donnée plus loin), ont été déterminées, par les inventeurs et en fonction de la composition, en ayant recours à des diagrammes de phases obtenus par des calculs thermodynamiques (au moyen du logiciel THERMOCALC couramment utilisé par les métallurgistes).

[0041] Le paramètre Md, qui est habituellement utilisé comme indicateur de la stabilité des superalliages, doit être inférieur à 0,901 pour conférer à l'alliage selon l'invention une stabilité optimale. Dans le cadre de l'invention la composition peut donc être ajustée pour atteindre un $Md \leq 0,901$ sans nuire aux autres propriétés mécaniques de l'alliage. Au-delà de 0,901, l'alliage risque d'être instable, c'est à dire de donner lieu, au cours d'une utilisation prolongée à la précipitation de phases néfastes, telles que les phases sigma et mu qui fragilisent l'alliage.

[0042] Les conditions précitées sur la teneur en Mo + W dans la matrice gamma sont justifiées pour éviter la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu. Les phases sigma et mu lorsqu'elles se développent en quantité excessive, entraînent une réduction importante de la ductilité et de la résistance mécanique des alliages.

[0043] Il a également été observé que des teneurs excessives en Mo et W altèrent fortement la forgeabilité de l'alliage et réduisent considérablement le domaine de forgeabilité, c'est-à-dire le domaine de température où l'alliage tolère des déformations importantes pour la mise en forme à chaud. Ces éléments ont en outre des masses atomiques élevées, et leur présence se traduit par une augmentation notable de la masse volumique de l'alliage qui pour les applications

aéronautiques est un critère prépondérant.

[0044] La composition selon l'invention permet de maintenir une valeur de TCP (« Topologically close-packed » = phases topologiquement compactes telles que les phases mu + sigma dont la teneur est exprimée en pourcentage molaire de phase) inférieure à 6% à 700°C dans l'alliage. Cette valeur permet de confirmer que le superalliage selon l'invention possède une très bonne stabilité microstructurale aux hautes températures.

[0045] Les équations respectées obligatoirement ou optimalement par la composition de l'alliage selon l'invention sont :

(1) (optimalement) coût (€/kg) < 25 avec coût = 20 Ni% + Fe% + 14 Cr% + 70 Co% + 55 Mo% + 30 W% + 4 Al% + 11 Ti% + 50 Nb% + 130 Ta% en pourcentages pondéraux, avec les réserves exprimées plus haut sur la stricte validité de ce critère, dues aux variations inévitables du cours des éléments d'alliage).

(2) (optimalement) $Md = 0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901$, les teneurs (at%) en les divers éléments étant calculées dans la matrice gamma à 700°C (équation résultant de calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de modèles habituellement connus des métallurgistes travaillant dans le domaine des superalliages base nickel).

(3) (optimalement) $Cr \geq 24 \text{ at\%}$ dans la matrice gamma à 700°C pour optimiser la résistance à l'oxydation (optimisation résultant de calculs thermodynamiques).

(4) (obligatoirement) $0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$ pour assurer un durcissement de la phase γ' et limiter le risque d'apparition d'une phase aiguillée, et optimalement $1 \leq (\%Ti + \%Nb + \%Ta) / \%Al \leq 1,3$ pour un meilleur durcissement, et optimalement $0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,15$ pour éviter le risque d'apparition d'une phase aiguillée.

(5) (obligatoirement) $8 < Al \text{ at\%} + Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%} < 11$ pour assurer une fraction adéquate de phase gamma'.

(6) (optimalement) $30\% < \text{fraction } \gamma' < 45\%$ et solvus $\gamma' < 1145^\circ\text{C}$ (optimisation résultant de calculs thermodynamiques) ; mieux : $32\% < \text{fraction } \gamma' < 42\%$; c'est dans cet intervalle que l'on obtient le meilleur compromis entre d'une part, la tenue au fluage et la résistance à la traction, et, d'autre part, la forgeabilité ; la valeur optimale est d'environ 37 %.

(7) (optimalement) % molaire de phases TCP $\leq 6\%$ à 700°C pour assurer une bonne stabilité microstructurale aux hautes températures (optimisation résultant de calculs thermodynamiques).

(8) (optimalement) $Mo \text{ at\%} + W \text{ at\%}$ dans la phase gamma à 700°C $\geq 2,8$ pour assurer un bon durcissement de la matrice gamma (optimisation résultant de calculs thermodynamiques), mais sans dépasser des teneurs pondérales en Mo de 5% et en W de 4% pour éviter la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu.

[0046] On va à présent motiver en détail, élément par élément, les choix des teneurs selon l'invention.

Cobalt

[0047] La teneur en cobalt a été limitée à des teneurs inférieures à 11 %, mieux inférieures à 10%, pour des raisons économiques, dans la mesure où cet élément est un des plus onéreux de ceux entrant dans la composition de l'alliage (voir l'équation (1) où cet élément a la deuxième plus forte pondération après Ta). Avantagusement, une teneur minimale de 7% est souhaitée afin de conserver une très bonne tenue en fluage.

Fer

[0048] La substitution du nickel ou du cobalt par le fer présente l'avantage de réduire significativement le coût de l'alliage. L'ajout de fer favorise cependant la précipitation de la phase sigma nocive pour la ductilité et la sensibilité à l'entaille. La teneur en fer de l'alliage doit donc être ajustée de manière à obtenir une réduction de coût significative tout en garantissant un alliage très stable à haute température (équations (2), (7)). La teneur en Fe est, dans le cas général, comprise entre des traces et 12%, mais est de préférence comprise entre 3 et 12%, mieux entre 3 et 9%, mieux entre 3,6 et 7%.

Aluminium, Titane, Niobium, Tantale

[0049] Les teneurs pondérales de ces éléments sont de 1,3 à 2,8%, mieux 1,8 à 2,8% pour Al, 2,5 à 4,5%, mieux 2,8 à 4,2% pour Ti, 0,5 à 2,5%, mieux 0,5 à 2% pour la somme Ta + Nb.

[0050] Bien que la précipitation de la phase gamma' dans les alliages à base de nickel relève essentiellement de la présence d'aluminium en concentration suffisante, les éléments Ti, Nb et Ta, peuvent favoriser l'apparition de cette phase si ils sont présents dans l'alliage avec une concentration suffisante : les éléments aluminium, titane, niobium et tantale sont des éléments dits « gamma'-gènes ». Le domaine de stabilité de la phase gamma' (dont le solvus gamma' de l'alliage est représentatif) et la fraction de phase gamma' sont donc fonction de la somme des concentrations atomiques

at% en aluminium, titane, niobium et tantale. Ces éléments ont été ainsi ajustés de manière à obtenir, optimalement, une fraction de phase Y comprise entre 30% et 44%, mieux entre 32% et 42%, et un solvus de phase gamma' inférieur à 1145°C. Une fraction adéquate de phase gamma' dans les alliages de l'invention est obtenue avec une somme des teneurs en Al, Ti, Nb et Ta supérieure ou égale à 8 at% et inférieure ou égale à 11 at%. Une fraction minimale de phase gamma' est souhaitée pour obtenir une très bonne tenue en fluage et en traction à 700°C. La fraction et le solvus de la phase gamma' doivent être cependant, de préférence, inférieurs respectivement à 44% et à 1145°C pour que l'alliage conserve une bonne forgeabilité, et aussi puisse être en partie forgé dans le domaine supersolvus, c'est-à-dire à une température comprise entre le solvus gamma' et la température de début de fusion. Une fraction de phase γ' et une température de solvus excédant les limites supérieures précédemment citées rendraient plus difficile la mise en oeuvre de l'alliage par la voie lingot conventionnelle, ce qui risquerait d'atténuer l'un des avantages de l'invention.

[0051] Selon un aspect remarquablement avantageux de l'invention, les teneurs en aluminium, titane, niobium et tantale sont telles que le rapport entre la somme des teneurs en titane, niobium et tantale, et la teneur en aluminium, est supérieur ou égal à 0,7 et inférieur ou égal à 1,3. En effet, le durcissement en solution solide dans la phase gamma' apporté par Ti, Nb et Ta est d'autant plus élevé que le rapport $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%}$ est élevé. Un rapport supérieur ou égal à 1 sera préféré pour garantir un meilleur durcissement. Cependant, pour une même teneur en aluminium, des teneurs trop élevées en Ti, Nb ou Ta favorisent la précipitation de phases aiguillées de type eta (Ni_3Ti) ou delta ($\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$) qui ne sont pas souhaitées dans le cadre de l'invention : ces phases si elles sont présentes en quantités trop importantes, peuvent altérer la ductilité à chaud de l'alliage en précipitant sous forme d'aiguilles aux joints de grains. Le rapport $(\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%}$ ne doit donc, pas excéder 1,3, et de préférence 1,15 pour prévenir la précipitation de ces phases néfastes. Les teneurs en Nb et Ta sont, d'autre part, inférieures à la teneur en titane pour que la densité de l'alliage reste acceptable (inférieure à 8,35), en particulier pour ses applications aéronautiques. Il est également connu de l'homme du métier que des teneurs trop élevées en niobium sont néfastes à la résistance à la propagation de fissures à chaud (650-700°C°). Le niobium est, de préférence, présent dans une proportion plus importante que le tantale dans la mesure où le tantale présente un coût et une masse atomique plus élevées que le niobium. Les équations (1), (4) et (5) rendent compte de ces conditions.

Molybdène et Tungstène

[0052] La teneur en Mo doit être comprise entre 2 et 5% et la teneur en W entre 1 et 4%. Optimalement, la teneur en Mo est comprise entre 2 et 4% et la teneur en W comprise entre 1,5 et 3,5%.

[0053] Le molybdène et le tungstène apportent un fort durcissement de la matrice gamma par effet de solution solide. Les teneurs en Mo et W doivent être soigneusement ajustées pour obtenir un durcissement optimal sans provoquer la précipitation de composés intermétalliques fragiles de type sigma ou mu. Ces phases, lorsqu'elles se développent en quantité excessive, entraînent une réduction importante de la ductilité et de la résistance mécanique des alliages. Il a également été observé que des teneurs excessives en Mo et W altèrent fortement la forgeabilité de l'alliage et réduisent considérablement le domaine de forgeabilité, c'est-à-dire le domaine de température où l'alliage tolère des déformations importantes pour la mise en forme à chaud. Ces éléments ont, en outre, des masses atomiques élevées, et leur présence se traduit par une augmentation notable de la masse volumique de l'alliage, ce qui n'est pas souhaitable pour les applications aéronautiques notamment. Les équations (2), (7) et (8) rendent compte de ces conditions.

Chrome

[0054] Le chrome est indispensable à la tenue à l'oxydation et à la corrosion de l'alliage et joue ainsi un rôle essentiel pour la résistance de l'alliage aux effets de l'environnement à haute température. La teneur en chrome (14 à 17% en poids) des alliages de l'invention a été déterminée de manière à introduire une concentration minimale de 24 at% de Cr dans la phase gamma à 700°C, en tenant compte du fait qu'une teneur trop élevée en chrome favorise la précipitation de phases néfastes telles que la phase sigma et détériore donc la stabilité à chaud. Les équations (2), (3) et (7) rendent compte de ces conditions.

Bore, Zirconium, Carbone

[0055] La teneur en B est comprise entre 0,0030 et 0,030%. La teneur en Zr est comprise entre 0,01 et 0,06%. La teneur en C est comprise entre des traces et 0,1%, optimalement entre des traces et 0,07%.

[0056] Les éléments dits mineurs que sont le carbone, le bore et le zirconium forment des ségrégations aux joints de grains, par exemple sous forme de borures ou de carbures. Ils contribuent à accroître la résistance et la ductilité des alliages en piégeant des éléments nocifs comme le soufre et en modifiant la composition chimique au niveau des joints de grains. Leur absence serait préjudiciable. Toutefois, des teneurs excessives entraînent une réduction de la température de fusion et altèrent fortement la forgeabilité. Il faut donc les maintenir dans les limites qui ont été dites.

EP 2 467 505 B1

[0057] On va à présent décrire des exemples, testés en laboratoire, de mise en oeuvre de l'invention et les comparer à des exemples de référence. Les teneurs du tableau 1 sont indiquées en pourcentages pondéraux. Aucun de ces exemples ne contient de tantale dans des proportions notables, mais cet élément a un comportement comparable à celui du niobium, comme on l'a dit.

Tableau 1 : compositions des échantillons testés en laboratoire

	exemple	Al	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti	W	B	C	Zr	P
	Ref 1	1,4	9,0	18,0	10,2	2,8	5,6	reste	0,7	1,0	0,0052	0,002	-	0,009
	Ref 2	1,7	9,0	15,5	5,0	3,0	1,4	reste	3,9	2,5	0,0110	0,002	0,03	-
	Inv 3	2,2	9,0	15,5	5,1	3,0	1,3	reste	3,9	2,5	0,0110	0,003	0,03	-
	Ref 4	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	3,4	reste	2,4	2,5	0,0100	0,004	0,03	-
	Inv 5	2,1	11,0	15,0	11,0	2,5	1,0	reste	3,6	1,5	0,0100	0,040	0,03	-
	Inv 6	2,1	9,0	15,5	5,1	3,0	1,0	reste	3,6	2,5	0,0110	0,005	0,03	-
	Inv 7	2,1	6,1	15,5	3,1	3,4	1,0	reste	3,6	3,0	0,0120	0,011	0,03	-
	Inv 8	1,8	2,1	16,0	9,2	2,8	1,0	reste	3,3	2,5	0,0110	0,006	0,03	-
	Inv 9	2,3	9,1	15,0	3,1	3,1	1,2	reste	4,0	2,2	0,0110	0,007	0,03	-
	Inv 10	2,4	8	15,3	4	3	0,7	reste	3,3	3	0,0120	0,01	0,04	-

[0058] Les exemples 1 à 4 ont été élaborés par fusion VIM pour réaliser des lingots de 10 kg.

[0059] Les exemples 5 à 10 ont été élaborés par fusion VIM puis refusion VAR pour réaliser des lingots de 200 kg.

[0060] L'exemple de référence 1 correspond à un alliage 718 PLUS classique. L'exemple de référence 2 est hors de l'invention à cause d'un ratio $(Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} = 1,5$ donc supérieur à 1,3.

L'exemple de référence 4 est hors de l'invention à cause d'une teneur en Nb trop élevée qui correspond théoriquement à la teneur en Nb au-delà de laquelle la phase delta est susceptible d'apparaître.

[0061] Les exemples 5, 7, 8 et 9 correspondent à l'invention, quoique à des variantes non optimisées de celle-ci.

[0062] Les exemples 3, 6 et 10 correspondent à la version préférée de l'invention.

[0063] La composition optimale a été obtenue pour l'exemple 6. Par comparaison avec cet exemple 6 :

- l'exemple 5 contient davantage de Fe, Co et C et moins de Mo et W ;
- l'exemple 7 contient moins de Fe et Co et davantage de Mo et W ;
- l'exemple 8 est moins chargé en éléments d'alliage tels que Al, Co, Mo, Ti et plus chargé en Fe ;
- l'exemple 9 est plus chargé en éléments d'alliage tels que Al, Ti, Nb et moins chargé en Fe et W ;
- l'exemple 10 a un ratio $(Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%}) / Al \text{ at\%}$ moins élevé et comporte plus de W, moins de Co et moins de Fe ;
- l'exemple de référence 2 contient plus de Ti et de Nb et moins de Al, pour une fraction de phase gamma' égale ; le ratio $(Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%}) / Al \text{ at\%}$ est plus élevé.
- l'exemple 3 contient plus d'Al et de Nb et de Ti, donc une fraction de phase gamma' plus élevée ;
- l'exemple 4, pour une fraction de phase gamma' égale, contient plus de Nb et moins de Ti.

[0064] Le tableau 2 présente des caractéristiques supplémentaires des alliages testés, avec leurs principales propriétés mécaniques : résistance à la traction R_m , limite d'élasticité $R_{p0,2}$, allongement à la rupture A, durée de vie en fluage à 700°C sous une contrainte de 600 MPa. Les propriétés mécaniques sont données en valeurs relatives par rapport à celles de l'exemple 1 de référence qui est du type 718 PLUS habituel.

Tableau 2 caractéristiques complémentaires et propriétés mécaniques des échantillons

							(Rationnalisés par rapport au 718 PLUS)			
	Exemple	Fraction Gamma' (%)	Solvus Gamma' (°C)	(Ti+Nb+Ta) / Al	Md	Coût (€/kg)	Rm 700°C	Rp _{0,2} 700°C	A% 700°C	Durée de vie fluage 700 °C 600MPa
Ref	1	26	950	1,35	0,904	23,9	1,0	1,0	1,0	1,0
Ref	2	36	1100	1,5	0,892	23,6	1,3	1,3	0,8	1,8
Inv	3	40	1115	1,17	0,895	23,7	1,3	1,3	1,2	8
Ref	4	37	1070	1,13	0,899	24,4	1,1	1,2	0,6	0,1
Inv	5	37	1095	1,1	0,896	23,7	1,2	1,15	1,3	3,5
Inv	6	37	1095	1,1	0,894	23,6	1,3	1,2	1,4	5,3
Inv	7	37	1105	1, 1	0,895	22,6	1,2	1,2	1,5	3
Inv	8	32	1070	1,2	0,891	19,2	1,2	1,1	1,5	1,1
Inv	9	42	1125	1,15	0,895	23,9	1,2	1,3	1,1	8,3
Inv	10	40	1095	0,85	0,895	23,2	1,15	1,1	1,5	6,2

[0065] La résistance à la traction et la durée de vie en fluage des alliages de l'invention sont toutes nettement supérieures à celles de l'alliage 718 PLUS (exemple 1), alors que le coût de l'alliage est comparable ou inférieur. Le gain en traction, en limite d'élasticité et en fluage est moindre pour l'exemple 8, mais le coût de cet alliage est bien inférieur à celui du 718 PLUS. Les exemples 2 et 4, qui ne font pas partie de l'invention, montrent une diminution de la ductilité à chaud par rapport à celle obtenue avec le 718 PLUS, qui se manifeste par un moindre allongement à la rupture.

[0066] Les propriétés mécaniques des alliages de l'invention sont, ainsi, bien supérieures à celles du 718 PLUS et voisines de celles de l'UDIMET 720.

[0067] Les alliages de l'invention ont un coût de matières premières qui est inférieur ou égal à celui du 718 PLUS, et ils sont donc beaucoup moins onéreux que l'UDIMET 720, dont le coût en matières premières, calculé selon les mêmes critères, s'élèverait à 26,6 €/kg.

[0068] Un autre avantage des alliages de l'invention par rapport à l'UDIMET 720 est incontestablement une meilleure forgeabilité qui facilite la mise en oeuvre des alliages et diminue les coûts de fabrication. En effet, la figure 1 montre que les alliages de l'invention présentent un meilleur coefficient de striction et donc une excellente forgeabilité à l'état de lingot homogénéisé entre 1100 et 1180 °C, et que ces alliages tolèrent, contrairement à l'UDIMET 720, un forgeage à une température supérieure au solvus de la phase gamma'. Ceci permet d'obtenir des gammes de transformation moins complexes et des microstructures plus homogènes : l'affinement du grain peut s'effectuer dans les premiers stades de transformation en l'absence de phase gamma'.

Revendications

1. Superalliage base nickel de composition suivante, les teneurs des divers éléments étant exprimées en pourcentages pondéraux :

- $1,3\% \leq \text{Al} \leq 2,8\%$;
- $\text{traces} \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $\text{traces} \leq \text{Fe} \leq 12\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq \text{Ti} \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;

- traces $\leq C \leq 0,1 \%$;
- $0,01\% \leq Zr \leq 0,06\%$;

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration,
et telle que la composition satisfait aux équations suivantes dans laquelle les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq Al \text{ at\%} + Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$$

2. Superalliage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** sa composition satisfait à l'équation suivante dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$1 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$$

3. Superalliage selon la revendication 1 ou 2" **caractérisé en ce qu'il** contient en pourcentages pondéraux entre 3 et 12 % de Fe,

4. Superalliage selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- $1,3\% \leq Al \leq 2,8\%$;
- $7\% \leq Co \leq 11 \%$;
- $14\% \leq Cr \leq 17 \%$;
- $3\% \leq Fe \leq 9\%$;
- $2\% \leq Mo \leq 5\%$;
- $0,5\% \leq Nb + Ta \leq 2,5\%$;
- $2,5\% \leq Ti \leq 4,5\%$;
- $1\% \leq W \leq 4\%$;
- $0,0030\% \leq B \leq 0,030\%$;
- traces $\leq C \leq 0,1 \%$;
- $0,01\% \leq Zr \leq 0,06\%$;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq Al \text{ at\%} + Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$$

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

5. Superalliage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** $1 \leq (Ti \text{ at\%} + Nb \text{ at\%} + Ta \text{ at\%}) / Al \text{ at\%} \leq 1,3$.
6. Superalliage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** sa composition est, exprimée en pourcentages pondéraux :

- $1,8\% \leq Al \leq 2,8\%$;

- $7\% \leq \text{Co} \leq 10\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3,6\% \leq \text{Fe} \leq 7\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 4\%$;
- $0,5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2\%$;
- $2,8\% \leq \text{Ti} \leq 4,2\%$;
- $1,5\% \leq \text{W} \leq 3,5\%$;
- $0,0030\% \leq \text{B} \leq 0,030\%$;
- $\text{traces} \leq \text{C} \leq 0,07\%$;
- $0,01\% \leq \text{Zr} \leq 0,06\%$;

et sa composition satisfait aux équations suivantes dans lesquelles les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques :

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

le reste étant constitué de nickel et d'impuretés résultant de l'élaboration.

7. Superalliage selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$.
8. Superalliage selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.
9. Superalliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** comprend une fraction de phase gamma' comprise entre 30 et 44% de préférence entre 32 et 42 % et **en ce que** le solvus de la phase gamma' du superalliage est inférieur à 1145°C
10. Superalliage selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la composition de l'alliage satisfait l'équation suivante, dans laquelle les teneurs des éléments sont calculées dans la matrice gamma à 700°C et sont exprimées en pourcentage atomique :

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

11. Superalliage selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la teneur en Cr (exprimée en pourcentage atomique) est, dans la matrice gamma à 700°C, supérieure à 24 at%.
12. Superalliage selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la teneur en Mo + W (exprimée en pourcentage atomique) est $\geq 2,8$ at% dans la matrice gamma.
13. Pièce en superalliage de nickel, **caractérisée en ce que** sa composition est selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Pièce en superalliage de nickel selon la revendication 12, **caractérisée en ce qu'il** s'agit d'un composant de turbine à gaz aéronautique ou terrestre.

Patentansprüche

1. Nickelbasis-Superlegierung der folgenden Zusammensetzung, wobei die Gehalte der verschiedenen Elemente in

Gewichtsprozenten angegeben sind:

- 1,3 % $\leq$ Al $\leq$ 2,8 %;
- Spuren $\leq$ Co $\leq$ 11 %;
- 14% $\leq$ Cr $\leq$ 17%;
- Spuren $\leq$ Fe $\leq$ 12 %;
- 2% $\leq$ Mo $\leq$ 5%;
- 0,5% $\leq$ Nb+Ta $\leq$ 2,5%;
- 2,5 % $\leq$ Ti $\leq$ 4,5 %;
- 1% $\leq$ W $\leq$ 4%;
- 0,0030 % $\leq$ B $\leq$ 0,030 %;
- Spuren $\leq$ C $\leq$ 0,1 %;
- 0,01 % $\leq$ Zr $\leq$ 0,06 %;

wobei der Rest aus Nickel und Verunreinigungen, die aus der Verschmelzung resultieren, besteht und wobei die Zusammensetzung den folgenden Gleichungen genügt, in denen die Gehalte in Atomprozenten angegeben sind:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

2. Superlegierung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihre Zusammensetzung der folgenden Gleichung genügt, in der die Gehalte in Atomprozenten angegeben sind:

$$1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3.$$

3. Superlegierung gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in Gewichtsprozenten zwischen 3 und 12 % Fe enthält.

4. Superlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihre Zusammensetzung, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, wie folgt ist:

- 1,3 % $\leq$ Al $\leq$ 2,8 %;
- 7% $\leq$ Co $\leq$ 11%;
- 14% $\leq$ Cr $\leq$ 17%;
- 3% $\leq$ Fe $\leq$ 9%;
- 2% $\leq$ Mo $\leq$ 5%;
- 0,5 % $\leq$ Nb + Ta $\leq$ 2,5 %;
- 2,5 % $\leq$ Ti $\leq$ 4,5 %;
- 1% $\leq$ W $\leq$ 4%;
- 0,0030 % $\leq$ B $\leq$ 0,030 %;
- Spuren $\leq$ C $\leq$ 0,1 %;
- 0,01 % $\leq$ Zr $\leq$ 0,06 %;

und ihre Zusammensetzung den folgenden Gleichungen genügt, in denen die Gehalte in Atomprozenten angegeben sind:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

wobei der Rest aus Nickel und Verunreinigungen, die aus der Verschmelzung resultieren, besteht.

5. Superlegierung gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

6. Superlegierung gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihre Zusammensetzung, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, ist:

- $1,8 \% \leq \text{Al} \leq 2,8 \%$;
- $7 \% \leq \text{Co} \leq 10 \%$;
- $14 \% \leq \text{Cr} \leq 17 \%$;
- $3,6 \% \leq \text{Fe} \leq 7 \%$;
- $2 \% \leq \text{Mo} \leq 4 \%$;
- $0,5 \% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2 \%$;
- $2,8 \% \leq \text{Ti} \leq 4,2 \%$;
- $1,5 \% \leq \text{W} \leq 3,5 \%$;
- $0,0030 \% \leq \text{B} \leq 0,030 \%$;
- $\text{Spuren} \leq \text{C} \leq 0,07 \%$;
- $0,01 \% \leq \text{Zr} \leq 0,06 \%$;

und ihre Zusammensetzung den folgenden Gleichungen genügt, in denen die Gehalte in Atomprozenten ausgedrückt sind:

$$8 \leq \text{At at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$$

wobei der Rest aus Nickel und Verunreinigungen, die aus der Verschmelzung resultieren, besteht.

7. Superlegierung gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** $0,7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,15$.

8. Superlegierung gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1,3$.

9. Superlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Fraktion der gamma-Phase von zwischen 30 und 44 %, vorzugsweise zwischen 32 und 42 %, umfasst und dass der Solvus der gamma-Phase der Superlegierung unter 1145 °C ist.

10. Superlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungszusammensetzung der folgenden Gleichung genügt, in der die Gehalte der Elemente in der gamma-Matrix bei 700 °C berechnet sind und in Atomprozenten angegeben sind:

$$0,717 \text{ Ni at\%} + 0,858 \text{ Fe at\%} + 1,142 \text{ Cr at\%} + 0,777 \text{ Co at\%} + 1,55 \text{ Mo at\%} + 1,655 \text{ W at\%} + 1,9 \text{ Al at\%} + 2,271 \text{ Ti at\%} + 2,117 \text{ Nb at\%} + 2,224 \text{ Ta at\%} \leq 0,901.$$

11. Superlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Cr (ausgedrückt in Atomprozent) in der gamma-Matrix bei 700 °C über 24 at% ist.

12. Superlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Mo + W (ausgedrückt als Atomprozent) $\geq 2,8 \text{ at\%}$ in der gamma-Matrix ist.

13. Werkstück aus Nickel-Superlegierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** seine Zusammensetzung eine gemäß ei-

nem der Ansprüche 1 bis 12 ist.

14. Werkstück aus Nickel-Superlegierung gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um einen Bestandteil einer Luftfahrt- oder terrestrischen Gasturbine handelt.

Claims

1. A nickel-based superalloy of the following composition, the contents of the various elements being expressed as weight percentages:

- $1.3\% \leq \text{Al} \leq 2.8\%$;
- trace amounts $\leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- trace amounts $\leq \text{Fe} \leq 12\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0.5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2.5\%$;
- $2.5\% \leq \text{Ti} \leq 4.5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0.0030\% \leq \text{B} \leq 0.030\%$;
- trace amounts $\leq \text{C} \leq 0.1\%$;
- $0.01\% \leq \text{Zr} \leq 0.06\%$;

the remainder consisting of nickel and impurities resulting from the production, and such that the composition satisfies the following equations wherein the contents are expressed as atomic percentages:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0.7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al\% at\%} \leq 1.3$$

2. The superalloy according to claim 1, **characterized in that** its composition satisfies the following equation wherein the contents are expressed as atomic percentages:

$$1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.3$$

3. The superalloy according to claim 1 or 2, **characterized in that** it contains between 3 and 12% of Fe, as weight percentages.

4. The superalloy according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** its composition is, expressed as weight percentages:

- $1.3\% \leq \text{Al} \leq 2.8\%$;
- $7\% \leq \text{Co} \leq 11\%$;
- $14\% \leq \text{Cr} \leq 17\%$;
- $3\% \leq \text{Fe} \leq 9\%$;
- $2\% \leq \text{Mo} \leq 5\%$;
- $0.5\% \leq \text{Nb} + \text{Ta} \leq 2.5\%$;
- $2.5\% \leq \text{Ti} \leq 4.5\%$;
- $1\% \leq \text{W} \leq 4\%$;
- $0.0030\% \leq \text{B} \leq 0.030\%$;
- trace amounts $\leq \text{C} \leq 0.1\%$;

- 0.01 % $\leq$ Zr $\leq$ 0.06%;

and its composition satisfies the following equations wherein the contents are expressed as atomic percentages:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0.7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.3$$

the remainder consisting of nickel and of impurities resulting from the production.

5. The superalloy according to claim 4, **characterized in that** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.3$.

6. The superalloy according to claim 4, **characterized in that** its composition is, expressed as weight percentages:

- 1.8% $\leq$ Al $\leq$ 2.8%;

- 7% $\leq$ Co $\leq$ 10%;

- 14% $\leq$ Cr $\leq$ 17%;

- 3.6% $\leq$ Fe $\leq$ 7%;

- 2% $\leq$ Mo $\leq$ 4%;

- 0.5% $\leq$ Nb + Ta $\leq$ 2%;

- 2.8% $\leq$ Ti $\leq$ 4.2%;

- 1.5% $\leq$ W $\leq$ 3.5%;

- 0.0030% $\leq$ B $\leq$ 0.030%;

- trace amounts $\leq$ C $\leq$ 0.07%;

- 0.01 % $\leq$ Zr $\leq$ 0.06%;

and its composition satisfies the following equations wherein the contents are expressed as atomic percentages:

$$8 \leq \text{Al at\%} + \text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%} \leq 11$$

$$0.7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.3$$

the remainder consisting of nickel and of impurities resulting from the production.

7. The superalloy according to claim 6, **characterized in that** $0.7 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.15$.

8. The superalloy according to claim 6, **characterized in that** $1 \leq (\text{Ti at\%} + \text{Nb at\%} + \text{Ta at\%}) / \text{Al at\%} \leq 1.3$.

9. The superalloy according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it comprises a gamma' phase fraction comprised between 30 and 44%, preferably between 32 and 42%, and **in that** the solvus of the gamma' phase of the superalloy is less than 1,145°C

10. The superalloy according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** the composition of the alloy satisfies the following equation, wherein the contents of the elements are calculated in the gamma matrix at 700°C and are expressed as an atomic percent:

$$0.717 \text{ Ni at\%} + 0.858 \text{ Fe at\%} + 1.142 \text{ Cr at\%} + 0.777 \text{ Co at\%} + 1.55 \text{ Mo at\%} + 1.655 \text{ W at\%} + 1.9 \text{ Al at\%} + 2.271 \text{ Ti at\%} + 2.117 \text{ Nb at\%} + 2.224 \text{ Ta at\%} \leq 0.901.$$

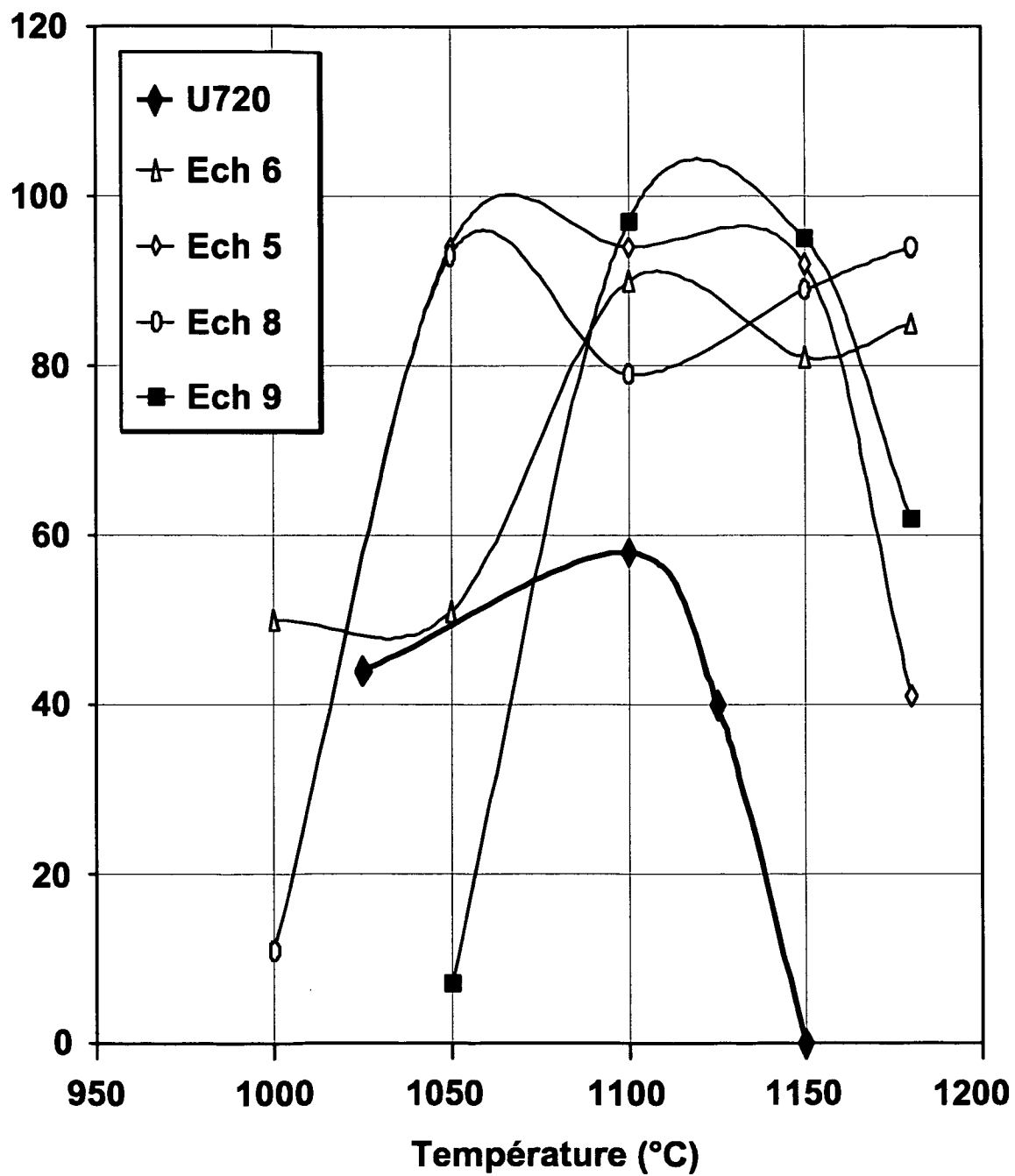
EP 2 467 505 B1

11. The superalloy according to one of claims 1 to 10, **characterized in that** the Cr content (expressed as an atomic percentage) is, in the gamma matrix at 700°C, greater than 24 at%.

12. The superalloy according to one of claims 1 to 11, **characterized in that** the Mo + W content (expressed as an atomic percentage) is ≥ 2.8 at% in the gamma matrix.

13. A part in a nickel superalloy, **characterized in that** its composition is according to any of claims 1 to 12.

14. The part in a nickel superalloy according to claim 12, **characterized in that** this is a component of an aeronautical or land gas turbine.

Striction %

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

- US 3667938 A [0005]
- US 4083734 A [0005]
- WO 03097888 A [0009]
- EP 0803585 A1 [0013]