

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 670 805

⑫ N° d'enregistrement national :

91 15023

⑬ Int Cl⁵ : C 22 C 14/00, 21/00, 1/06

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 04.12.91.

⑯ Priorité : 21.12.90 US 631988.

⑰ Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.06.92 Bulletin 92/26.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : GENERAL ELECTRIC COMPANY — US.

⑵ Inventeur(s) : Shyh-Chin (NMN) Huang.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire : Catherine Alain General Electric France.

⑸ Procédé de formation d'aluminiure de titane contenant du chrome, du tantale et du bore.

⑹ On présente un procédé pour améliorer la ductilité d'un aluminiure de titane gamma. Ce procédé comprend l'addition d'inclusions de bore à l'aluminiure de titane contenant du chrome et du tantale et le travail thermomécanique de la pièce coulée. On effectue les additions de bore à des concentrations comprises entre 0,5 et 2 pourcent en atomes. On trouve que le produit fondu solidifié présente une microstructure équiaxe à grains fins. Le traitement thermomécanique permet d'obtenir des améliorations des propriétés.

Ce procédé permet d'étendre l'emploi des alliages d'aluminiure de titane gamma à des applications nécessitant cette amélioration des propriétés.

FR 2 670 805 - A1



1

PROCEDE DE FORMATION D'ALUMINIURE DE TITANE CONTENANT DU
CHROME, DU TANTALE ET DU BORE

La présente invention est apparentée aux brevets français N° 9107578 et N° 9107580 et à la demande de brevet des Etats Unis d'Amérique N° 07/631989.

La présente invention concerne, d'une manière générale, les traitements d'alliages d'aluminiure de titane gamma (TiAl) présentant une meilleure coulabilité au sens d'une meilleure structure de grains. Elle concerne, plus particulièrement, le traitement thermomécanique de pièces coulées de TiAl dopé au chrome et au tantale, ce qui permet d'obtenir une microstructure à grains fins et un ensemble de propriétés supérieures grâce à la combinaison d'additifs de chrome, de tantale et de bore et du traitement thermomécanique.

Lorsque l'on forme une pièce coulée ou un lingot pour lui faire subir un traitement thermomécanique, il est généralement souhaitable que le métal fondu que l'on veut couler présente des propriétés de fluidité élevée. Cette fluidité permet au métal fondu de s'écouler plus facilement dans un moule et d'occuper des parties du moule de petites dimensions et également de pénétrer dans des parties compliquées du moule sans solidification prématurée. A cet égard, il est généralement souhaitable que le métal liquide présente une faible viscosité de manière à

ce qu'il puisse pénétrer dans des parties du moule présentant des angles aigus et de manière à ce que le produit coulé corresponde très étroitement à la forme du moule dans lequel on l'a coulé. On a maintenant découvert que l'on peut améliorer le lingot lui-même, conformément à la présente invention, en combinant un traitement thermomécanique à cette coulée.

Il est également souhaitable que les structures coulées présentent une microstructure fine, c'est-à-dire une taille de grains fine, de manière à ce que la ségrégation des différents ingrédients d'un alliage soit réduite au minimum. C'est important pour empêcher le retrait du métal dans un moule d'une manière qui entraîne une fissuration à chaud. La présence d'un certain retrait dans une pièce coulée lorsque le métal coulé se solidifie et refroidit est tout à fait courante et tout à fait normale. Toutefois, lorsqu'il se produit une ségrégation importante des composants d'alliage, des criques risquent d'apparaître dans des parties de la pièce coulée qui sont affaiblies à cause de cette ségrégation et qui sont soumises à une déformation provoquée par la solidification et le refroidissement du métal et le retrait qui accompagne ce refroidissement. En d'autres termes, il est souhaitable que le métal liquide soit suffisamment fluide pour qu'il remplisse complètement le moule et pénètre dans toutes les fines cavités à l'intérieur du moule, mais il est également souhaitable que le métal, une fois solidifié, soit sans défaut et ne présente pas de parties faibles formées à cause d'une ségrégation trop importante ou d'une fissuration à chaud interne. Dans le cas des lingots coulés, la taille de grains fine assure généralement un degré plus élevé de déformabilité aux températures élevées où l'on met en oeuvre le traitement thermomécanique. Une structure à gros grains ou colonnaire aura tendance à se fissurer aux joints de grains pendant

le traitement thermomécanique, conduisant à des fissures internes ou à des crevasses superficielles.

Le brevet français N° 9107578 décrit une composition contenant du tantale et du chrome en combinaison avec un additif de bore qui donne des structures coulées à grains fins supérieures et de bonnes propriétés. On a maintenant découvert qu'il est possible de beaucoup améliorer ces propriétés et particulièrement les propriétés de ductilité, par le traitement thermomécanique de ces compositions.

En ce qui concerne l'aluminium de titane lui-même, on sait que lorsque l'on ajoute de l'aluminium au titane métallique dans des proportions de plus en plus grandes, la forme cristalline de la composition titane-aluminium résultante change. De petits pourcentages d'aluminium entrent en solution solide dans le titane et la forme cristalline reste celle du titane alpha. Pour des concentrations plus élevées d'aluminium (comprises entre environ 25 et 30 pourcent en atomes), un composé intermétallique Ti_3Al se forme et il présente une forme cristalline hexagonale ordonnée appelée alpha-2. Pour des concentrations encore plus élevées d'aluminium (comprises entre 50 et 60 pourcent en atomes d'aluminium), un autre composé intermétallique, $TiAl$, se forme, présentant une forme cristalline tétragonale ordonnée appelée gamma. Les aluminiums de titane gamma présentent un grand intérêt dans la présente demande.

L'alliage de titane et d'aluminium présentant une forme cristalline gamma et un rapport stoechiométrique d'environ 1, est un composé intermétallique présentant un module élevé, une faible densité, une conductivité thermique élevée, une résistance à l'oxydation intéressante et une bonne résistance au fluage. On présente dans la figure 1, la relation entre le module et la température pour des composés de $TiAl$ par rapport à d'autres alliages

de titane et par rapport aux superalliages à base de nickel. Comme le montre la figure, le TiAl gamma présente le meilleur module de tous les alliages de titane. Non seulement le module du TiAl gamma est plus élevé à température élevée, mais la vitesse de diminution du module avec l'augmentation de la température est plus petite pour le TiAl gamma que pour les autres alliages de titane. De plus, le TiAl gamma conserve un module utile à des températures supérieures à celles auxquelles les autres alliages de titane deviennent inutilisables. Les alliages qui sont à base du composé intermétallique TiAl sont des matériaux légers, intéressants à utiliser lorsqu'un module élevé est nécessaire à des températures élevées et lorsqu'une bonne protection de l'environnement est également nécessaire.

Une des propriétés du TiAl gamma qui limite son emploi effectif est la fluidité relativement faible de la composition fondue. Cette fluidité faible limite la coulabilité de l'alliage, particulièrement lorsque la pièce coulée comprend des parois minces et présente une structure compliquée ayant des angles aigus. Il serait extrêmement souhaitable d'améliorer le composé intermétallique TiAl gamma pour augmenter la fluidité du produit fondu et obtenir une microstructure fine dans un produit coulé de manière à permettre un emploi plus important des compositions coulées aux températures élevées auxquelles elle sont appropriées. Lorsque l'on fait référence ici à une microstructure fine dans un produit de TiAl coulé, il s'agit de la microstructure du produit en l'état brut de coulée. On a trouvé que pour des compositions de TiAl gamma contenant du bore, du chrome et du tantale, la structure fine présente dans les lingots de ce matériau améliore aussi la forgeabilité. On s'est également aperçu que si on forge le produit ou qu'on le travaille

mécaniquement d'une autre manière à la suite de la coulée, on peut changer la microstructure et l'améliorer.

Une autre des propriétés du TiAl gamma qui limite son emploi effectif pour beaucoup d'applications est la fragilité que l'on trouve qu'il présente à température ambiante. Il serait également nécessaire d'améliorer la résistance du composé intermétallique à température ambiante avant de pouvoir exploiter le composé intermétallique TiAl gamma dans des applications de pièces constitutives. Il est extrêmement souhaitable d'améliorer le composé intermétallique TiAl gamma pour augmenter la ductilité et/ou la résistance à température ambiante afin de permettre l'emploi des compositions aux températures élevées auxquelles elles sont appropriées.

Les propriétés les plus souhaitables pour les compositions de TiAl gamma que l'on veut utiliser sont, avec les avantages potentiels de leur légèreté et de leur emploi possible à température élevée, une combinaison de résistance et de ductilité à température ambiante. Une ductilité minimum de l'ordre de 1 pourcent est acceptable pour certaines applications de la composition métallique mais des ductilités plus élevées sont beaucoup plus souhaitables. Pour être utile, une composition doit présenter une résistance minimum d'environ 350 MPa. Toutefois, des matériaux présentant ce niveau de résistance sont d'utilité marginale et des résistances plus élevées sont souvent recommandées pour certaines applications.

Le rapport stoechiométrique des composés TiAl gamma peut varier sans que la structure cristalline change. La teneur en aluminium peut varier entre environ 50 et environ 60 pourcent en atomes. Toutefois, les propriétés des compositions de TiAl gamma sont susceptibles de subir des variations très importantes à la suite de variations relativement petites de 1% ou plus du

rapport stoechiométrique des constituants titane et aluminium. Les propriétés sont également affectées, de la même manière, par l'addition de quantités relativement petites d'éléments ternaire, quaternaire et autres en tant qu'additifs ou en tant qu'agents dopants.

Il existe énormément de documents sur les compositions de titane-aluminium et, en particulier, sur le composé intermétallique $TiAl_3$, les composés intermétalliques $TiAl$ gamma et le composé intermétallique Ti_3Al . Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 294 615 intitulé "Titanium Alloys of the $TiAl$ type" (alliages de titane du type $TiAl$) contient une étude poussée des alliages de type aluminure de titane et en particulier du composé intermétallique $TiAl$ gamma. Comme on le note dans ce brevet à la colonne 1, en partant de la ligne 50, en décrivant les avantages et les inconvénients de $TiAl$ gamma par rapport à Ti_3Al :

"Il semble évident que le système d'alliage $TiAl$ gamma doit potentiellement être plus léger dans la mesure où il contient d'avantage d'aluminium. Des recherches dans les années 1950 ont montré que des alliages d'aluminure de titane étaient potentiellement utilisables à température élevée jusqu'à environ 1000°C. Mais des études industrielles ultérieures ont montré que, bien que ces alliages présentent la résistance voulue à haute température, ils sont peu ou pas ductiles à température ambiante et à des température modérées, c'est-à-dire entre 20°C et 550°C. On ne peut pas manufacturer facilement des matériaux qui sont trop fragiles, pas plus qu'ils ne peuvent supporter des dommages mineurs peu fréquents mais inévitables en service sans se fissurer et se rompre ensuite. Ce ne sont pas des matériaux industriels utiles pour remplacer d'autres alliages de base."

On sait que le système d'alliage $TiAl$ gamma est nettement différent de Ti_3Al (tout comme des alliages de

Ti en solution solide) bien que TiAl et Ti₃Al soient fondamentalement des composés intermétalliques de titane et d'aluminium ordonnés. Comme le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 294 615 le note au bas de la colonne 1:

"L'homme de l'art sait qu'il existe une différence importante entre les deux phases ordonnées. Le comportement de Ti₃Al, lorsqu'on lui ajoute des éléments d'alliage et qu'on le transforme, ressemble à celui du titane, dans la mesure où les structures cristallines hexagonales sont très semblables.

Toutefois le composé TiAl présente un arrangement tétragonal de ses atomes et donc des propriétés de formation d'alliage différentes. Cette distinction n'est pas souvent admise dans la littérature antérieure."

On cite ci-après un certain nombre de publications techniques concernant les composés titane-aluminium ainsi que les propriétés de ces composés:

1. E.S. Bumps, H.D. Kessler et M. Hansen, "Titanium-Aluminium System" (système titane-aluminium), **Journal of Metals** (journal des métaux), Juin 1952, p. 609-614, TRANSACTIONS AIME, Vol. 194.

2. H.R. Ogden, D. J. Maykuth, W.L. Finlay et R. I. Jaffee, "Mechanical Properties of High Purity Ti-Al Alloys" (propriétés mécaniques d'alliages de TiAl de pureté élevée), **Journal of Metals** (journal des métaux), Février 1953, p. 267-272, TRANSACTIONS AIME, Vol. 197.

3. Joseph B. McAndrew et H.D. Kessler, "Ti-36 Pct Al as a Base for High Temperature Alloys" (Ti-36% d'Al comme base d'alliages résistants à haute température), **Journal of Metals** (journal des métaux), Octobre 1956, p. 1345-1353, TRANSACTIONS AIME, Vol. 206.

4. S.M. Barinov, T.T. Nartova, Yu L. Krasulin et T.V. Mogutova, "Temperature Dependence of the Strength and Fracture Toughness of Titanium Aluminium" (Variabilité avec la température de la résistance et de la ténacité à

la rupture de titane-aluminium), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, Vol. 5, 1983, p. 170.

Dans le document numéro 4, tableau I, on présente une composition de titane-36 aluminium-0,01 bore et on indique que cette composition présente une ductilité supérieure. Cette composition correspond en pourcentage en atomes à $Ti_{50}Al_{49,97}B_{0,03}$.

5. S.M.L. Sastry et H.A. Lispitt, "Plastic Deformation of TiAl and Ti_3Al " (déformation plastique de TiAl et de Ti_3Al), *Titanium 80* (titane 80) (publié par American Society for Metals (Société américaine pour les métaux), Warrendale, PA), Vol. 2, (1980) page 1231.

6. Patrick L. Martin, Madan G. Mendiratta et Harry A. Lispitt, "Creep Deformation of TiAl and TiAl + W Alloys" (déformation au fluage d'alliages de TiAl et de TiAl + W), *Metallurgical Transactions* (mémoires métallurgiques) A, Vol. 14A, (Octobre 1983) p. 2171-2174.

7. Tokuzo Tsujimoto, "Research, Development, and Prospects of TiAl Intermetallic Compound Alloys" (recherche, élaboration et perspectives des alliages du composé intermétallique TiAl), *Titanium and Zirconium* (titane et zirconium), Vol. 33, N° 3, 159 (Juillet 1985), p. 1-13.

8. H.A. Lispitt, "Titanium Aluminides - An Overview" (aluminures de titane - vue d'ensemble), *Mat. Res. Soc. Symposium Proc.* (compte-rendu du symposium de la Société de recherche sur les matériaux), Materials Research Society (Société de recherche sur les matériaux), Vol. 39, (1985) p. 351-364.

9. S.H. Whang et autres, "Effect of Rapid Solidification in Ll_0TiAl Compound Alloys" (effet de la solidification rapide sur des alliages de composé TiAl Ll_0), *ASM Symposium Proceedings on Enhanced Properties in Struc. Metals Via Rapid Solidification* (compte-rendu du symposium d'ASM sur l'amélioration des propriétés dans des

métaux de struc. par solidification rapide), **Materials Week** (semaine des matériaux), (octobre 1986) p. 1-7.

10. Izvestiya Akademii Nauk SSR, **Metally**. N°3 (1984) p. 164-168.

11. P.L. Martin, H.A. Lispitt, N.T. Nuhfer et J.C. Williams, "The Effects of Alloying on the Microstructure and Properties of Ti_3Al and $TiAl$ " (les effets de l'addition d'éléments d'alliage sur la microstructure et les propriétés de Ti_3Al et de $TiAl$), **Titanium 80** (titane 80), (publié par American Society of Metals (Société américaine des métaux), Warrendale, PA), Vol. 2, (1980) p. 1245-1254.

12. D.E. Larsen, M.L. Adams, S.L. Kampe, L. Christodoulou et J.D. Bryant, "Influence of Matrix Phase Morphology on Fracture Toughness in a Discontinuously Reinforced XDTM Titanium Aluminide Composite" (influence de la morphologie de la phase matrice sur la ténacité à la rupture dans un composite d'aluminium de titane XDTM renforcé de manière discontinue), **Scripta Metallurgica et Materialia**, Vol. 24, (1990) p. 851-856

13. J.D. Bryant, L. Christodon et J.R. Maisano, "Effect of TiB_2 Additions on the Colony Size of Near Gamma Titanium Aluminides" (Effet d'additions de TiB_2 sur la taille des amas d'aluminium de titane voisins de gamma), **Scripta Metallurgica et Materialia**, Vol. 24, (1990) p.33-38.

Un certain nombre d'autres brevets concernent également des compositions de $TiAl$:

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 203 794 décrit diverses compositions de $TiAl$.

Le brevet canadien 621884 décrit, de la même manière, diverses compositions de $TiAl$.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 661 316 présente des compositions d'aluminium de titane qui contiennent divers additifs.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 842 820 décrit l'incorporation de bore pour former une composition de TiAl tertiaire et pour améliorer la ductilité et la résistance.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 639 281 décrit l'inclusion de matière dispersée fibreuse de bore, de carbone, d'azote et de leurs mélanges ou de leurs mélanges avec du silicium dans un alliage à base de titane et, en particulier, de TiAl.

La demande de brevet européen 0275391 décrit des compositions de TiAl pouvant contenir jusqu'à 0,3 pourcent en poids de bore et 0,3 pourcent en poids de bore lorsque du nickel et du silicium sont présents. On n'indique pas que du chrome ou du tantale soit présent dans une combinaison avec du bore.

Le brevet des Etats-Unis N° 4 774 052 concerne un procédé d'incorporation d'une céramique et, en particulier, d'un borure dans une matrice par une réaction exothermique pour doter un matériau de matrice et, en particulier, des aluminiures de titane, d'un matériau de seconde phase.

La présente invention a donc pour objet de mettre au point un procédé pour améliorer les propriétés d'éléments coulés de composé intermétallique TiAl gamma qui présentent une structure de grains fine.

Elle a encore pour objet de mettre au point un procédé qui permet de modifier des pièces coulées de TiAl gamma de manière à ce qu'elles présentent une combinaison recommandée de propriétés.

Elle a encore pour objet de mettre au point un procédé pour modifier du TiAl gamma coulé pour obtenir des structures présentant une structure de grains fine reproductible et une excellente combinaison de propriétés.

Dans un de ses plus larges aspects, on peut satisfaire aux objets de la présente invention en prépa-

rant un produit fondu d'un TiAl gamma contenant entre 43 et 48 pourcent en atomes d'aluminium, entre 1,0 et 6,0 pourcent en atomes de tantale et entre 0 et 3,0 pourcent en atomes de chrome, en ajoutant du bore comme agent d'inoculation à des concentrations comprises entre 0,5 et 2,0 pourcent en atomes, en coulant le produit fondu et en travaillant thermodynamiquement la pièce coulée.

Selon la présente invention, on recommande des alliages ayant les compositions, en atome pourcent, suivantes :

Ti	Al	Cr	Ta	B
41,5-55	43-48	0-3	1-6	1-1,5
43-53,5	43-48	1-3	2-4	0,5-2,0
46-50,5	44,5-46,5	2	2-4	1-1,5
47-51,5	44,5-46,5	1-3	2	1-1,5
48-50,5	44,5-46,5	2	2	1-1,5
41,5-55	43-48	0-3	1-6	1-1,5
43-53,5	43-48	1-3	2-4	0,5-2,0
46-50,5	44,5-46,5	2	2-4	1-1,5
47-51,5	44,5-46,5	1-3	2	1-1,5
48-50,5	44,5-46,5	2	2	1-1,5

La suite de la description se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

La figure 1 est un graphique montrant la relation qui existe entre le module et la température pour un assortiment d'alliages,

La figure 2 est une macrographie d'une pièce coulée de Ti-45,5Al-2Cr-2Ta-1B (Exemple 14),

La figure 3 est un diagramme en bâtons montrant les différences de propriétés entre l'alliage de la figure 2 avec et sans traitement thermomécanique.

Il est bien connu, comme on le décrit abondamment ci-dessus, que sans sa fragilité, le composé intermétallique TiAl gamma aurait de nombreuses utilisations dans l'industrie à cause de sa légèreté, de sa résistance élevée aux températures élevées et de son coût relativement bas. La composition aurait de nombreuses utilisations industrielles aujourd'hui si ce défaut de base n'avait interdit l'emploi de ce matériau pour ces applications pendant de nombreuses années.

De plus, on s'est aperçu que le TiAl gamma coulé présentait un certain nombre d'inconvénients et on en a également décrit certains plus haut. On peut citer parmi ces inconvénients, l'absence d'une microstructure fine; l'absence d'une faible viscosité convenant pour la coulée de pièces à parois minces; la fragilité des pièces coulées qui sont formées; la résistance relativement médiocre des pièces coulées qui sont formées et une fluidité à l'état fondu trop faible pour permettre l'obtention de pièces coulées comportant des détails fins et des angles aigus. Ces inconvénients empêchent également le travail thermomécanique des produits coulés gamma pour améliorer leurs propriétés.

On a maintenant découvert que l'on pouvait nettement améliorer la ductilité de TiAl gamma coulé présentant une structure fine ayant une combinaison d'additifs de bore, de tantale et de chrome et améliorer nettement les produits coulés grâce à des modifications de traitement thermomécanique du produit coulé comme on le décrit maintenant ici.

Pour mieux comprendre l'amélioration des propriétés de TiAl gamma, on présente un certain nombre d'exemples et on les décrit ici avant de donner les exemples qui concernent le nouveau traitement mis en pratique dans l'invention.

EXEMPLES 1-3:

On a préparé trois produits fondus distincts comprenant du titane et de l'aluminium en divers rapports stoechiométriques binaires voisins de celui de TiAl. On a coulé séparément chacune des trois compositions de manière à observer la microstructure. On a découpé les éprouvettes en barreaux et on a séparément comprimé isostatiquement à chaud les barreaux à 1050°C pendant trois heures sous une pression de 310 MPa. On a ensuite fait subir séparément aux barreaux des traitements thermiques à différentes températures comprises entre 1200 et 1375°C. On a préparé des barreaux-éprouvettes classiques à partir des éprouvettes traitées thermiquement et on a effectué des mesures de limite apparente d'élasticité, de résistance à la rupture et d'allongement plastique. On présente également dans le tableau I des observations concernant la structure de solidification, les températures de traitement thermique et les valeurs obtenues lors des essais.

TABLEAU I

Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Structure de solidification	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
1	Ti-46Al	équiaxe à gros grains	1200	337,6	399,6	0,9
			1225	*	379,0	0,1
			1250	*	385,8	0,1
			1275	399,6	503,0	1,8
2	Ti-48Al	colonnaire	1250	372,1	496,1	2,0
			1275	351,4	454,7	1,5
			1300	385,8	468,5	1,3
			1325	365,2	496,1	2,1
3	Ti-50Al	colonnaire- équiaxe	1250	227,4	289,4	1,1
			1325	234,3	310,0	1,3
			1350	227,4	268,7	0,7
			1375	234,3	289,4	0,9

* les éprouvettes se rompaient dans le domaine élastique

Comme le montre le tableau I, les trois différentes compositions présentent trois différentes concentrations en aluminium et plus particulièrement 46 pourcent en atomes d'aluminium, 48 pourcent en atomes d'aluminium et 50 pourcent en atomes d'aluminium. On indique également dans le tableau I, la structure de solidification pour ces trois produits fondus distincts et, comme on le voit dans le tableau, trois structures différentes se sont formées lors de la solidification du produit fondu. Ces différences de forme cristalline des pièces coulées confirment en partie les différences marquées de forme cristalline et de propriétés qui résultent de petites différences de rapport stoechiométrique des compositions de TiAl gamma. On a trouvé que le Ti-46Al présentait la meilleure forme cristalline de ces trois pièces coulées mais une forme équiaxe à grains fins est préférable.

En ce qui concerne la préparation du produit fondu et la solidification, on a fondu séparément à l'arc électrique chaque lingot dans une atmosphère d'argon. On a utilisé un creuset refroidi à l'eau comme récipient pour le produit fondu afin d'éviter des réactions produit fondu-récipient gênantes. On a pris des précautions pour éviter l'exposition du métal chaud à l'oxygène à cause de la forte affinité du titane pour l'oxygène.

On a découpé des barreaux dans chacune des structures coulées. On a fait subir à ces barreaux une compression isostatique à chaud et on les a traités thermiquement séparément aux températures indiquées dans le tableau I.

On a mis en oeuvre le traitement thermique à la température indiquée dans le tableau I pendant deux heures.

D'après les résultats d'essais indiqués dans le tableau I, il est évident que les alliages contenant 46 et

48 pourcent en atomes d'aluminium présentait une résistance généralement supérieure et un allongement plastique généralement supérieur à ceux de la composition d'alliage préparée avec 50 pourcent en atomes d'aluminium. L'alliage présentant la meilleure ductilité globale était celui contenant 48 pourcent en atomes d'aluminium.

Toutefois, la forme cristalline de l'alliage contenant 48 pourcent en atomes d'aluminium en l'état brut de coulée ne correspondait pas à une structure de coulée recommandée dans la mesure où il est généralement souhaitable d'obtenir de fins grains équiaxes dans une structure coulée de manière à obtenir la meilleure coulabilité au sens d'avoir la possibilité de couler des pièces à parois minces et également de couler avec de fins détails comme des angles aigus.

EXEMPLES 4-6:

On a découvert que l'on pouvait nettement améliorer la ductilité du composé TiAl gamma par addition d'une petite quantité de chrome. Cette découverte fait l'objet du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 842 819.

On a préparé une série de compositions d'alliages sous forme de produits fondus présentant diverses concentrations en aluminium et contenant également une petite quantité de chrome. On présente ci-dessous, dans le tableau II, les compositions d'alliages coulées dans ces expériences. Le procédé de préparation est essentiellement celui décrit dans les exemples 1-3 ci-dessus.

TABLEAU II

Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Structure de solidification	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
4	Ti-46Al-2Cr	équiaxe à gros grains	1225	385,8	441,0	0,5
			1250	303,2	365,2	1,0
			1275	344,5	406,5	0,7
5	Ti-48Al-2Cr	colonnaire	1250	310,0	413,4	2,2
			1275	323,8	434,1	2,1
			1300	323,8	427,2	2,0
			1325	365,2	468,5	1,9
6	Ti-50Al-2Cr	colonnaire- équiaxe	1275	344,5	413,4	1,1
			1325	344,5	434,1	1,4
			1350	351,4	441,0	1,3
			1375	344,5	399,6	0,7

On a observé la forme cristalline de la structure solidifiée et, comme on le voit dans le tableau II, l'addition de chrome n'améliore pas le mode de solidification de la structure des matériaux coulés et énumérés dans le tableau I. En particulier, la composition comprenant 46 pourcent en atomes d'aluminium et 2 pourcent en atomes de chrome présentait une structure équiaxe à gros grains. Pour comparer, la composition de l'exemple 1 contenait également 46 pourcent en atomes d'aluminium et présentait également une structure cristalline équiaxe à gros grains. De la même manière, pour les exemples 5 et 6, l'addition de 2 pourcent en atomes de chrome à la composition présentée dans les exemples 2 et 3 du tableau I n'améliorerait pas la structure de solidification.

On a comprimé isostatiquement à chaud des barreaux découpés dans les différentes structures coulées et on les a traités thermiquement séparément aux températures indiquées dans le tableau II. On a préparé des barreaux-éprouvettes à partir des éprouvettes traitées thermiquement séparément et on a effectué des mesures de limite apparente d'élasticité, de résistance à la rupture et d'allongement plastique. On a trouvé, d'une manière générale, que le matériau contenant 46 pourcent en atomes d'aluminium était un peu moins ductile que les matériaux contenant 48 et 50 pourcent en atomes d'aluminium mais, par ailleurs, les propriétés de ces trois groupes de matériaux étaient essentiellement équivalentes en ce qui concernait la résistance à la traction.

On notera aussi que la composition contenant 48 pour cent en atomes d'aluminium et 2 pour cent en atomes de chrome présentait le meilleur ensemble de propriétés. A cet égard, elle est semblable à la composition contenant 48 pourcent en atomes d'aluminium de l'exemple 2. Toutefois, l'addition de chrome n'améliore pas la ductilité du matériau coulé comme le faisaient les compositions du

brevet des Etats Unis d'Amérique N°4 842 819 préparées par d'autres traitements de métaux.

EXEMPLES 7-9:

On a préparé des produits fondus de trois compositions supplémentaires de TiAl gamma que l'on présente dans le tableau III ci-dessous. On a effectué la préparation conformément aux procédés décrits plus haut dans les exemples 1-3. Pour plus de commodité, on a reporté dans le tableau III, la composition et les résultats d'essais de l'exemple 2. On a mélangé du bore élémentaire à la charge que l'on devait fondre pour obtenir la concentration en bore de chacun des alliages contenant du bore.

TABLEAU III

Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Structure de solidification	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
2	Ti-48Al	colonnaire	1250	372,1	496,1	2,0
			1275	351,4	454,7	1,5
			1300	385,8	468,5	1,3
			1325	365,2	496,1	2,1
7	Ti-48Al-0,1B	colonnaire	1275	365,2	468,5	1,5
			1300	372,1	489,2	1,9
			1325	379,0	475,4	1,7
			1350	351,4	447,9	1,2
8	Ti-48Al-2Cr-2Ta-0,2B	colonnaire	1275	427,2	565,0	2,1
			1300	420,3	565,0	2,5
			1325	427,2	551,2	1,8
9	Ti-47Al-2Cr-3Ta-0,1B	colonnaire	1250	482,3	551,2	0,6
			1275	530,5	627,0	1,3
			1300	475,4	620,1	2,0
			1325	571,9	668,3	1,1

On a coulé chacun des produits fondus et on a observé la forme cristalline des pièces coulées. On a découpé des barreaux dans les pièces coulées et on a comprimé isostatiquement à chaud ces barreaux et on leur a ensuite fait subir des traitements thermiques différents aux températures indiquées dans le tableau III. On a réalisé des essais de limite apparente d'élasticité, de résistance à la rupture et d'allongement plastique et on présente également les résultats de ces essais dans le tableau III.

Comme le montre le tableau III, l'addition de faibles concentrations de bore de l'ordre de 0,1 ou de 0,2 pourcent en atomes ne change pas la forme cristalline des compositions à base de TiAl solidifiées.

On a découvert que l'on pouvait avantageusement modifier les propriétés des compositions à base de TiAl par addition d'une petite quantité de tantale au TiAl aussi bien que par addition d'une petite quantité de chrome et de tantale au TiAl. Voir le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 4 842 817.

Bien que l'addition de 0,2 pourcent en atomes de bore ne change pas la forme cristalline du TiAl gamma solidifié contenant du chrome et du tantale, elle améliore extraordinairement les propriétés de traction de la composition et, particulièrement, la résistance à la traction et la ductilité.

EXEMPLES 10-13 :

On a préparé des produits fondus de quatre compositions supplémentaires de TiAl gamma que l'on présente dans le tableau IV ci-dessous. On a mis en oeuvre la préparation conformément aux procédés décrits plus haut dans les exemples 1-3. Dans les exemples 12 et 13, comme dans les exemples 7-9, on a ajouté le bore sous forme de bore élémentaire dans le matériau à fondre.

TABLEAU IV

Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Structure de solidification	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
4	Ti-46Al-2Cr	équiaxe à gros grains	1225	385,8	441,0	0,5
			1250	303,2	365,2	1,0
			1275	344,5	406,5	0,7
10	Ti-46Al-2Cr-0,5C	colonnaire	1250	668,3	668,3	0,2
			1300	592,5	592,5	0,2
			1350	475,4	503,0	0,3
			1400	661,4	689,0	0,3
11	Ti-46,5Al-2Cr-0,5N	équiaxe à grains fins	1250	+	530,5	0,1
			1300	503,0	516,8	0,2
			1350	+	413,4	0,1
			1400	+	551,2	0,1
12	Ti-45,5Al-2Cr-1B	équiaxe à grains fins	1250	530,5	585,7	0,5
			1275	523,6	585,7	0,7
			1300	516,8	613,2	1,0
			1325	489,2	551,2	0,5
13	Ti-45,25Al-2Cr-1,5B	équiaxe à grains fins	1350	537,4	585,7	0,4
			1250	558,1	606,3	0,5
			1300	544,3	585,7	0,4
			1350	571,9	647,7	0,7

+-- les éprouvettes se rompaient dans le domaine élastique

Ici encore, à la suite de la formation des produits fondus des quatre exemples, on a observé la structure de solidification et on a reporté la description de ces structures dans le tableau IV. On reporte les résultats de l'exemple 4 dans le tableau IV pour une comparaison plus commode des résultats avec ceux de la composition de Ti-46Al-2Cr. De plus, on a préparé des barreaux à partir de l'éprouvette solidifiée, on a comprimé isostatiquement à chaud les barreaux et on leur a fait subir des traitements thermiques particuliers à des températures comprises entre 1250°C et 1400°C. On a également effectué des essais de limite apparente d'élasticité, de résistance à la rupture et d'allongement plastique et on présente ces résultats d'essais dans le tableau IV pour chacune des éprouvettes soumises aux essais dans chaque exemple.

Il faut noter que les compositions des éprouvettes des exemples 10-13 sont très proches de la composition de l'éprouvette de l'exemple 4 dans la mesure où elles contiennent toutes approximativement 46 pourcent en atomes d'aluminium et 2 pourcent en atomes de chrome. On a ajouté un additif quaternaire dans chacun de ces exemples. Pour l'exemple 10, l'additif quaternaire était le carbone et, comme le montre le tableau IV, l'additif n'améliore pas de manière importante la structure de solidification dans la mesure où on a observé une structure colonnaire au lieu de la structure équiaxe à gros grains de l'exemple 4. De plus, bien que l'on constate un gain appréciable de résistance pour les éprouvettes de l'exemple 10, l'allongement plastique était réduit à une valeur suffisamment faible pour que les éprouvettes soient pratiquement inutilisables.

Si on considère maintenant les résultats de l'exemple 11, il est évident que l'addition de 0,5 pourcent d'azote comme additif quaternaire améliore de

manière importante la structure de solidification dans la mesure où on a observé une structure équiaxe à grains fins. Toutefois, la diminution de l'allongement plastique signifie que l'emploi d'azote était inacceptable à cause de la détérioration des propriétés de traction qu'il entraînait.

Si on considère maintenant les exemples 12 et 13, là à nouveau l'additif quaternaire, qui dans les deux cas était le bore, avait pour résultat une structure de solidification équiaxe à grains fins, améliorant donc la composition du point de vue de sa coulabilité. De plus, l'addition de bore entraînait un gain important de résistance par rapport aux valeurs de résistance trouvées pour les éprouvettes de l'exemple 4, telles qu'on les a indiquées plus haut. De manière aussi très importante, l'allongement plastique des éprouvettes contenant l'additif quaternaire de bore n'avait pas diminué au point de rendre les compositions pratiquement inutilisables. En conséquence, on a trouvé qu'en ajoutant du bore à l'aluminiure de titane contenant l'additif ternaire de chrome, on est capable, non seulement d'améliorer de manière importante la structure de solidification, mais également d'améliorer de manière importante les propriétés de traction et, à la fois, la limite apparente d'élasticité et la résistance à la rupture sans diminuer de manière inacceptable l'allongement plastique. On a découvert que l'on pouvait obtenir des résultats avantageux par addition de concentrations plus élevées de bore lorsque les concentrations en aluminium de l'aluminiure de titane sont inférieures. On a donc trouvé que la composition d'aluminiure de titane gamma contenant des additifs de chrome et de bore présente une coulabilité très nettement supérieure à celle de la composition à base d'aluminiure de titane, particulièrement du point de vue de la structure de solidification ainsi que de meilleures

propriétés de résistance. On a constaté l'amélioration de la forme cristalline de la pièce coulée pour l'alliage de l'exemple 13 aussi bien que pour celui de l'exemple 12. Toutefois l'allongement plastique pour l'alliage de l'exemple 13 n'était pas aussi élevé que pour l'alliage de l'exemple 12.

EXEMPLE 14:

On a préparé une autre composition d'alliage contenant les constituants indiqués dans le tableau V ci-dessous. Le procédé de préparation était essentiellement le même que celui que l'on a décrit dans les exemples 1-3 ci-dessus. Comme dans les premiers exemples, on a mélangé du bore élémentaire à la charge à fondre pour obtenir la concentration en bore de l'alliage contenant du bore.

TABLEAU V

Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Structure de solidification	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
14	Ti-45,5Al-2Cr-1B-2Ta	équiaxe à grains fins	1225 1250 1275 1300	523,6 471,4 482,3 468,5	633,9 599,4 585,7 565,0	1,1 1,2 0,9 0,9

Comme le montre le tableau V, la composition de l'exemple 14 est essentiellement la composition de l'exemple 12 à laquelle on a ajouté 2 pourcent en atomes de tantale.

Là encore, en suivant la description donnée dans les exemples 1-3, on a examiné la structure de solidification après avoir coulé le produit fondu de cette composition. On a trouvé que la structure de solidification était la structure équiaxe à grains fins que l'on avait également observée pour l'éprouvette de l'exemple 12.

En suivant les étapes indiquées pour les exemples 1 à 3, on a préparé des barreaux du matériau coulé, on les a comprimés isostatiquement à chaud et on les a traités thermiquement séparément aux températures indiquées dans le tableau V. On a préparé les barreaux-éprouvettes et on les a soumis aux essais et on présente les résultats des essais dans le tableau V, en ce qui concerne à la fois les propriétés de résistance et l'allongement plastique. Comme le montrent les données du tableau V, on a trouvé qu'il était possible d'obtenir des améliorations importantes, en particulier en ce qui concerne l'allongement plastique, en employant la composition indiquée dans l'exemple 14 du tableau V.

On voit donc que, non seulement le matériau coulé présente la forme équiaxe à grains fins recommandée, mais que la résistance de la composition de l'exemple 14 est nettement supérieure à celle de la composition des exemples 1, 2 et 3 du tableau I. De plus, l'allongement plastique des éprouvettes de l'exemple 14 ne diminue pas au point de devenir inacceptable comme c'était le cas lors de l'addition de carbone dans l'exemple 10 ou comme lorsque l'on employait l'additif d'azote dans l'exemple 11.

Il est évident, d'après ce qui précède, que la forme cristalline d'un alliage contenant du chrome et du tantale est essentiellement colonnaire et que cet alliage

ne présente pas la forme cristalline équiaxe à grains fins recommandée pour les applications de coulée. L'alliage de base contenant les additifs de chrome et de tantale présente une combinaison recommandée de propriétés que l'on peut attribuer à la présence de chrome et de tantale. De plus, à cause de l'incorporation de bore à l'alliage de base, la forme cristalline de l'alliage et sa coulabilité sont extraordinairement améliorées comme on le décrit mieux dans le brevet français 9107578. Mais, en même temps, on n'a pas constaté de diminution importante de l'ensemble particulier de propriétés que communique à l'alliage de TiAl de base, les additifs de chrome et de tantale. D'après l'étude de l'influence de plusieurs additifs comme le carbone et l'azote ci-dessus, il est évident que c'est la combinaison d'additifs qui permet d'obtenir l'ensemble particulier de résultats recommandés. De nombreuses autres combinaisons, parmi lesquelles une contenant de l'azote, par exemple, subissent une diminution importante de propriétés bien qu'elles présentent une forme cristalline intéressante.

EXEMPLE 14A :

On a préparé des éprouvettes de l'alliage coulé comme on l'a décrit dans l'exemple 14 en découpant des disques dans l'éprouvette en l'état brut de coulée.

Le lingot coupé présente un diamètre d'environ 5,08 cm et une épaisseur d'environ 12,7 mm et a la forme approximative d'un palet de hockey. On a placé le lingot à l'intérieur d'un anneau d'acier présentant une épaisseur de paroi d'environ 12,7 mm et présentant une épaisseur verticale correspondant exactement à celle du lingot en forme de palet de hockey. Avant de le mettre à l'intérieur de l'anneau support, on avait homogénéisé le lingot mis sous forme de palet de hockey en le traitant à 1250°C pendant deux heures. On a chauffé l'ensemble du palet de hockey et de l'anneau à une température d'environ 975°C.

On a forgé l'échantillon et l'anneau le contenant chauffés à une épaisseur égale à environ la moitié de l'épaisseur d'origine.

Après refroidissement du lingot forgé, on a usiné un certain nombre de tiges dans le lingot pour leur faire subir un certain nombre de traitements thermiques différents. On a recuit séparément les différentes tiges aux différentes températures indiquées dans le tableau VI ci-dessous. A la suite des différents recuits, on a fait subir aux tiges un vieillissement à 1000°C pendant deux heures. Après le recuit et le vieillissement, on a usiné chacune des tiges sous forme d'un barreau de traction classique et on a mis en oeuvre des essais de traction classiques sur les barreaux résultants. On présente les résultats des essais de traction dans le tableau VI ci-dessous.

TABLEAU VI

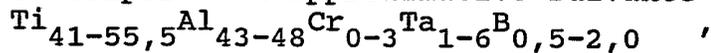
Exemple Numéro	Composition de l'alliage (% en at.)	Température du traitement thermique (°C)	Limite apparente d'élasticité (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Allongement plastique (%)
14A	Ti-45,5Al-2Cr-1B-2Ta	1225	565,0	661,4	1,7
		1250	523,6	654,6	1,7
		1275	-	124,0	0
		1300	592,5	682,1	0,9

On voit, d'après les résultats du tableau VI et en les comparant avec ceux du tableau V, que le traitement thermomécanique appliqué à cette composition d'alliage a remarquablement amélioré les propriétés de l'alliage. Ainsi, en ce qui concerne la limite apparente d'élasticité, on a constaté pour la température de traitement thermique de 1250°C, un gain de limite apparente d'élasticité d'environ 10% et un gain de résistance à la rupture d'environ 9%. Toutefois, le gain réellement important pour cet alliage résultant du traitement thermomécanique était une amélioration de plus de 40% de la ductilité. Les propriétés à la température de traitement thermique de 1225°C sont également améliorées.

On constate donc, d'après les résultats présentés dans le tableau VI, pour l'éprouvette traitée thermiquement à 1225-1250°C, une légère augmentation à la fois de la limite apparente d'élasticité et de la résistance à la rupture mais, de plus, un gain de plus de 40% de ductilité. Un gain de 40% de ductilité pour un alliage présentant les propriétés initiales de l'aluminium de titane est très important et peut, en fait, beaucoup augmenter l'utilité de cet alliage.

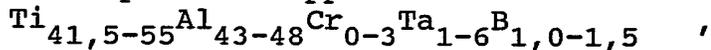
REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :



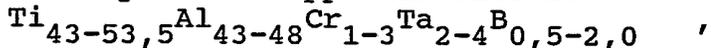
et le travail thermomécanique de la composition coulée.

2. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :



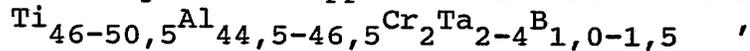
et le travail thermomécanique de la composition coulée.

3. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :



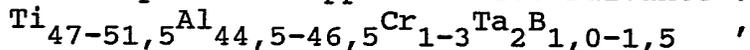
et le travail thermomécanique de la composition coulée.

4. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :



et le travail thermomécanique de la composition coulée.

5. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :



et le travail thermomécanique de la composition coulée.

6. Procédé de formation d'une composition de titane, d'aluminium, de chrome, de tantale et de bore de ductilité supérieure, caractérisé en ce qu'il comprend la coulée de la composition approximative suivante :

$Ti_{48-50,5}Al_{44,5-46,5}Cr_2Ta_2B_{1,0-1,5}$ '
 et le travail thermomécanique de la composition coulée.

7. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{41-55,5}Al_{43-48}Cr_{0-3}Ta_{1-6}B_{0,5-2,0}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

8. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{41,5-55}Al_{43-48}Cr_{0-3}Ta_{1-6}B_{1,0-1,5}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

9. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{43-53,5}Al_{43-48}Cr_{1-3}Ta_{2-4}B_{0,5-2,0}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

10. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{46-50,5}Al_{44,5-46,5}Cr_2Ta_{2-4}B_{1,0-1,5}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

11. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{47-51,5}Al_{44,5-46,5}Cr_{1-3}Ta_2B_{1,0-1,5}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

12. Elément de structure, caractérisé en ce qu'il présente la composition approximative suivante :

$Ti_{48-50,5}Al_{44,5-46,5}Cr_2Ta_2B_{1,0-1,5}$ '
 et en ce qu'il a subi un traitement thermomécanique.

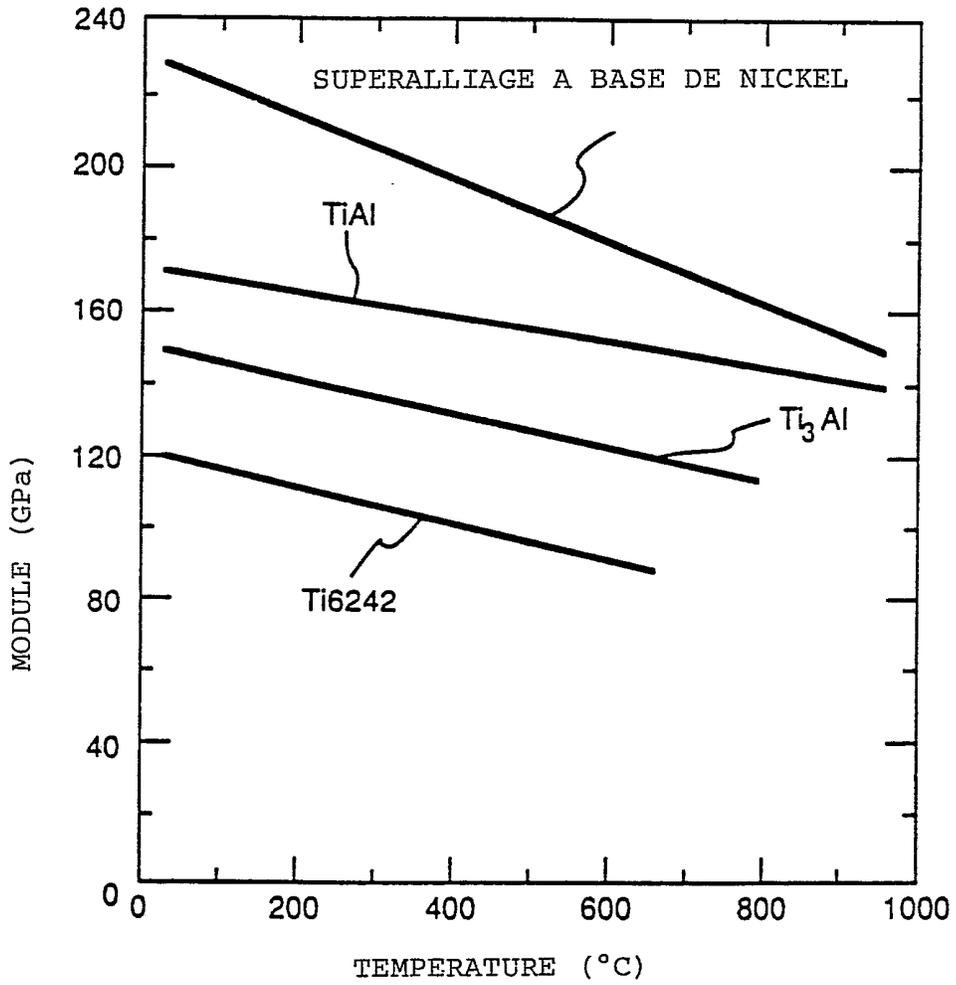


Fig. 1

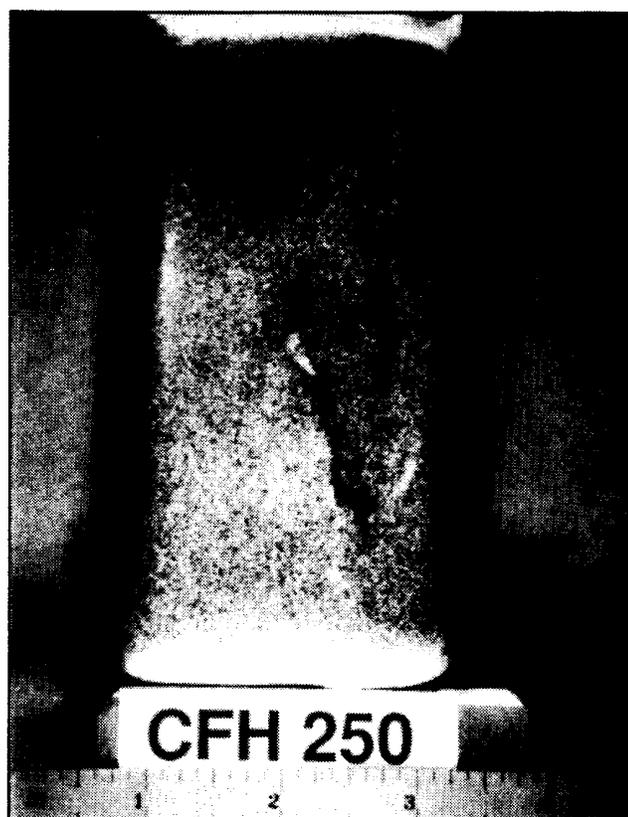
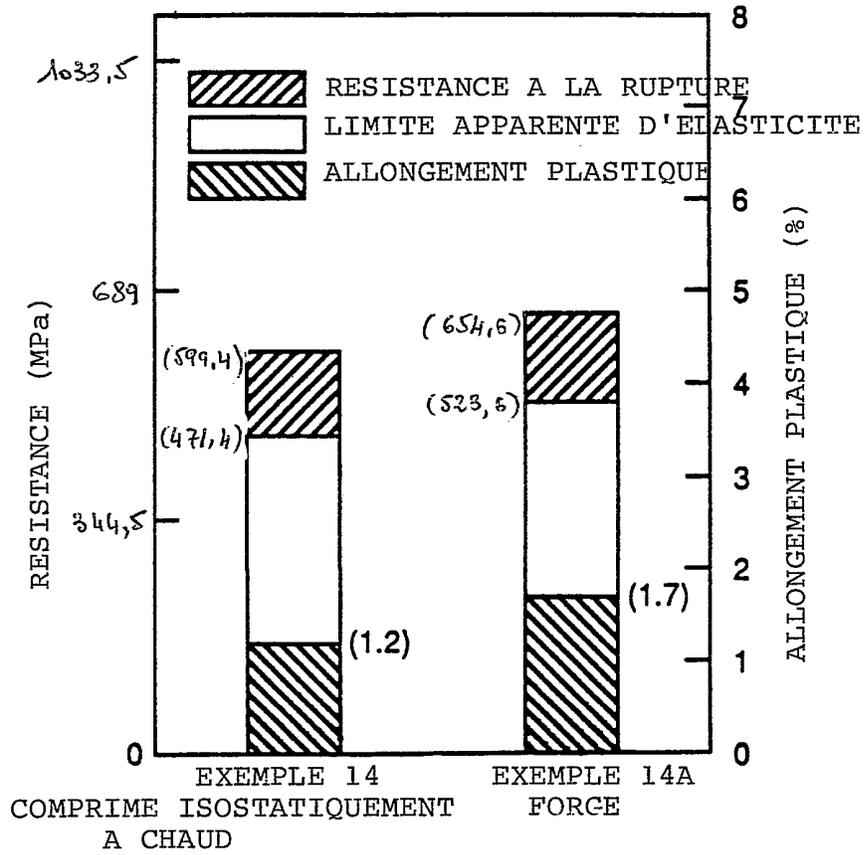


Fig. 2



TRAITEMENT THERMIQUE
1250°C

TRAITEMENT THERMIQUE
1250 C

Fig. 3